

# p 型 GaN 低温粗化提高发光二极管特性<sup>\*</sup>

邢艳辉<sup>†</sup> 韩 军 邓 军 李建军 徐 晨 沈光地

(北京工业大学电子信息与控制工程学院, 北京 100124)

(2009 年 4 月 14 日收到; 2009 年 6 月 11 日收到修改稿)

利用金属有机物化学气相沉积技术在蓝宝石衬底上低温生长 GaN: Mg 薄膜, 对不同源流量的 GaN: Mg 材料特性进行优化研究. 研究表明二茂镁 ( $\text{Cp}_2\text{Mg}$ ) 和三甲基镓 ( $\text{TMGa}$ ) 物质的量比 ( $[\text{Cp}_2\text{Mg}]/[\text{TMGa}]$ ) 在  $1.4 \times 10^{-3} - 2.5 \times 10^{-3}$  范围内, 随  $[\text{Cp}_2\text{Mg}]/[\text{TMGa}]$  增加, 晶体质量提高, 空穴浓度线性增加. 当  $[\text{Cp}_2\text{Mg}]/[\text{TMGa}]$  为  $2.5 \times 10^{-3}$  时获得空穴浓度与在较高温度生长获得的空穴浓度相当, 且薄膜表面较粗糙. 采用  $[\text{Cp}_2\text{Mg}]/[\text{TMGa}]$  为  $2.5 \times 10^{-3}$  的 p 型 GaN 层制备的发光二极管, 在注入电流为 20 mA 时, 输出光强提高了 17.2%.

**关键词:** 氮化镓, 金属有机物化学气相沉积, 原子力显微镜, X 射线双晶衍射

**PACC:** 7155N, 6855, 6116N

## 1. 引 言

目前采用 GaN 材料制备的发光二极管 (LED) 已经商业化生产, 但是对 GaN 材料和 LED 的研究仍在一直进行, 研究重点是提高 GaN 材料质量和 LED 的量子效率以改进器件性能. LED 的亮度取决于有源区的内量子效率和光提取效率. 对于受光提取影响的外量子效率, 常规 LED 仅为百分之几<sup>[1]</sup>, 主要原因是 GaN 折射率很高, 约为 2.5, 空气折射率为 1, 根据光折射定律, 临界角约为  $23.5^\circ$ , 这使得有源区发出的光中大部分不能出射到空气中, 而是要经历多次内反射, 直到被 LED 吸收, 这也加重了器件的散热问题, 进而影响器件的内量子效率. 因此, 提高光提取效率主要考虑的是使入射角大于临界角的光线能够重新回到临界角内并产生出射. 为了提高光的提取效率, 有学者研究微结构<sup>[2]</sup>或采用图形衬底技术粗化 GaN/蓝宝石界面增加光子的出射<sup>[3]</sup>. 纳米尺度的表面粗化也可以提高出光效率<sup>[4,5]</sup>, 纳米粗化的材料也具有更高的散射率和二次谐波效率<sup>[6]</sup>. 在低温条件下生长的 p-GaN, 由于 Ga 原子没有足够的能量迁移到适当位置而形成平滑表面<sup>[7]</sup>, 因此能够提高表面粗糙度. 由于考虑材

料质量和掺杂物激活率, p-GaN: Mg 材料通常在  $1000^\circ\text{C}$  左右的条件下生长<sup>[8,9]</sup>. LED 器件 InGaN/GaN 量子阱有源区是在  $700-800^\circ\text{C}$  条件下生长, p-GaN 层高温生长过程有可能引起相对低温生长的 InGaN/GaN 量子阱有源区 In 在阱层或垒层扩散的情况出现, 导致 In 再分布或形成富 In 区, 影响量子阱内量子效率<sup>[10]</sup>. Liu 等<sup>[11]</sup>研究了降低生长温度在  $800^\circ\text{C}$  可以获得粗糙的 p-GaN 表面, 在 20 mA 下降低了 LED 器件工作电压, 提高了输出功率, 但是发现在  $800^\circ\text{C}$  条件下生长 p-GaN 层的 LED 存在漏电流大、寿命短的缺点. 我们报道了 p 型 GaN 生长温度的优化研究结果<sup>[12]</sup>, 本文进一步对 p-GaN 源流量进行优化研究, 生长温度采用  $920^\circ\text{C}$ , 在此基础上对制备的 LED 器件进行性能测试.

## 2. 实 验

所有样品均在美国 Veeco 公司生产的 D180 型金属有机物化学气相沉积 (MOCVD) 设备上制备, 三甲基镓 ( $\text{TMGa}$ )、二茂镁 ( $\text{Cp}_2\text{Mg}$ ) 和蓝氨分别用作 Ga, Mg 和 N 源, 外延沉积在  $\Phi 50\text{ mm}$  的蓝宝石 c 面 (0001) 衬底上. 在高温除去样品中杂质后降温到  $530^\circ\text{C}$  左右生长厚度约为 30 nm 的 GaN 缓冲层, 然

<sup>\*</sup> 国家高技术研究发展计划 (批准号: 2008AA03Z402)、北京市自然科学基金 (批准号: 4092007, 4102003)、北京市教育委员会科技发展计划 (批准号: KM200810005002) 和北京工业大学博士科研启动基金 (批准号: X0002013200901) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: xingyanhui@bjut.edu.cn

后升温到1030 ℃生长厚度为2 μm的本征 GaN,再降温到920 ℃生长厚度为1 μm的p型 GaN:Mg. 在控制V族源和Ⅲ族源物质的量比(V/Ⅲ)为3060条件下,生长样品A,B和C,它们的CP<sub>2</sub>Mg和TMGa物质的量比([CP<sub>2</sub>Mg]/[TMGa])分别为1.4 × 10<sup>-3</sup>,2.2 × 10<sup>-3</sup>和2.5 × 10<sup>-3</sup>. 生长之后N<sub>2</sub>气氛下在750 ℃热退火30 min. 样品的光学特性通过英国Bede公司的QC200型X双晶射线衍射(DCXR D)仪测得,每个样品的电学特性是利用范德堡法在室温做Hall测量. 采用Veeco公司生产的Nanoscope IIIa型原子力显微镜(AFM)来观察样品表面形貌. 为了进一步说明问题,又分别生长LED01和LED02样品,LED样品除了p型GaN层生长条件不同外,其他各层生长条件均相同.LED01的p-GaN层采用常规生长条件,LED02的p-GaN层采用优化后样品C的条件. 在LED表面制成In接触后做电致发光(EL)测试,并对制备的LED器件采用远方PMS-50光谱分析仪进行随注入电流变化的性能测试.

3. 实验结果及讨论

实验利用DCXR D分别对样品进行对称衍射(002)面和非对称衍射(102)面回摆曲线测试. 通过回摆曲线的半高宽展宽可以获得样品中的螺旋位错和刃型位错信息<sup>[13]</sup>. 图1是样品(002)和(102)面的峰值半高宽(FWHM)随[CP<sub>2</sub>Mg]/[TMGa]的变化关系. 从图1可以看出,[CP<sub>2</sub>Mg]/[TMGa]在1.4 × 10<sup>-3</sup>—2.5 × 10<sup>-3</sup>范围内,随着[CP<sub>2</sub>Mg]/[TMGa]增加,样品的(002)和(102)面的FWHM明显地减小,当[CP<sub>2</sub>Mg]/[TMGa]为2.5 × 10<sup>-3</sup>时,(002)和(102)面的FWHM最小,分别为242",300". 由此表明,在低温(920 ℃)高的V/Ⅲ(为3060)条件下,采用2.5 × 10<sup>-3</sup>的[CP<sub>2</sub>Mg]/[TMGa],能够获得晶体质量好的p型GaN材料. 图2为样品空穴浓度和迁移率随[CP<sub>2</sub>Mg]/[TMGa]的变化关系. 图中的点均为实验测得数据,直线为线性拟合结果. 从图中看到[CP<sub>2</sub>Mg]/[TMGa]在1.4 × 10<sup>-3</sup>—2.5 × 10<sup>-3</sup>区域,随[CP<sub>2</sub>Mg]/[TMGa]增加,空穴浓度呈线性增加,迁移率呈线性降低,在[CP<sub>2</sub>Mg]/[TMGa]为2.5 × 10<sup>-3</sup>时获得最高的空穴浓度为4.65 × 10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup>. 该空穴浓度和p型GaN在较高温度生长获得的浓度相当,因此LED的p型GaN层可以采用该生长条件制备.

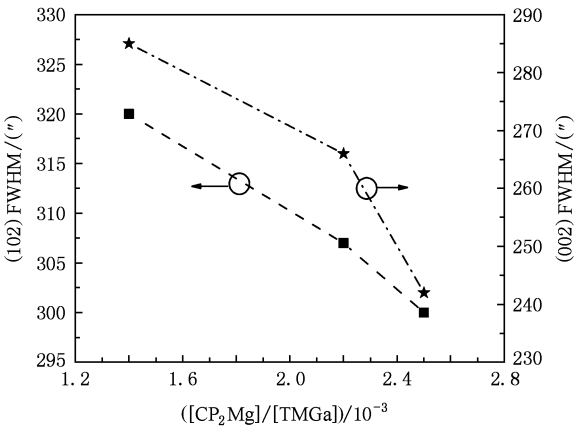


图1 样品(002)和(102)面DCXR D的FWHM随[CP<sub>2</sub>Mg]/[TMGa]物质的量比的变化关系

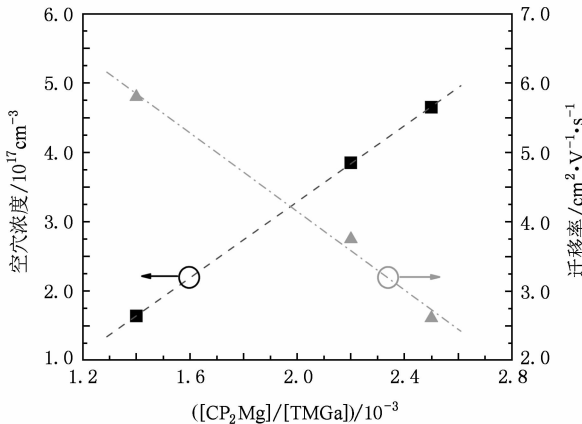


图2 p-GaN的空穴浓度和迁移率随[CP<sub>2</sub>Mg]/[TMGa]物质的量比的变化关系

图3显示了AFM扫描的样品表面形貌,在图中均看到样品表面台阶流生长模式,在图3(a)和(b)中可以看到很多pit(坑),pit与螺旋位错和混合位错交叉有关,这与前面DCXR D结果所反映的位错信息是一致的. 当[CP<sub>2</sub>Mg]/[TMGa]增加到2.5 × 10<sup>-3</sup>时,样品表面的pit明显减少,其深度也变得浅一些. 实验分别估计了AFM测试样品的表面均方根粗糙度(RMS),结果表明随[CP<sub>2</sub>Mg]/[TMGa]增加,RMS也增加了,它们分别为0.35,0.47和0.72 nm. 因此将低温粗化p型GaN层生长条件利用在LED制备上,其出光表面粗糙度的增加将能够提高LED外量子效率.

图4是LED样品的EL谱. 图中显示LED发光波长为476 nm. 图5是LED器件的输出光强随注入电流的变化关系. 在20 mA注入电流时,LED01的

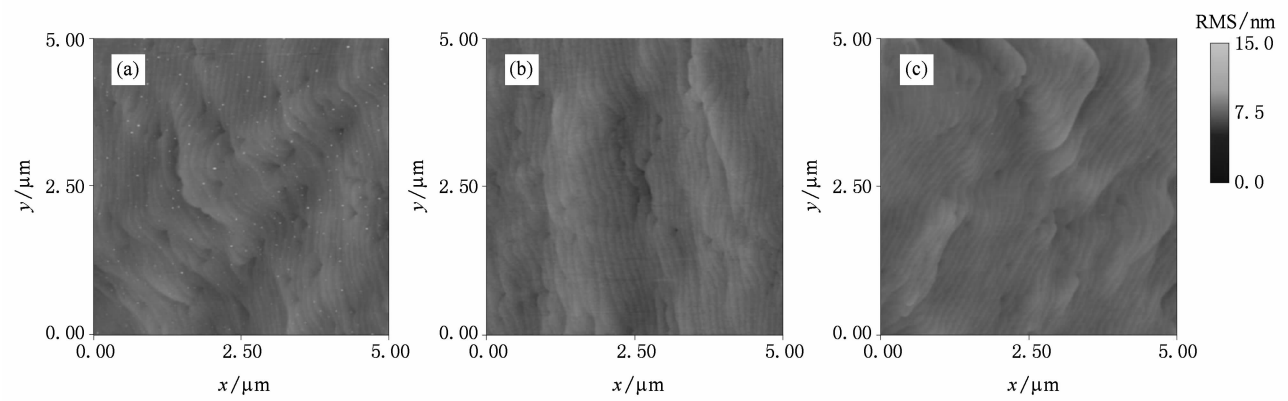


图3 5 μm×5 μm 样品的 AFM 表面形貌 (a)样品 A, (b)样品 B, (c)样品 C

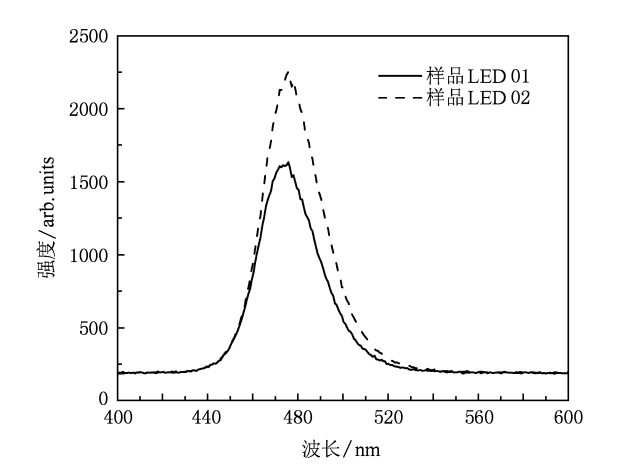


图4 LED 的 EL 谱

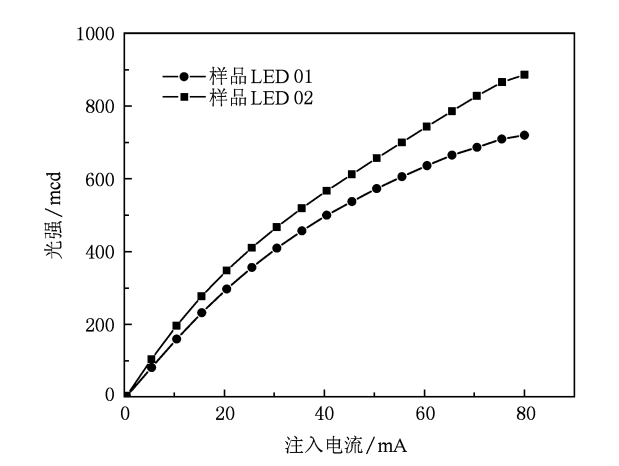


图5 LED 的光输出强度随注入电流的变化

芯片正向电压为 3.5 7V,LED02 的芯片正向电压为

3.48 V,二者相比 LED 02 的芯片正向电压略有降低.从图 5 中看到 LED 02 的输出光强比 LED 01 的输出光强高,LED 01 和 LED 02 的光强分别为 348, 297 mcd,LED 02 输出光强比 LED01 提高 17.2%,而且随注入电流的增加而二者输出光强差别更明显.LED 02 的光强提高主要是由于 p 型层高的空穴浓度和粗糙的表面.高空穴浓度有利于电流扩展,表面粗糙增加了 LED 出光面的总面积,导致光子有更多的机会从器件粗糙表面发射,而且由于表面的粗糙也能够部分降低内反射,因此提高了 LED 的光强度.

4. 结 论

利用 MOCVD 技术在蓝宝石衬底上920 ℃生长了 GaN: Mg 薄膜,对 [CP<sub>2</sub>Mg]/[TMGa] 在 1.4 × 10<sup>-3</sup>—2.5 × 10<sup>-3</sup> 范围的外延薄膜进行了优化研究.空穴浓度随 [CP<sub>2</sub>Mg]/[TMGa] 增大呈线性增加,DCXRD 测试结果表明在 [CP<sub>2</sub>Mg]/[TMGa] 为 2.5 × 10<sup>-3</sup> 时,(002) 和 (102) 面的 FWHM 均最小,分别为 242″,300″,且通过 AFM 观察到该条件下制备的 p-GaN,pit 数量明显减少,RMS 最大.材料结晶质量提高、电学性能改善以及增大表面粗糙度都有利于 LED 量子效率提高.LED 实验结果表明采用优化后 p-GaN 层 [CP<sub>2</sub>Mg]/[TMGa] 为 2.5 × 10<sup>-3</sup> 制备的 LED 器件,和常规 LED 器件相比,在注入电流为 20 mA 时,输出光强提高了 17.2%.

- [1] Schmid W, Eberhard F, Schauler M, Grabherr M, King R, Miller M, Deichsel E, Stareev G, Martin U, Jaeger R, Joos J, Michalzik R, Ebeling K J 1999 *SPIE* **3621** 198
- [2] Li Y, Zheng R S, Feng Y C, Liu S H, Niu H B 2006 *Chin. Phys.* **15** 0702
- [3] Jiang Y, Luo Y, Wang L, Li H T, Xi G Y, Zhao W, Han Y J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3468 (in Chinese) [江 洋、罗 毅、汪 莱、李洪涛、席光义、赵 维、韩彦军 2009 物理学报 **58** 3468]
- [4] Huang H W, Chu J T, Kao C C, Hseuh T H, Lu T C, Kuo H C, Wang S C, Yu C C 2005 *Nanotechnology* **16** 1844
- [5] Huang H W, Kao C C, Chu J T, Wang W C, Lu T C, Kuo H C, Wang S C, Yu C C, Kuo S Y 2007 *Mater. Sci. Eng. B* **136** 182
- [6] Pal S, Ingale A, Dixit V K, Sharma T K, Porwal S, Tiwari P, Nath A K 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 044311
- [7] Huang H H, Kao C C, Chu J T, Liang W D, Kuo H C, Yu C C 2006 *Mater. Chem. Phys.* **99** 414
- [8] 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
- [9] Lachab M, Youn D H, Fareed R S Q, Wang T, Sakai S 2000 *Solid-State Electron.* **44** 1669
- [10] Lin Y S, Ma K J, Yang C C, Weirich T E 2002 *J. Cryst. Growth.* **242** 35
- [11] Liu C H, Chuang R W, Chang S J, Su Y K, Wu L W, Lin C C 2004 *Mate. Sci. Engi. B* **112** 10
- [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] Heying B, Wu X H, Keller S, Li Y, Kapolnek D, Keller B P, DenBaars S P, Speck J S 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 643

## Improved properties of light emitting diode by rough p-GaN grown at lower temperature<sup>\*</sup>

Xing Yan-Hui<sup>†</sup> Han Jun Deng Jun Li Jian-Jun Xu Chen Shen Guang-Di

(College of Electronic Information and Control Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

(Received 14 April 2009; revised manuscript received 11 June 2009)

### Abstract

GaN: Mg films have been grown on sapphire at low temperature by metal-organic chemical vapor deposition, the properties of different source flux GaN: Mg materials were studied. When the molar ratio of CP<sub>2</sub>Mg and TMGa is between  $1.4 \times 10^{-3}$  and  $2.5 \times 10^{-3}$ , the quality of crystal was improved with the increasing molar ration, and the hole concentration was increased linearly. When the molar ratio is  $2.5 \times 10^{-3}$ , the concentration is equal to that of the film grown at higher temperature, and the surface morphology is more coarser. Taking the p-GaN layer with molar ratio of CP<sub>2</sub>Mg and TMGa of  $2.5 \times 10^{-3}$  as the light-emitting diode, when the inject current is 20 mA, the output light power was increased by 17.2%.

**Keywords:** GaN, metal-organic chemical vapor deposition, atomic force microscopy, double crystal X-ray diffraction

**PACC:** 7155N, 6855, 6116N

<sup>\*</sup> Project supported by the High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2008AA03Z402), the Natural Science Foundation of Beijing, China (Grant Nos. 4092007, 4102003), the Science and Technology Development Program of the Education Committee of Beijing, China (Grant No. KM200810005002), and the Scientific Research Starting Foundation for Doctoral Scientists of Beijing University of Technology, China (Grant No. X0002013200901).

<sup>†</sup> E-mail: xingyanhui@bjut.edu.cn