

牺牲 Ni 退火对硅衬底 GaN 基发光二极管 p 型接触影响的研究*

王光绪¹⁾ 陶喜霞¹⁾ 熊传兵¹⁾²⁾ 刘军林¹⁾²⁾ 封飞飞¹⁾ 张萌¹⁾²⁾ 江风益^{1)2)†}

1) (南昌大学教育部发光材料与器件工程研究中心, 南昌 330047)

2) (晶能光电(江西)有限公司, 南昌 330029)

(2010年9月21日收到; 2010年11月10日收到修改稿)

本文通过在硅衬底发光二极管(LED)薄膜 p-GaN 表面蒸发不同厚度的 Ni 覆盖层, 将其在 $N_2: O_2 = 4: 1$ 的气氛中, $400^\circ\text{C} - 750^\circ\text{C}$ 的温度范围内进行退火, 在去掉薄膜表面 Ni 覆盖层之后制备 Pt/p-GaN 欧姆接触层. 实验结果表明: 退火温度和 Ni 覆盖层厚度均对硅衬底 GaN 基 LED 薄膜 p 型欧姆接触有重要影响, Ni 覆盖退火能够显著降低 p 型层中 Mg 受主的激活温度. 经牺牲 Ni 退火后, p 型比接触电阻率随退火温度的升高呈先变小后变大的规律, 随 Ni 覆盖层厚度的增加呈先变小后变大随后又变小的趋势; 经过优化后, 当 Ni 覆盖层厚度为 1.5 nm, 退火温度为 450°C , Pt 与 p-GaN 比接触电阻率在不需要二次退火的情况下达到 $6.1 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$.

关键词: 氮化镓, 发光二极管, 牺牲 Ni 退火, p 型接触

PACS: 85.60.Jb, 73.40.Cg, 73.61.Ey, 81.40.Ef

1. 引言

发光二极管(light emitting diode, LED)被公认为下一代照明光源^[1], 但其走向普通照明仍需进一步降低成本、提高发光效率. 硅衬底 GaN 基 LED 的研制成功^[2-5], 改写了以蓝宝石、碳化硅为衬底的 GaN 基 LED 的历史, 大大降低了 LED 的制造成本. 要提高 LED 的发光效率, 除了提高内量子效率^[6]和抽取效率^[7]外, 还要在电流不变的情况下降低 LED 的工作电压^[5,8], 即要提高金属电极与 LED 薄膜之间的欧姆接触性能^[9]. 由于 p-GaN 中存在 Mg 受主难激活的问题, 低空穴浓度成为制约 p 型欧姆接触的瓶颈^[10]. 文献中多数采用在 N_2 氛围中 700°C 左右退火^[11] 或者在有氧气存在的氛围中 500°C 左右退火^[12] 两种方法激活 Mg 受主. 2001 年, Waki 等人^[13] 第一次提出了“外延层表面牺牲 Ni 激活 p-GaN 中 Mg 受主”的方法, 获得了空穴浓度高达 $7 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 的结果. 其“牺牲 Ni 的方法”过程如下: 1) 在蓝宝石衬底 p-GaN 表面蒸发

Ni 覆盖层; 2) 将其在 N_2 气氛中、 $200^\circ\text{C} - 800^\circ\text{C}$ 的温度范围内退火 10 min; 3) 去掉薄膜表面 Ni 覆盖层; 4) 制备 Ni/p-GaN 欧姆接触层; 5) 在 N_2 气氛中、 550°C 的温度下进行第二次退火. 这种采用牺牲金属退火激活 Mg 受主的方法, 具有激活温度较低且易与其他工艺易集成的特点. 之后, 众多研究小组采用 Ni^[13-15], Co^[16], Pt^[16], Ti^[17], Ti/Au^[18] 等储 H 材料作为牺牲金属对蓝宝石衬底上 p-GaN 进行选择激活, 提高了器件的发光效率和可靠性. 本文系统研究了 Ni 覆盖层厚度及退火温度对硅衬底 GaN 基 LED 薄膜 p 型欧姆接触的影响, 在不需二次退火的情况下获得了高性能的 p 型欧姆接触层.

2. 实验

本文采用的样品为本实验室自行研制的硅衬底 GaN 基 LED 外延片, 外延结构如图 1(a) 所示^[2]. 为避免外延结构不同对实验结果的影响, 本文选用同一炉次的六个外延片, 分别标记 A, B, C,

* 教育部长江学者与创新团队发展计划(批准号: IRT0730)和国家自然科学基金(批准号: 51072076, 61040060)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: jiangfy@ncu.edu.cn

D, E, F. 将样品清洗、吹干, 随继采用电子束蒸发的方式, 在 B, C, D, E, F 五样品表面依次蒸发 0.5 nm, 1.5 nm, 5.0 nm, 15 nm, 45 nm 厚的 Ni, A 样品表面不蒸发. 随后将每个样品各自平均分成五小份并进行标号: A_1, A_2, \dots . 再将所有样品根据标号分为五组, 分别在 400 °C, 450 °C, 550 °C, 650 °C, 750 °C 退火, 退火氛围为 $N_2:O_2 = 4:1$, 退火时间为 20 min, 退火及标号分组的具体情况详见表 1. 退火后, 将所有样品在王水中煮 20 min, 去除样品表面的镍及镍氧化物. 随后采用电子束蒸发的方式, 在所有样品表面蒸发 80 nm 的 Pt, 圆形传输线模型 (CTLM) 光刻后, 测试各样品的 $I-V$ 曲线并计算方块电阻 (R_{sh}) 及比接触电阻率 (ρ_c). CTLM 光刻图形如图 1(b) 所示, 圆环间隔由大到小依次为 35 μm , 30 μm , 25 μm , 20 μm , 15 μm , 10 μm , 5 μm , 2.5 μm . 图 2 为计算 C_2 样品 R_{sh} 及 ρ_c 所需要测试的 $I-V$ 曲线, 圆环间隔为 10—35 μm , 考虑光刻的误差, 本文未测试间隔为 5 μm 和 2.5 μm 的圆环.

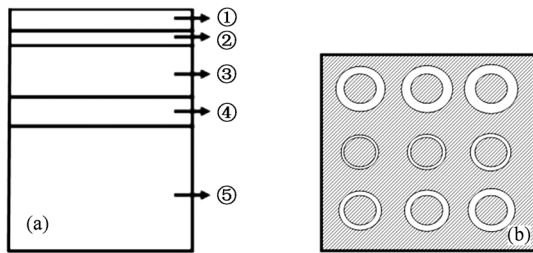


图 1 (a) Si 衬底 GaN LED 薄膜剖面示意图 (① p-GaN; ② 量子阱; ③ n-GaN; ④ 缓冲层; ⑤ Si(111) 衬底); (b) CTLM 光刻图形

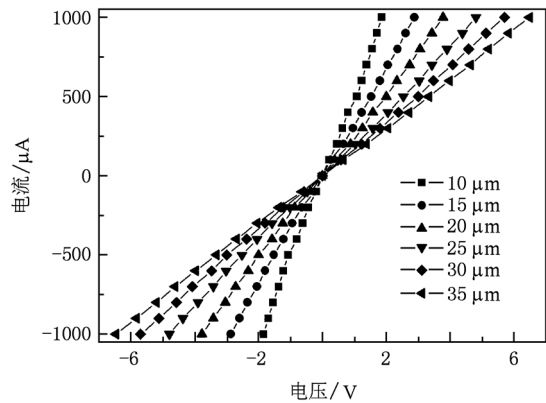


图 2 C_2 样品的 $I-V$ 曲线, 圆环间距为 10—35 μm

3. 结果与讨论

表 1 列出了各样品的 Ni 覆盖层厚度 (D)、退火温度 (T)、p 型材料的方块电阻 (R_{sh}) 以及 Pt/p-GaN 比接触电阻率 (ρ_c). 由表中可以看出, C_2 样品的 ρ_c ($=6.1 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$) 最小, 同时 R_{sh} ($=9.0 \times 10^4 \Omega$) 最小, ρ_c 接近同类接触中文献报道的最好结果^[19–22]. 经过退火后, p 型层 R_{sh} 的数量级在 10^5 左右, 与文献所报导的结果一致^[23]. 本实验中没有测出样品 A_1, E_1, F_1 的 R_{sh} 及 ρ_c 数据, 原因归结为在较低的退火温度时这些样品的 Mg 受主激活程度不够, R_{sh} 过大, 电流难以扩展. 本实验所有样品的 p-GaN 厚度仅为 100 nm 左右, $I-V$ 测试时较大电流沿 p 型材料的横向较难以扩展, 这也是引起退火后 p 型材料方块电阻数量级仍较大的主要原因.

表 1 样品退火分组情况及 CTLM 测试结果

编号	D/nm	$T/^\circ\text{C}$	$R_{sh}/(\Omega/\square)$	$\rho_c/\Omega \cdot \text{cm}^2$	编号	D/nm	$T/^\circ\text{C}$	$R_{sh}/(\Omega/\square)$	$\rho_c/\Omega \cdot \text{cm}^2$
A_1	0	400	—	—	D_2	5	450	9.6×10^4	3.3×10^{-3}
A_2	0	450	1.0×10^6	2.5×10^{-2}	D_3	5	550	1.8×10^5	6.8×10^{-3}
A_3	0	550	1.5×10^5	8.8×10^{-4}	D_4	5	650	2.1×10^5	3.0×10^{-2}
A_4	0	650	1.5×10^5	1.8×10^{-3}	D_5	5	750	1.9×10^5	4.0×10^{-1}
A_5	0	750	1.4×10^5	2.6×10^{-3}	E_1	15	400	—	—
B_1	0.5	400	1.4×10^5	2.6×10^{-2}	E_2	15	450	1.4×10^5	8.4×10^{-3}
B_2	0.5	450	1.1×10^5	1.5×10^{-2}	E_3	15	550	2.0×10^5	1.7×10^{-2}
B_3	0.5	550	2.1×10^5	6.0×10^{-2}	E_4	15	650	3.0×10^5	6.5×10^{-2}
B_4	0.5	650	2.9×10^5	4.7×10^{-1}	E_5	15	750	3.1×10^5	2.5×10^{-1}
C_1	1.5	400	1.5×10^5	1.8×10^{-2}	F_1	45	400	—	—
C_2	1.5	450	9.0×10^4	6.1×10^{-5}	F_2	45	450	1.1×10^5	8.3×10^{-4}
C_3	1.5	550	1.4×10^5	1.7×10^{-3}	F_3	45	550	1.5×10^5	2.2×10^{-3}
C_4	1.5	650	1.9×10^5	1.7×10^{-2}	F_4	45	650	1.9×10^5	7.5×10^{-3}
C_5	1.5	750	1.6×10^5	3.3×10^{-1}	F_5	45	750	2.5×10^5	2.0×10^{-1}
D_1	5	400	1.9×10^5	3.9×10^{-2}					

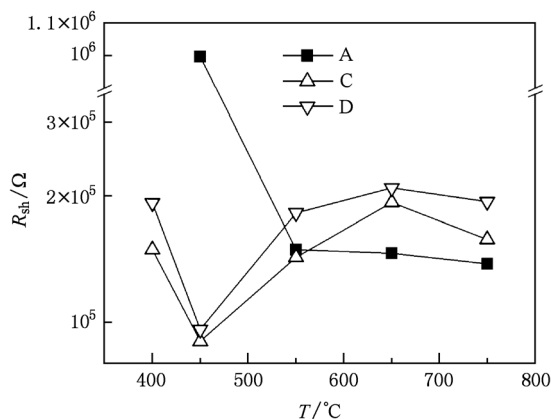


图3 p型层方块电阻与牺牲Ni退火温度的变化曲线

图3为A,C,D样品 R_{sh} 与牺牲Ni退火温度的变化曲线。 R_{sh} 越小代表p型层空穴浓度越高,Mg受主的激活程度越大.未采用牺牲Ni退火的A样品 R_{sh} 随退火温度的升高一直减小,说明Mg受主的激活程度随温度的升高一直增大;当温度高于550℃后, R_{sh} 继续减小,但趋势明显变缓,说明直接在有气氛中退火时Mg受主的激活温度在550℃左右.而采用牺牲Ni退火的C,D样品 R_{sh} 随退火温度的升高呈先降低后升高的趋势,拐点出现在450℃左右,说明在牺牲Ni退火时Mg受主的激活温度在450℃左右; C_2 , D_2 样品 R_{sh} 值均小于 A_4 样品的 R_{sh} 值,说明牺牲Ni退火能够显著降低Mg受主的激活温度,提高Mg受主的激活程度.C,D样品的 R_{sh} 随退火温度的升高呈先降低后升高的趋势,本文作如下解释:较低温度时,Mg受主的激活程度不够,空穴浓度较低, R_{sh} 很大;随退火温度的升高,Ni能够显著提高p-GaN薄膜中H的解吸作用^[13],使Mg受主激活程度明显提高, R_{sh} 显著下降;当退火温度继续升高,Ni会促进N空位的形成,文献^[24]提到,当退火温度在460—700℃之间,Ni促进形成N空位的浓度约 $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$,这很大程度上补偿了p型材料内的空穴浓度,使 R_{sh} 又呈升高趋势.

图4为B—F样品 R_{sh} 与Ni覆盖层厚度的变化曲线.从图中可以看出,同一退火温度下, R_{sh} 随Ni覆盖层厚度的增加,均呈先减小后增大又减小的趋势.Ni覆盖层很薄(0.5 nm)的样品 R_{sh} 较大的原因可能是:Ni层在退火初期以岛状模式存在^[25,26],致使LED膜部分表面在退火中后期直接暴露在退火气氛中,使Ni覆盖退火效果不完全.随Ni覆盖层厚度的增加,表面覆盖率增加,Ni对p-GaN界面附近

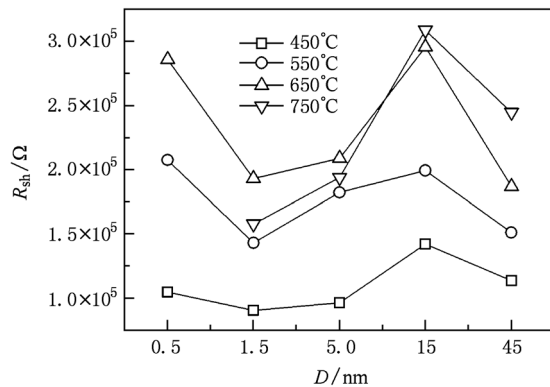


图4 p型层方块电阻与Ni覆盖层厚度的变化曲线

H的解吸作用增强,从而提高了Mg受主的激活程度, R_{sh} 下降.随Ni层厚度的进一步增加, R_{sh} 呈先增加后减小的趋势,这可能与不同厚度的Ni在退火时与p-GaN表面作用形成不同浓度的N空位和Ga空位有关.一定厚度的Ni会促进N空位的形成^[24],同时由Ga-Ni相图^[27,28]推测,Ni对Ga具有较大的固溶度,较厚的Ni会促进形成较多的Ga空位^[29].N空位为浅施主,Ga空位为浅受主,较薄的p-GaN表面形成的N空位,一定程度补偿了较薄的膜材料内部的空穴^[24],使 R_{sh} 升高;同理,表面形成的Ga空位也会一定程度提升较薄的膜材料内空穴的浓度,使 R_{sh} 下降.

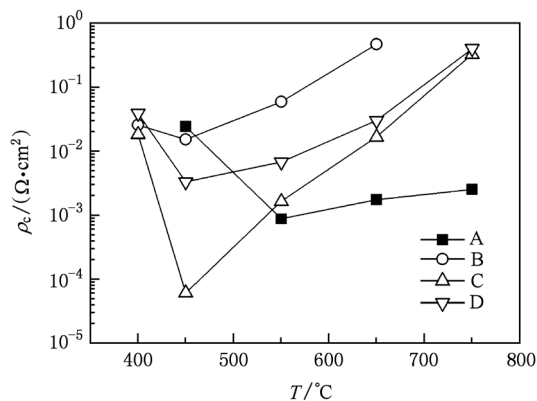


图5 比接触电阻率与牺牲Ni退火温度的变化曲线

图5为A—D样品 ρ_c 与牺牲Ni退火温度的变化曲线.由 $\rho_c = R_{sh} \cdot L_t^2$ 可知, ρ_c 与 R_{sh} 及代表界面态对接触电阻影响的传输长度 L_t 有关.图5中 C_1 与 C_2 的 ρ_c 相差近3个数量级,而图3中 C_2 的 R_{sh} 仅为 C_1 的1/2左右.本文作如下解释:Ni对激活Mg受主的促进作用,主要是由于Ni能够促进界面附近H的解吸作用,即Ni退火后,p-GaN表面附近的空穴

浓度大于内部空穴浓度. 虽然样品 C_2 与 C_1 的退火温度只差 50°C , 但 C_1 的退火温度未达到 Ni 覆盖激活 Mg 受主的温度(图 3), 以致 C_1 样品 p-GaN 表面附近的空穴浓度远小于 C_2 样品, 即 $L_i(C_1) \gg L_i(C_2)$, 而两者 R_{sh} 在同一数量级, 故 $\rho_c(C_1) \gg \rho_c(C_2)$. 对比图 5 中 ρ_c 与图 3 中 R_{sh} 与牺牲 Ni 退火温度的变化曲线可知, 在 550°C — 750°C 之间, 图 5 中 A 样品的 ρ_c 随退火温度的升高, 一直增加, 而图 3 中 A 样品的 R_{sh} 随温度升高一直降低, 这说明 A 样品 ρ_c 的增加应主要取决于 L_i 的增加, 原因归结为高温退火使 GaN 表面 N 空位增多^[30]. 同时, 当退火温度高于 450°C 时, B—D 样品的 ρ_c 随温度升高而增加的趋势高于 A 样品, 这说明高温退火时, Ni 的存在使 p 型欧姆接触性能随温度的升高而加剧退化, 即 Ni 会促进 GaN 表面生成更多的 N 空位, 引起 R_{sh} 与 L_i 的显著增加. 因此, 采用牺牲 Ni 退火提高 GaN LED 的 p 型欧姆接触性能, 除了有效激活 Mg

受主外, 还应有效抑制界面 N 空位的形成. 较低温度下牺牲 Ni 退火既能有效避免界面 N 空位的形成, 又能有效提高 Mg 受主的激活程度.

图 6 为 B—F 样品 ρ_c 与 Ni 覆盖层厚度的变化曲线. 同一退火温度下, ρ_c 随 Ni 覆盖层厚度的增加, 同样呈先减小后增大又减小的趋势, 同图 4 中 R_{sh} 随 Ni 覆盖层厚度的变化关系一致. 但图 6 中 750°C 退火后 ρ_c 值要普遍高于 650°C 退火后的 ρ_c 值, 由图 4 知两个温度下的 R_{sh} 数值却相差不大, 且 750°C 后的 ρ_c 值随厚度的变化不明显, 这说明 750°C 退火后 ρ_c 的升高主要因为 L_i 的升高. 进一步研究发现, 高温时 Ni 的存在使界面处 GaN 表面受到严重破坏, 由此形成的表面缺陷很多, 造成界面态的“钉扎”效应^[31]. 关于牺牲 Ni 退火工艺对 GaN 表面形貌的影响, 我们将会作进一步报道.

4. 结 论

本文通过测试 Si 衬底 GaN LED 薄膜 p 型层的方块电阻和比接触电阻率, 研究了牺牲 Ni 退火工艺对 Pt 与 p-GaN 的欧姆接触性能的影响. 结果表明, 在有氧气氛围中, Ni 覆盖层能够显著降低 p 型层中 Mg 受主的激活温度, 使 p 型 GaN 与 Pt 欧姆接触性能随 Ni 退火温度的升高呈先变好后变差的趋势, 随 Ni 覆盖层厚度的增加呈先变好后变差又变好的趋势. 本实验中, 当 Ni 覆盖层厚度为 1.5 nm , 退火温度为 450°C , Pt 与 p-GaN 比接触电阻率在不需要二次退火的情况下达到 $6.1 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$.

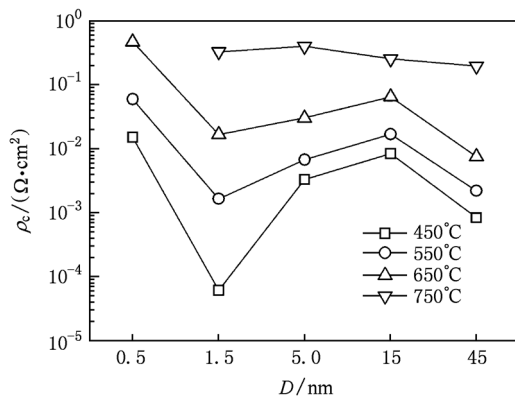


图 6 比接触电阻率与 Ni 覆盖层厚度的变化曲线

[1] Long H, Fang H, Qi S L, Sang L W, Cao W Y, Yan J, Deng J J, Yang Z J, Zhang G Y 2010 *Chin. Phys. B* **19** 107307

[2] Mo C L, Fang W Q, Pu Y, Liu H C, Jiang F Y 2005 *J. Cryst. Growth* **285** 312

[3] Xiong C b, Jiang F y, Fang W q, Wang L, Liu H c, Mo C l 2006 *Sci. China E* **49** 313

[4] Xiong C, Jiang F, Fang W, Wang L, Mo C, Liu H 2007 *J. Lumin.* **122-123** 185

[5] Feng F F, Liu J L, Qiu C, Wang G X, Jiang F Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5706 (in Chinese) [封飞飞、刘军林、邱冲、王光绪、江凤益 2010 物理学报 **59** 5706]

[6] Senthil Kumar M, Park J Y, Lee Y S, Chung S J, Hong C H, Suh E K 2008 *Jpn. J. Appl. Phys.* **47** 839

[7] Chen Y X, Shen G D, Han J R, Li J J, Guo W L 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 0545 (in Chinese) [陈依新、沈光地、韩金茹、李建军、郭伟玲 2010 物理学报 **59** 0545]

[8] Sheu J K, Chi G C, Jou M J 2001 *IEEE Electr. Device. L.* **22** 160

[9] Wang L J, Zhang S M, Zhu J H, Zhu J J, Zhao D G, Liu Z S, Jiang D S, Wang Y T, Yang H 2010 *Chin. Phys. B* **19** 017307

[10] Huang J Y, Fan G H, Zheng S W, Niu Q L, Li S T, Cao J X, Su J, Zhang Y 2010 *Chin. Phys. B* **19** 047205

- [11] Nakamura S, Mukai T, Senoh M, Iwasa N 1992 *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** L139
- [12] Kuo C H, Chang S J, Su Y K, Wu L W, Sheu J K, Chen C H, Chi G C 2002 *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** L112
- [13] Waki I, Fujioka H, Oshima M, Miki H, Fukizawa A 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 2899
- [14] Chien-Chih L, Yuag-Hsin C, Mau-Phon H, Yeong-Her W, Yan-Kuin S, Wen-Bin C, Shi-Ming C 2004 *IEEE Photonic. Tech. L.* **16**
- [15] Wang C C, Jenq F L, Liu C C, Hung C I, Wang Y H, Houng M P 2008 *Semicond. Sci. Tech.* **23** 025012
- [16] Waki I, Fujioka H, Oshima M, Miki H, Okuyama M 2002 *Appl. Surf. Sci.* **190**
- [17] Lin R M, Li J C, Chou Y L, Chen K H, Lin Y H, Lu Y C, Wu M C, Hung H, Lai W C 2007 *IEEE Photonic. Tech. L.* **19** 928
- [18] Lee C M, Chuo C C, Liu Y C, Chen I L, Chyi J I 2004 *IEEE Electr. Device. L.* **25** 384
- [19] Jang J S, Park S J, Seong T Y 1999 *J. Vac. Sci. Technol. B* **17** 2667
- [20] Huh C, Kim H S, Kim S W, Lee J M, Kim D J, Lee I H, Park S J 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 4464
- [21] Arai T, Sueyoshi H, Koide Y, Moriyama M, Murakami M 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 2826
- [22] Jang J S, Park S J, Seong T Y 2002 *Phys. Stat. Sol. (a)* **194** 576
- [23] Koide Y, Ishikawa H, Kobayashi S, Yamasaki S, Nagai S, Umezaki J, Koike M, Murakami M 1997 *Appl. Surf. Sci.* **117-118** 373
- [24] Waki I, Fujioka H, Oshima M, Miki H, Okuyama M 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 6500
- [25] Tanner R E, Goldfarb I, Castell M R, Briggs G A D 2001 *Surf. Sci.* **486** 167
- [26] Utlu G, Artunç N, Budak S, Tari S 2010 *Appl. Surf. Sci.* **256** 5069
- [27] Ducher R, Kainuma R, Ishida K 2007 *Intermetallics* **15** 148
- [28] Guerin R, Guivarch A 1989 *J. Appl. Phys.* **66** 2122
- [29] Venugopalan H S, Mohny S E, Luther B P, Wolter S D, Redwing J M 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 650
- [30] Nakamura S, Iwasa N, Senoh M, Mukai T 1992 *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** 1258
- [31] Huang K, Han R Q 1979 *Fundamentals of semiconductor physics* (1st ed) (Beijing: Science press) p207 (in Chinese) [黄昆、韩汝琦 1979 半导体物理基础 (第一版) (北京: 科学出版社) 第207页]

Effects of Ni-assisted annealing on p-type contact resistivity of GaN-based LED films grown on Si(111) substrates*

Wang Guang-Xu¹⁾ Tao Xi-Xia¹⁾ Xiong Chuan-Bing¹⁾²⁾ Liu Jun-Lin¹⁾²⁾ Feng Fei-Fei¹⁾
Zhang Meng¹⁾²⁾ Jiang Feng-Yi^{1)2)†}

1) (Education Ministry Engineering Research Center for Luminescence Materials and Devices, Nanchang University, Nanchang 330047, China)

2) (Latticepower (Jiangxi) Corporation, Nanchang 330029, China)

(Received 21 September 2010; revised manuscript received 10 November 2010)

Abstract

Different thick Ni layers are deposited on the GaN-based LED films grown on Si(111) substrates, then LED films are annealed at 400°C—750 °C in the atmosphere of N₂:O₂ = 4:1. The Pt / p-GaN contact layer is prepared after removing the Ni-capping layer. It is found that annealing temperature and thickness of Ni-capping layer each have an important influence on the p-type contact of GaN-based LED film. The Ni film can significantly reduce the activation temperature of Mg acceptor of the p-type GaN. The characteristic of p-type contact of Ni-capping sample becomes better first then turns worse with annealing temperature and it become better then turns worse and then better with Ni-capping thickness. After optimization, the specific contact resistivity of Pt/p-GaN in the case of no second annealing can reach $6.1 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$, when Ni-capping layer thickness is 1.5 nm and its annealing temperature is 450 °C.

Keywords: GaN, LED, Ni-assisted annealing, ohmic contact

PACS: 85.60.Jb, 73.40.Cg, 73.61.Ey, 81.40.Ef

* Project supported by the Program for Changjiang Scholars and Innovative Research Team in University of Ministry of Education of China (Grant No. IRT0730), and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51072076, 61040060).

† Corresponding author. E-mail: jiangfy@ncu.edu.cn