

# 高空穴浓度 Mg 掺杂 InGaN 外延材料性能的研究<sup>\*</sup>

刘乃鑫 王怀兵 刘建平 牛南辉 张念国 李 彤 邢艳辉 韩 军 郭 霞 沈光地

(北京工业大学电子信息与控制工程学院,北京市光电子技术实验室,北京 100022)

(2006 年 1 月 1 日收到,2006 年 4 月 5 日收到修改稿)

采用金属有机物化学气相沉积方法生长得到具有不同 Mg 掺杂浓度  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) 外延材料样品. 对样品的电学特性和光学特性进行了系统的研究. 研究发现:在固定 Mg 掺杂浓度下,随 In 组分的提高,样品空穴浓度显著提高,最高达  $2.4 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ . Mg 的活化效率提高了近两个数量级. 通过对 Mg 掺杂  $\text{InGaN}(\text{InGaN}:\text{Mg})$  样品的光致发光 (PL) 谱的分析,解释了  $\text{InGaN}:\text{Mg}$  样品的载流子跃迁机理,并确定了样品中 Mg 受主激活能和深施主能级的位置.

关键词: Mg 掺杂  $\text{InGaN}$ , 高空穴浓度, 光致发光, 金属有机物化学气相沉积

PACC: 7855, 6855, 7280

## 1. 引 言

氮化镓 ( $\text{GaN}$ ) 宽禁带半导体材料,是制备紫外至可见光范围内光电子器件的理想材料. 但由于 p 型  $\text{GaN}$  ( $\text{p-GaN}$ ) 材料高阻难题,其器件制备一直难以实现,直到上世纪 90 年代末日本日亚公司<sup>[1]</sup>有效解决了 p-GaN 的激活问题, $\text{GaN}$  基器件才真正走向应用阶段,随后几年, $\text{GaN}$  基器件的开发得到迅速发展,如发光二极管 (LED)、激光器 (LD)、探测器等相继问世并逐渐走向市场.

为了制备高质量的  $\text{GaN}$  基材料的器件,高质量的 p 型掺杂一直是关键技术. 现在氮化物生长常用的 p 型掺杂剂就是 Mg,但是由于 Mg 具有很高的受主激活能、Mg 在  $\text{GaN}$  中低溶解度以及高补偿等问题<sup>[2,3]</sup>,使得 Mg 的活化效率很低,一般载流子浓度仅占掺杂浓度的 0.1%—1%,这使得制备高载流子浓度的 Mg 掺杂  $\text{GaN}$  ( $\text{GaN}:\text{Mg}$ ) 材料变得困难. 最近,有报道称 In 的掺入可以有效地提高 p-GaN 材料的载流子浓度,得到高质量的 p 型掺杂材料<sup>[4-7]</sup>. 而高质量 (尤其是具有高载流子浓度) 的 p 型材料在器件制备过程中有广泛的用途,例如利用高载流子浓度的 p 型层做接触层可以大大降低  $\text{GaN}$ /电极界面的电阻,从而降低器件如 LED、LD 等的工作电压、提

高寿命<sup>[8]</sup>;又如利用高载流子浓度的 p 型材料做隧道结,可实现 LED 单芯片多波长显示<sup>[9]</sup>. 因此,我们对不同生长条件,如不同生长温度、不同 In 组分、不同 Mg 掺杂浓度下的  $\text{InGaN}:\text{Mg}$  外延材料的电学性能和光学性能进行了研究. 在研究中我们发现,当  $\text{InGaN}:\text{Mg}$  材料生长温度过高时,由于 In 的解吸附作用,使得 In 的掺入效率降低<sup>[10]</sup>. 另外我们对不同 In 组分以及不同 Mg 掺杂量的  $\text{InGaN}:\text{Mg}$  样品进行室温 Hall 测量,发现随 In 组分的增加,空穴浓度呈上升趋势. 当 In 组分和 Mg:Ga 摩尔比分别为 25% 和  $2.3 \times 10^{-3}$  时, $\text{InGaN}:\text{Mg}$  样品的载流子浓度最高达  $2.4 \times 10^{19}$ ,活化效率比  $\text{GaN}:\text{Mg}$  样品提高了近两个数量级;电阻率达到  $0.66 \Omega\text{cm}$ ,仅为典型  $\text{GaN}:\text{Mg}$  样品电阻率的 1/4. 在 PL 测试过程中发现, $\text{InGaN}:\text{Mg}$  的发光峰位于 2.15eV 附近. 我们认为其载流子跃迁机理和  $\text{GaN}:\text{Mg}$  样品的蓝带的跃迁机理相同,均为深施主能级到 Mg 受主能级的复合. 并通过对  $\text{InGaN}:\text{Mg}$  的禁带宽度和受主激活能的计算确定了深能级杂质在禁带中的位置.

## 2. 实验步骤

所有样品均在美国 Veeco 公司产 D180 型 MOCVD 设备上制备,其中 Ga, In, Mg 和 N 源分别为

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金 (批准号: 60506012), 北京市教委重点项目 (批准号: KZ200510005003), 北京工业大学博士科研启动基金 (批准号: 52002014200403) 资助的课题.

三甲基镓 (TMGa)、三甲基铟 (TMIn)、二茂镁 ( $Cp_2Mg$ ) 和蓝氨。外延过程如下:先在  $c$  面蓝宝石衬底上低温  $550^\circ C$  淀积  $25nm$  GaN 缓冲层,然后升温到  $1080^\circ C$  生长  $2\mu m$  本征 GaN,再降温到  $760\text{--}820^\circ C$  生长  $240nm$  的  $In_xGa_{1-x}N:Mg$  外延材料。通过改变 TMIn 流量将样品 In 组分控制在  $0\text{--}30\%$  这个范围,并通过 X 射线双晶衍射 (XRD) 来确定 In 组分。在生长  $In_xGa_{1-x}N:Mg$  层时, Ga 流量保持不变 (Ga 摩尔流量为  $30\mu mol/min$ , 生长速率为  $0.35\mu/h$ )。样品均在  $750^\circ C$ ,  $N_2$  气氛下退火  $30min$ 。对退火后的样品用 In 电极做欧姆接触并进行合金退火,然后利用范德堡法测量样品的电学性能。光学性能采用英国 Accent 公司产 RPM Sigma 型荧光光谱仪进行室温测量,激发源为  $325nm$  He-Cd 激光器。

### 3. 结果及讨论

图 1 所示为  $In_xGa_{1-x}N:Mg$  样品在不同温度 ( $760\text{--}820^\circ C$ ) 相同 In 摩尔流量时的 X 射线 (002) 衍射峰图。从图中可以清楚地看到两个峰:图中画虚线的位置处为 GaN 峰,另外一个为  $In_xGa_{1-x}N$  峰。根据 GaN 和  $In_xGa_{1-x}N$  峰的峰位差,可以算出  $In_xGa_{1-x}N$  的晶格常数,进而通过晶格常数来推算  $In_xGa_{1-x}N$  的 In 组分。另外从 In 组分随温度的变化关系我们可以看出, In 组分随温度升高而下降,这和 In 的解吸附作用有关<sup>[10]</sup>。根据 Fischer<sup>[11]</sup> 的理论模型计算, In 组分  $10\%\text{--}25\%$  的  $In_xGa_{1-x}N$  样品的临界厚度应该在  $10\text{--}30nm$ ,而我们的  $In_xGa_{1-x}N$  样品厚度为  $240nm$ ,这一数值已远远超过临界厚度,因此测试过程中所有关于 In 组分的数据均为未考虑晶格弛豫影响,即认为晶格完全弛豫。

我们对在固定的 Mg 掺杂浓度的条件下生长不同 In 组分的  $In_xGa_{1-x}N:Mg$  样品进行 Hall 测试,测试结果如图 2 所示。从图可以看出,随 In 组分的增加,空穴浓度显著增加。这是因为随 In 组分的提高, Mg 的受主激活能大大降低,使得 Mg 的活化效率大大提高。而空穴迁移率随 In 组分的提高呈线性下降的趋势。这是由于随 In 组分增加,空穴浓度增加,这就意味着更多的 Mg 杂质得到电离,在这种情况下电离杂质散射成为主要的散射机构。而电离杂质散射几率与电离杂质浓度是呈正比的关系:  $P \propto N \times T^{-3/2}$  ( $P$  为散射概率,  $N$  为电离杂质浓度,  $T$  为温度)。因此,空穴迁移率随 In 组分的提高而线

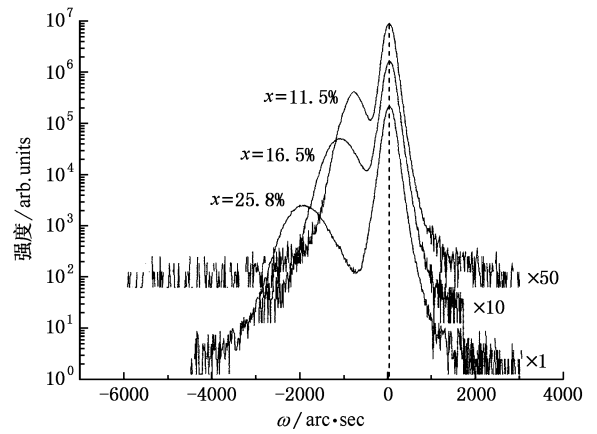


图 1  $In_xGa_{1-x}N:Mg$  的 (002) 衍射峰图

性下降。同时,我们在生长温度为  $820^\circ C$ , In 组分为  $11.5\%$  的  $InGaN:Mg$  样品的 Hall 测试过程中发现反型现象 (样品呈 n 型,载流子浓度为  $10^{16} cm^{-3}$ )。这可能是由于 In 组分很小,在这种情况下 Mg 的受主激活能变化不大,而 Mg 掺杂浓度很高、生长温度很低 (相比典型的 GaN:Mg 生长温度低了近  $200^\circ C$ )<sup>[12,13]</sup>,这会引入 Mg 相关的深受主能级,导致严重的补偿进而导致反型。

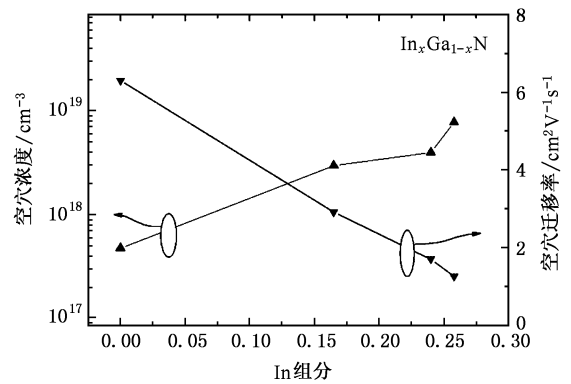


图 2  $InGaN:Mg$  样品空穴浓度和迁移率随 In 组分的变化关系

从图 3 中  $In_{0.25}Ga_{0.75}N:Mg$  和 GaN:Mg 样品的空穴浓度对比来看,在相同的 Mg 掺杂浓度下,空穴浓度相差近两个数量级,这也表明 In 的注入使 Mg 杂质的活化效率提高了近两个数量级。并且  $In_{0.25}Ga_{0.75}N:Mg$  样品的电阻率最低达到  $0.66\Omega cm$ ,仅为 GaN:Mg 样品的典型电阻率的  $1/4$ 。空穴浓度随 Mg 掺杂浓度呈先上升后下降的趋势,空穴浓度的下降是由 Mg 过掺后引入 Mg 相关的深施主补偿造成的。在 Mg:Ga 摩尔比为  $2.8 \times 10^{-3}$ 、In 组分为  $25\%$  时,空穴浓度达到最高,为  $2.4 \times 10^{19} cm^{-3}$ ,这一数值高于

同类文献的报道<sup>[4-7]</sup>.

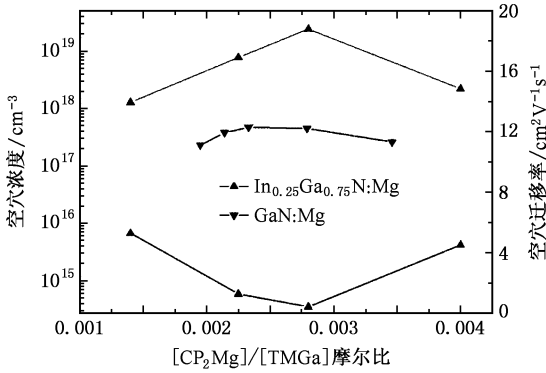


图 3 In<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.75</sub>N:Mg 和 GaN:Mg 样品空穴浓度和迁移率随 Mg:Ga 摩尔比的变化关系

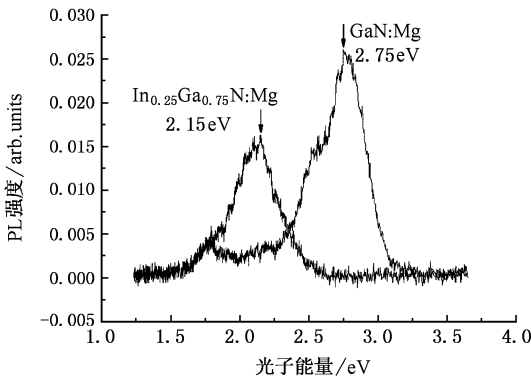
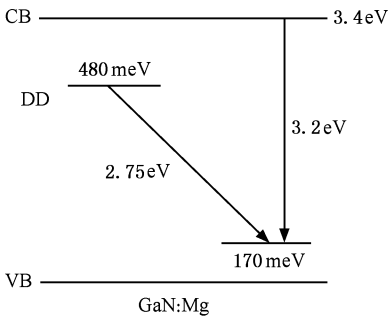


图 4 In<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.75</sub>N:Mg 和 GaN:Mg 样品退火前的室温光致发光图

图 4 为 Mg:Ga 摩尔比为  $2.3 \times 10^{-3}$  时, In<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.75</sub>N:Mg 和 GaN:Mg 样品在退火前的室温 PL 谱. 从 GaN:Mg 的 PL 谱线中, 我们看到发光峰有明显的蓝带发光的特征, 峰值在 2.75eV 附近, 这应该是 Mg 掺杂浓度过高造成的. 但峰位与 Kaufmann 等人<sup>[14]</sup>测得的蓝带峰位 2.8eV 有点偏差, 我们认为偏差是由于 Mg 掺杂浓度不同的缘故. 而 In<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.75</sub>N:Mg



的峰值在 2.15eV 处. 同时, 在两个样品的 PL 谱中均未出现施主受主对跃迁 (Mg 受主能级到导带底的跃迁).

图 5 的能带结构示意图解释了样品的载流子跃迁机理. 由于 Mg 掺杂浓度过高产生了大量的氮空位  $V_N$ , 当氮空位与 Mg 替位原子  $Mg_{Ga}$  结合后形成的  $Mg_{Ga}V_N$  呈施主态, 引入深施主能级 (DD, 位于导带底 0.2—1eV). 我们认为样品的 PL 峰均为深施主能级到 Mg 受主能级 (DD-A) 的载流子复合造成的. Mg 受主激活能可以通过 (1) (2) 式来确定

$$\frac{p(p + n_D)}{N_A - N_D - p} = \frac{N_V}{g} \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right), \quad (1)$$

$$N_V = 2 \frac{(2\pi m_h^* k_B T)^{3/2}}{h^3}, \quad (2)$$

式中,  $p$  为空穴浓度,  $N_A$  为受主浓度,  $N_D$  为深施主浓度,  $k_B$  为玻耳兹曼常数,  $g$  为受主损耗因子,  $h$  为普朗克常数,  $N_V$  为价带底的空穴有效状态密度,  $E_A$  为受主激活能. Kozodoy<sup>[15]</sup>等人通过计算得到在 Mg 掺杂浓度为  $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  时, Mg 的受主激活能  $E_A$  (GaN:Mg) 为 170meV. 对于 In<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.75</sub>N:Mg 材料, 我们假设  $N_D$  不变, InGaN 空穴有效质量(数据来自文献<sup>[16]</sup>)随 In 组分线性变化; 空穴浓度  $p$  通过 Hall 测量得到,  $N_A$  即是受主浓度, 可通过 Mg:Ga 摩尔比估算出<sup>[6]</sup>. 将数据带入公式计算,  $E_A$  (In<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.75</sub>N:Mg) = 90meV. 而 In<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.75</sub>N:Mg 的禁带宽度通过计算为 2.5eV. 通过禁带宽度和受主激活能的确定可计算出深施主能级的位置. 对于 Mg:Ga 摩尔比为  $2.3 \times 10^{-3}$  的 In<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.75</sub>N:Mg 和 GaN:Mg 样品,  $Mg_{Ga}V_N$  深能级分别位于离导带底 260meV 和 480meV 附近.

### 4. 结 论

本文对不同生长条件下的 InGaN:Mg 样品进行

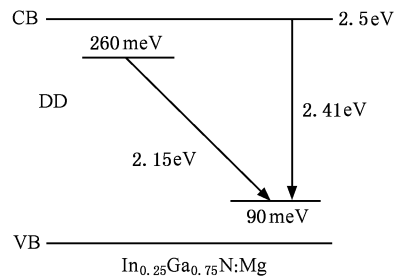


图 5 In<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.75</sub>N:Mg 和 GaN:Mg 样品的能带结构示意图

了研究. 实验结果表明生长温度越高, In 越难掺入, 并且在高温(820°C)样品的 Hall 测量中发现反型现象. 对固定 Mg 掺杂浓度, 不同 In 组分的 InGaN:Mg 样品进行 Hall 测量, 发现随 In 组分提高, 空穴浓度升高. 对 In 组分为 25%, 不同 Mg 掺杂浓度的样品也进行了 Hall 测量, 空穴浓度随 Mg 掺杂浓度先升后降. 当 Mg:Ga 摩尔比为  $2.8 \times 10^{-3}$  时空穴浓度最高达到  $2.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , 与相同 Mg 掺杂浓度 GaN:Mg

样品相比, 空穴浓度提高了近两个数量级, 即 In 的掺杂使 Mg 活化效率提高了两个数量级, 且样品的电阻率也减小到 GaN:Mg 样品典型电阻率的 1/4. 并通过对 GaN:Mg 和 InGaN:Mg 样品 PL 谱的对比分析, 详细解释了 InGaN:Mg 样品的载流子跃迁机理, 并确定了在 InGaN:Mg 样品中 Mg 的受主激活能为 90meV 和深能级  $\text{Mg}_{\text{Ga}} V_{\text{N}}$  的位置在导带底 260meV.

- [ 1 ] Nakamura S, Fasol G 1997 *The blue Laser Diode* ( Berlin Springer )
- [ 2 ] Van de Walle CG, Stamp C, Neugebauer J *et al* 1998 *J. Cryst. Growth* **189/190** 505
- [ 3 ] Kaufmann U, Kunzer M, Obloh H *et al* 1999 *Phys. Rev. B* **59** 5561
- [ 4 ] Yamasaki S, Asami S, Shibata N *et al* 1995 *Appl. Phys. Lett.* **66** 1112
- [ 5 ] Kumakura K, Makimoto T, Kobayashi N 2000 *J. Cryst. Growth* **221** 267
- [ 6 ] Kumakura K, Makimoto T, Kobayashi N 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 3370
- [ 7 ] Lee S N, Sakonga T, Lee W *et al* 2004 *J. Cryst. Growth* **261** 249
- [ 8 ] Kumakura K, Makimoto T, Kobayashi N 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 2588
- [ 9 ] Takeuchi T, Hasnain G, Corzinea S 2002 *Proceedings of SPIE* **4646** 555
- [ 10 ] Bosi M, Fornari R 2004 *J. Cryst. Growth* **265** 434
- [ 11 ] Fischer A, Kühne H, Richter H 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 2712
- [ 12 ] Xu B, Yu Q X, Wu Q H *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 204 ( in Chinese ) [ 徐 波、余庆选、吴气虹等 2004 物理学报 **53** 204 ]
- [ 13 ] Feng Q, Hao Y, Zhang X J *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 626 ( in Chinese ) [ 冯 倩、郝 跃、张晓菊等 2004 物理学报 **53** 626 ]
- [ 14 ] Kaufmann U, Kunzer M, Maier M *et al* 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 1326
- [ 15 ] Kozodoy P, Xing H, DenBaars S P *et al* 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 1832
- [ 16 ] Yeo Y C, Chong T C, Li M F 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 1429

# Investigation of high hole concentration Mg-doped InGaN epilayer<sup>\*</sup>

Liu Nai-Xin Wang Huai-Bing Liu Jian-Ping Niu Nan-Hui Zhang Nian-Guo Li Tong

Xing Yan-Hui Han Jun Guo Xia Shen Guang-Di

( Beijing Optoelectronic Technology Laboratory , School of Electronic Information & Control Engineering , Beijing University of Technology , Beijing 100022 , China )

( Received 1 January 2006 ; revised manuscript received 5 April 2006 )

## Abstract

We investigated the optical and electrical properties of Mg-doped  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) grown by metalorganic chemical vapor deposition with different In and Mg contents. When the Mg doping concentration was fixed, the hole concentration of samples increased remarkably with the elevation of In mole fraction. The highest hole concentration achieved was  $2.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , the doping efficiency increased nearly by two orders. We explained the carrier transition mechanism with the help of the photoluminescence spectra. In addition, we obtained the activation energy of Mg and the band position of deep donor in InGaN:Mg samples.

**Keywords** : InGaN:Mg, high hole concentration, photoluminescence, metalorganic chemical vapor deposition

**PACC** : 7855, 6855, 7280

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 60506012 ), the Key Program of Beijing Municipal Commission of Education ( Grant No. KZ200510005003 ), and the National Science Foundation for Doctoral Scientists of Beijing University of Technology ( Grant No. 52002014200403 ).