

GaN 基发光二极管外延中 p 型 AlGaIn 电子阻挡层的优化生长*

王兵[†] 李志聪 姚然 梁萌 闫发旺 王国宏

(中国科学院半导体研究所 半导体照明研发中心, 北京 100083)

(2010 年 4 月 19 日收到; 2010 年 5 月 10 日收到修改稿)

本文利用金属有机物化学气相沉积(MOCVD)方法系统地研究了 p-AlGaIn 层掺杂机理及优化设计生长. 明确了生长温度、压力及 TMAI 的流量对 AlGaIn 层 Al 组分的影响关系, 并给出了各自不同的机理与作用. 研究发现, Al 组分介于 10%—30% 之间能够很好地将电子限定在量子阱区域并保持高的材料晶体质量. 发展了一种新的生长技术来克服 p-AlGaIn 层掺入效率低下和空穴注入不足的问题. 优化条件下生长的 p 型 AlGaIn 电子阻挡层极大地提升了 InGaIn/GaN 基 LED 的输出光功率.

关键词: 氮化镓基, LED, Al 组分, 电子阻挡层

PACS: 61.72.uj, 68.55.ag, 81.15.Gh, 82.80.Ms

1. 引言

被称为第三代半导体的 GaN 及其系列材料(包括 AlN, AlGaIn, GaN, InGaIn, InN 等), 其禁带宽度从 0.7 eV 变化到 6.2 eV, 覆盖了从红外到紫外波段, 在光电子器件领域有着重要的应用价值. AlGaIn 材料被广泛应用于制备紫外/蓝/绿光发光管^[1]、激光器、场效应晶体管^[2]、紫外探测器^[3]和高温电子器件等^[4-8]. 在衬底表面外延生长过程中, 与 Ga 原子相比, Al 原子表现出许多不同的性质, 因此 AlGaIn 材料生长与 GaN 材料生长有明显不同. 例如, 在 MOCVD 生长过程中 Al 原子和氨气的寄生反应更严重, Al 原子的表面扩散长度很小等等^[9-11]. 在 InGaIn/GaN 基发光二极管(LED)材料结构中, p-AlGaIn 层通常位于量子阱与 p 型 GaN 之间, 其作用是作为电子阻挡层将电子限定在量子阱区域^[12], 以克服在大电流密度注入条件下, 电子溢出量子阱导致发光效率下降等问题. 通常情况下, p-AlGaIn 层的生长存在很多困难, 如材料晶体质量差^[13]、晶格失配^[14]及掺杂物激活率低^[15]等. 本文深入系统地研究了生长温度^[16]、生长压力、三甲基铝(TMAI)的

流量等关键因素对 p-AlGaIn 层 Al 组分和掺杂的影响^[17]. 通过优化设计 AlGaIn 层材料生长, 我们采用降低 TMGa 流量的方法解决了 p-AlGaIn 掺杂效率低空穴注入不足和材料晶体质量劣化问题, 大电流密度注入下 InGaIn/GaN 基 LED 的器件性能有了很大提升.

2. 实验

本实验中 GaN 和 AlGaIn 材料生长是采用德国 Aixtron 公司 Crius 系列的金属有机物化学气相沉积(MOCVD)设备. 衬底为(0001)面的蓝宝石, 高纯氨气(NH₃), TMAI, 三甲基镓(TMGa)及二茂镁(Cp₂Mg)分别为 N 源、Al 源、Ga 源和 Mg 源. 高纯氢气(H₂)和氮气(N₂)作为载气. 生长过程如下: 首先在蓝宝石衬底上生长 20 nm 厚的 GaN 缓冲层, 生长温度为 530 °C. 然后升温至 1030 °C 生长 2 μm 的本征 GaN 外延层, 之后降温到 960 °C 生长 AlGaIn 或 p-AlGaIn 层, 生长厚度为 30—150 nm. 本实验详细研究了生长温度、生长压力和 TMAI 的流量等关键参数对 AlGaIn 层的生长速率、Al 组分及 p 型掺杂效率的影响. 并将优化条件下生长的 p-AlGaIn 层作

* 国家高技术研究发展计划(批准号:2006AA03A114)资助的课题.

[†] E-mail: wangbing@semi.ac.cn

为电子阻挡层插入 LED 外延结构中,与常规生长条件下生长的 LED 外延结构器件性能对比. 芯片采用 mesa 结构,尺寸为 1.14 mm × 1.14 mm.

AlGa_xN 材料的晶体质量采用 X 射线双晶衍射 (DCXRD) 的 ω 扫描摇摆曲线进行表征 (BEDE 公司 X 射线衍射仪 D1 系统). AlGa_xN 层的生长厚度和 Al 组分采用三轴衍射的 $\omega/2\theta$ 扫描,并通过拟合软件 Bede Rads 拟合得到. LED 结构外延材料中元素组分分析采用二次离子质谱分析方法 (SIMS) 获得.

本实验 AlGa_xN 层的生长参数如下:基本生长条件为 960 °C 下 (C003, C004 分别为 900 °C 和 1000 °C),TMGa 的流量为 100 sccm, V/III 比保持不变. 主要通过生长温度、生长压力及 TMAI 的流量来优化 AlGa_xN 的生长. 参数调整如表 1 所示.

表 1 AlGa_xN 材料生长参数

生长调节	生长序列	生长条件(TMAI 流量,时间,压力,温度)	
生长速率	C001	330 Al,200 s,100 torr	
	C002	330 Al,300 s,100 torr	
生长温度	C001	330 Al,200 s,100 torr,960 °C	
	C003	330 Al,200 s,100 torr,900 °C	
	C004	330 Al,200 s,100 torr,1000 °C	
生长压力 1	C001	330 Al,200 s,100 torr	
	C005	330 Al,200 s,200 torr	
	C006	330 Al,200 s,150 torr	
	C007	330 Al,200 s,80 torr	
	生长压力 2	C008	230 Al,200 s,200 torr
		C009	230 Al,200 s,150 torr
		C010	230 Al,200 s,100 torr
TMAI 流量	C001	330 Al,200 s,100 torr	
	C010	230 Al,200 s,100 torr	
	C012	280 Al,200 s,100 torr	

注:1 torr = 1.33322 × 10² Pa.

Al_xGa_{1-x}N 的 Al 组分根据 Vegard-law 由 X 射线测试结果计算拟合得到

$$d_{\text{AlGa}_x\text{N}} = x d_{\text{AlN}} + (1 - x) d_{\text{Ga}_x\text{N}}. \quad (1)$$

3. 结果和讨论

3.1. 生长温度对 Al 组分及生长速率的影响

图 1 为生长温度对 Al 组分及生长速率的影响. 在 TMAI 流量 330 sccm, 生长时间 200 s, 生长压力

100 torr 的条件下,温度从 900 °C 到 1000 °C 变化过程时,生长速率(相同时间测量生长厚度所得)和 Al 组分均随温度的增加而减小. 但是变化率都比较小,并不是主要影响因素. 较高温时,Al 原子被 N 原子俘获的概率较大,低值氧化物极易分解挥发,能减小氧杂质原子的沾污,降低背景浓度^[18]. 但考虑到材料晶体质量和掺杂原子激活效率等因素, p-GaN 材料通常在 1000 °C 左右条件下生长^[19-20]. 同时,在 InGa_xN/GaN 基 LED 结构中,为了降低与量子阱有源区的热失配,与之接触的 p 型 GaN 层或 AlGa_xN 层应当尽量在相对低温下生长^[21]. 兼顾到这两方面因素的影响,我们认为 960 °C 是比较合理的生长温度.

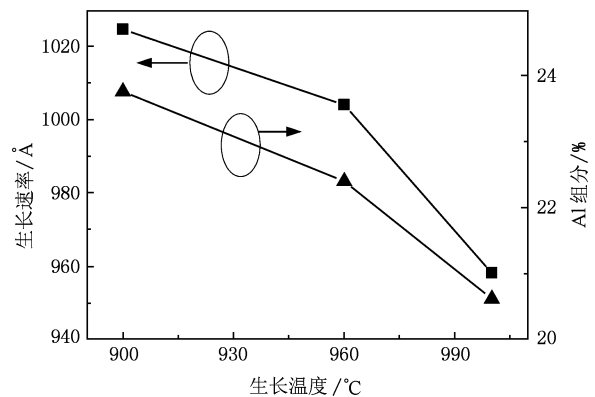


图 1 生长温度对 Al 组分及生长速率的影响

3.2. 生长压力和 TMAI 流量对生长速率的影响

图 2 所示为生长压力和 TMAI 流量对生长速率的影响,在 TMAI 流量分别为 330 sccm 和 230 sccm 的条件下,生长时间 200 s 时,生长速率(材料厚度)随压力减小均线性趋势增加. 生长速率主要是由

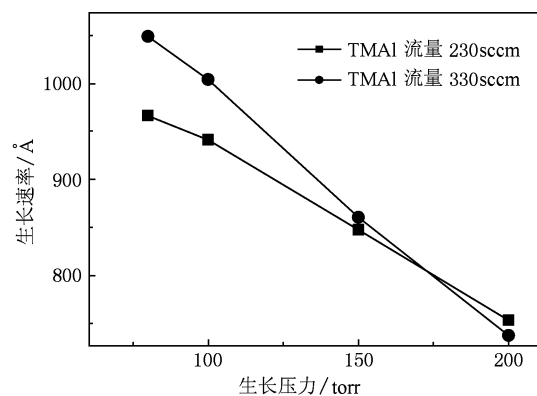


图 2 生长压力对生长厚度(速率)的影响

TMGa 流量控制^[22],所以生长压力通过质量输运方式影响生长速率,随着反应室生长压力降低,AlGaIn 材料的生长速率增加,这与 Mihopoulos 等人^[23]的研究结果一致. 可以发现较大的 TMAI 流量下,线性趋势的波动较大. 但生长压力过低,生长过快,会对材料质量及 Al 掺入均匀性影响较大,要适当考虑.

图 3 所示左侧为 TMAI 流量对生长厚度(速率)的影响,在压力 100 torr,生长时间 200 s 时,生长速率(厚度)随 Al 流量线性增加. 文献报道中高 Al 组分下 Al 原子和 N 原子结合,会阻止 Ga 原子参与材料生长^[24,25],会降低材料的生长速率. 但我们发现,在 Al 组分 10%—30% 范围内 AlGaIn 材料的生长速率随 TMAI 流量并没有下降,反而线性趋势增加. 我们认为在该组分下及生长条件下没有明显的竞争生长出现,TMAI 流量增加了有机源总的摩尔量,生长速率增加.

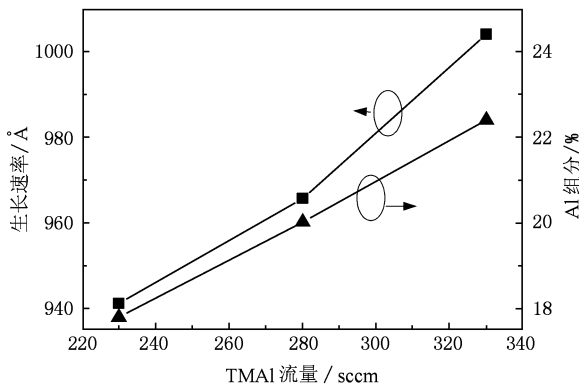


图 3 TMAI 对 Al 组分及生长厚度(速率)的影响

3.3. 生长压力和 TMAI 流量对 Al 组分的影响

如图 3 中右侧所示,在压力 100 torr,生长时间 200 s 条件下,Al 组分随 TMAI 流量线性趋势增加. 这严格遵照了质量输运模式,即相同的融入晶格效率下,Al 组分的融入量随着 TMAI 的流量线性增加.

图 4 为 Al 组分随生长压力变化曲线. 可以看出,生长压力越小,Al 组分越高,材料中的实际 Al 组分远小于气相中 Al 组分^[26]. 这是由于 Al 原子非常活泼,在质量运输过程中,就已经和 N 原子发生了寄生反应,扩散到表面参与材料生长的 Al 原子就减少了很多,导致最后 AlGaIn 材料中的 Al 组分小于气相中的 Al 组分. 因此,低压生长有利于 AlGaIn 的生长,一方面有机源的流速增加,生长速率会增加,另一方面同样利于 Al 的融入生长. 在不影响其

他性质的前提下,通过 TMAI 流量及生长压力的调控能达到预想的 Al 组分.

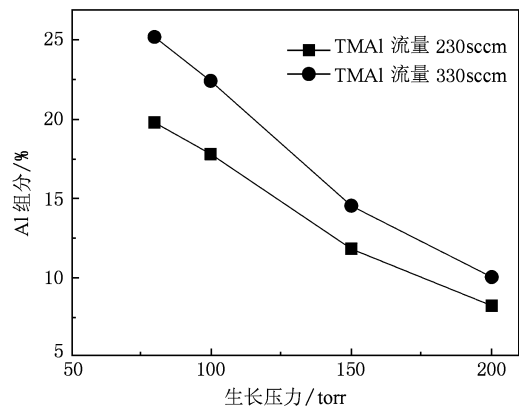


图 4 生长压力对 Al 组分的影响

3.4. AlGaIn 层的 p 型实验

表 2 为 p-AlGaIn 层作为电子阻挡层的 LED 结构外延生长条件,从 C013—C016 分别采用了常规结构、p-AlGaIn 层、高镁流量的 p-AlGaIn 层以及降低 TMGa 流量方式的材料生长结构. 提高镁流量以及降低 TMGa 流量是两种提高 p-AlGaIn 层中空穴浓度的生长方法. 图 5 为利用二次离子质谱(SIMS)测试 LED 结构外延材料中 Mg 元素和 Al 元素的结果,其中图 5(a)为常规生长条件的 LED 结构材料,图 5(b)为插入了 p-AlGaIn 层的结构材料. 图中明确表征了 AlGaIn 层的引入. 从图中可以看出,镁掺杂存在下降(Mg Droop)问题,或称之为延迟现象,即量子阱与 p 型层界面的 Mg 掺入量明显比 p-GaN 层中要低,这影响了空穴浓度及注入效率. 插入 p-AlGaIn 层后,其 p 型掺入效率更加降低,同样无法获得足够的空穴注入. 对比图 5(b),(c)可以看出单纯通过提高 Mg 流量的方式无法提高其 p 型掺入量,因此无法向量子阱有源区提供足够浓度的空穴注入.

表 2 AlGaIn 层作为电子阻挡层的 LED 结构生长

生长调节	序列	生长条件
AlGaIn 层	C013	无 AlGaIn 层的常规结构
的镁掺杂	C014	AlGaIn 层 20% Al 组分, Mg2500 sccm
	C015	AlGaIn 层 20% Al 组分, Mg4000 sccm
	C016	AlGaIn 层 20% Al 组分, Mg4000 sccm, TMGa 流量减半

基于上述分析,我们发展了一种新的生长方式,在不影响器件性能的前提下很好的解决了镁掺

杂效率下降(Mg Droop)的问题. 即降低 p-AlGaIn 层中的 TMGa 流量来生长 p-AlGaIn 材料. 从图 5(d) 结果可以看出 Al 组分未受影响, 但在量子阱及

p-AlGaIn 层的生长界面上形成了 Mg 掺入量的高峰, 从而保证了足够浓度的空穴向量子阱有源区的注入.

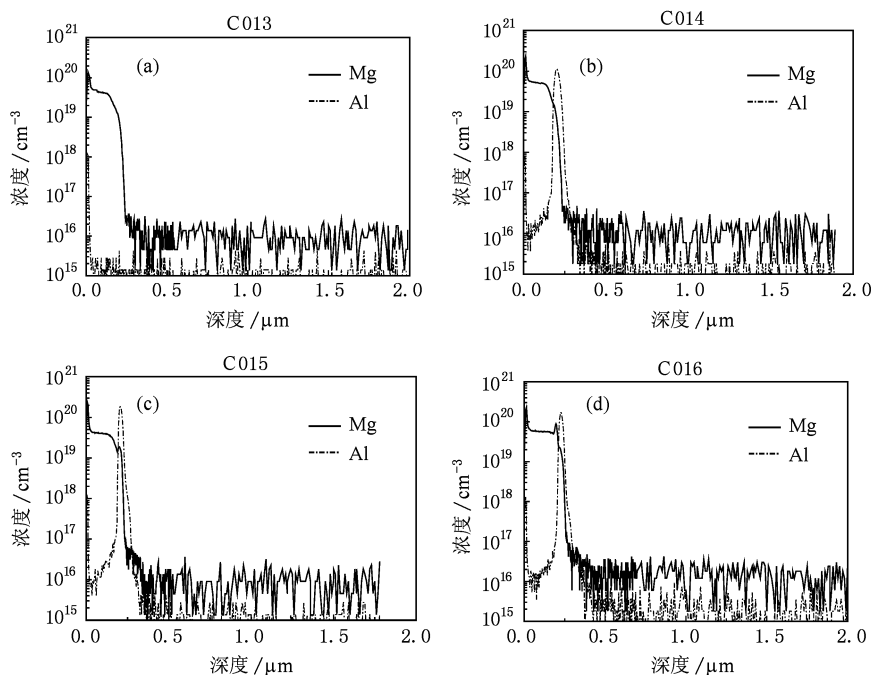


图 5 Mg 元素和 Al 元素二次离子质谱测试结果

3.5. p-AlGaIn 层作为电子阻挡层对 LED 器件性能的提升

将上述 C013—C016 样品进行芯片加工, 封装后进行光功率-电流的饱和曲线测试, 结果如图 6 所示. 比较 C013 与 C014 可以看出 p-AlGaIn 层的引入使得 LED 器件发光效率明显提升. p-AlGaIn 层有效地起到了电子阻挡的作用, 而且器件的工作电压比常规 LED 结构要低, 这与 p-AlGaIn 层的高阻特性似乎不符合. 这是因为 P-AlGaIn 层减小了电子泄漏,

很好地将电子限定在量子阱区域, 增加复合概率来提升器件性能^[17]. 对比 C014 和 C015 的饱和曲线可以发现, 提高镁流量的方式对发光效率增加有限. 而从 C016 中可以看出, 本文采用了经过优化的 p 型 AlGaIn 层能够提供更多的空穴注入. 即通过降低 TMGa 流量的方式, 在量子阱及 p-AlGaIn 层生长界面上形成了 Mg 掺入量的高峰, 解决了空穴注入不足的问题, 提高了 LED 的光功率输出.

4. 结 论

本文研究了利用 MOCVD 在蓝宝石衬底上生长 GaN/InGaIn 基 LED 时 p-AlGaIn 材料生长与掺杂机理. GaN 基 LED 中 p-AlGaIn 层主要起电子阻挡层的作用, 能很好地将电子限定在量子阱区域, 提高了器件性能. 研究发现, 其组分介于 10%—30% 之间最佳, 生长温度、生长压力、TMAl 的流量影响其组分的主要因素. 随着 TMAl 流量的增加, AlGaIn 材料的生长速率增加. 实验还发现, 由于 TMAl 与 NH₃ 之间存在强烈的寄生反应, AlGaIn 材料中的 Al 组分远小于气相中的 Al 组分. 通过调控 TMAl 流量及生

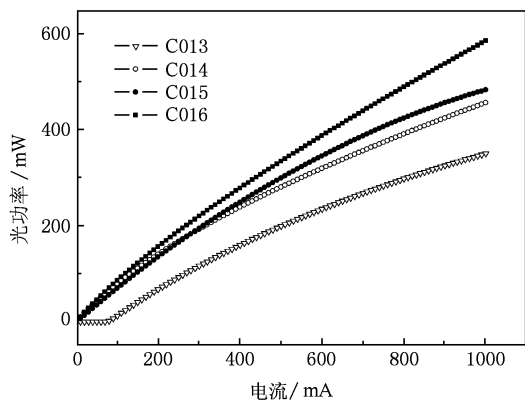


图 6 LED 结构封装后随电流注入增加的饱和测试

长压力能够很好达到设计的 Al 组分. p 型 AlGaIn 层的 Mg 掺入效率很低, 存在镁掺杂效率下降 (Mg Droop) 问题, 我们通过降低 Ga 流量的方法很

好地解决了该问题. 优化条件下生长的 p 型 AlGaIn 插入 LED 结构材料中很大地提升了器件的输出光功率.

- [1] Pimputkar S, Speck J S, DenBaars S P, Nakamura S 2009 *Nature Photonics* **3** 180
- [2] Chen H, Ding G J, Guo L W, Jia H Q, Liu J, Liu X Y, Lv L, Tan C L, Xing Z G, Zhou JM, Zhou Z T 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6013 (in Chinese) [陈弘、丁国建、郭丽伟、贾海强、刘建、刘新宇、吕力、谭长林、邢志刚、周均铭、周忠堂 2007 物理学报 **56** 6013]
- [3] Zhao D G, Zhou M, Zuo S H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5513 (in Chinese) [赵德刚、周梅、左淑华 2007 物理学报 **56** 5513]
- [4] Xavier Breniere, Main Manissadjian, Michel Vuillemet 2005 *SPIE* **5783** 21
- [5] Cauquil J M, Martin J Y, Brains P, Benschop T 2003 *SPIE* **4820** 52
- [6] Hiroyuku Kiyota, Minom Kobayashi, Hiroshi Aka 1997 *SPIE* **2268** 150
- [7] Duan H T, Hao Y, Xu Z H, Zhang J C, Zhang Z F, Zhu Q W 2009 *Chin. Phys. B* **18** 5457
- [8] Chen J F, Hao Y 2009 *Chin. Phys. B* **18** 5451
- [9] Makino O, Nakamura K, Tachibana A, Tokunaga H, Akutsu N, Matsumoto K 2000 *Applied Surface Science* **159** 374
- [10] Shih C F, Chen N C, Lin S Y, Liu K S 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 211103
- [11] Bremser M D, Perry W G, Zheleva T 1996 *J. Nitride Semicond Res.* **1** 8
- [12] Liu N X, Wang H B, Liu J P, Niu N H, Han J, Shen G D 2006 *Acta. Phys. Sin.* **55** 1424 (in Chinese) [刘乃鑫、王怀兵、刘建平、牛南辉、韩军、沈光地 2006 物理学报 **55** 1424]
- [13] Gao Z Y, Gu W P, Hao Y, Li P X, Zhang J C 2009 *Chin. Phys. B* **18** 4970
- [14] Chen G F, Jiang D S, Liu Z S, Wang H, Wang Y T, Wu Y X, Yang H, Zhang S M, Zhao D G, Zhu J 2009 *Chin. Phys. B* **18** 4413
- [15] Feng Q, Hao Y, Wang F X, 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3587 (in Chinese) [冯倩、郝跃、王峰祥 2004 物理学报 **53** 3587]
- [16] Schubert E F 2003 *Light-Emitting Diodes* (Cambridge: Cambridge University Press)
- [17] Han S H, Lee D Y, Lee S J, Cho C Y, Kwon M K, Lee S P, Noh D Y, Kim D J, Kim Y C, Park S J 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 231123
- [18] Liu B, Yuan F P, Yin J Y, Liu Y B, Feng Z, Feng Z H 2008 *Micro Nano Elec. Tech.* **45** 639
- [19] Kozaodoy P, Xing H, Denbaars S P, Mishra U K, Saxler A, Perrin R, Elhamri S, Mitchel W C 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 1832
- [20] Lachab M, Youn D H, Fareed R S Q, Wang T, Sakai S 2000 *Solid-State Electron* **44** 1669
- [21] Xing Y H, Han J, Deng J, Li J J, Xu C, Shen G D 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1233 (in Chinese) [邢艳辉、韩军、邓军、李建军、徐晨、沈光地 2010 物理学报 **59** 1233]
- [22] Liu B, Zhang R, Xie Z L, Zhen Y D, Gong H M 2007 *Laser & Infrared* **37** 964
- [23] Mihopoulos T G, Vijay Gupta, Jensen K F 1998 *J. Cryst Growth* **195** 733
- [24] Briot O, Alexis J P, Gil B 1996 *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **395** 207
- [25] Han J, Figiel J J, Crawford M H 1998 *J. Crystal Growth* **195** 291
- [26] Zhao D G, Yang H, Liang J W, Li X Y, Gong H M 2005 *Laser & Infrared* **35** 873

Optimized growth of p-type AlGa_N electron blocking layer in the GaN-based LED*

Wang Bing[†] Li Zhi-Cong Yao Ran Liang Meng Yan Fa-Wang Wang Guo-Hong

(Lighting R & D Center, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

(Received 19 April 2010; revised manuscript received 10 May 2010)

Abstract

In the High-power InGa_N/GaN-based LED structures, p-AlGa_N layer plays a role as electron blocking layer. In this paper, GaN/InGa_N-based LED have been grown on sapphire by metal organic chemical vapor deposition (MOCVD), and the p-type doping mechanism and structural optimization of AlGa_N layer were studied. The ways to change AlGa_N components have been discussed. We found that the growth temperature, growth pressure and flow TMAI (mole ratio) have strong effect on the Al components through different mechanisms. In the AlGa_N electron blocking layer, the Al composition is between 10%—30% and the electron could be well limited to the quantum well region, maintaining a high quality crystal material. The p-type doping efficiency of AlGa_N layer is low, and there is a magnesium droop problem due to lack of hole injection. A new growth method is suggested to solve the problem. Grown under optimal conditions, the p-type AlGa_N inserted in a LED structure greatly improves the output optical power of LED device.

Keywords: GaN-based, LED, Al composition, electron blocking layer

PACS: 61.72.uj, 68.55.ag, 81.15.Gh, 82.80.Ms

* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of china (Grant No. :2006AA03A114).

[†] E-mail: wangbing@semi.ac.cn