

p-GaN 退火对 InGaN 量子阱光学性能的影响

孙丽, 张江勇, 陈明, 梁明明, 翁国恩, 张保平

(厦门大学 物理与机电工程学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 近年来, N_2 退火和 O_2 退火均被用于激活 p-GaN 中的 Mg 受主以提高 p-GaN 中的空穴浓度。基于两种退火技术, 系统地研究了 N_2 退火和 O_2 退火对 LED 样品电学性能及光学性能的影响。电流电压特性的测试结果显示, 在较低温度 ($500\text{ }^\circ\text{C}$) 下 O_2 退火就可以达到与 N_2 高温退火 ($800\text{ }^\circ\text{C}$) 相似的电学特性。变温光致发光测试表明, N_2 高温退火会在 InGaN 量子阱中形成 In 团簇, In 团簇作为深的势阱增加了对载流子的束缚, 能够将载流子更好地局限在势阱中。然而 In 团簇形成的同时也伴随着大量位错的产生, 使其 InGaN 量子阱中的位错密度大幅度提高, 因此室温下 N_2 退火样品的辐射复合效率低于 O_2 退火样品的辐射复合效率。

关键词: p 型氮化镓; 热退火; 变温光致发光; In 团簇; 位错密度

中图分类号: TN312.8; TN304.23 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-353X (2013) 01-0035-05

Influence of p-GaN Annealing on Optical Properties of InGaN MQWs

Sun Li, Zhang Jiangyong, Chen Ming, Liang Mingming, Weng Guoen, Zhang Baoping
(School of Physics and Mechanical & Electrical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: In recent years, thermal annealing in either N_2 ambient or O_2 ambient was used to activate the Mg-doped GaN epilayer and thus improve the density of holes in p-GaN. The electrical and optical properties of LED samples annealed in different ambient were systematically investigated. The test results of $I-V$ characteristics show that samples annealed at low temperature ($500\text{ }^\circ\text{C}$) in O_2 ambient and high temperature ($800\text{ }^\circ\text{C}$) in N_2 ambient show similar current-voltage characteristics. The temperature-dependent photoluminescence (PL) measurement shows that high-temperature thermal annealing in N_2 ambient can induce In clusters in InGaN multiple quantum well (MQWs). The deep traps induced by In clusters can work as localized centers which can enhance the confinement of carriers, the carriers can be better boanded in well. However, there are much more dislocations out of the trap centers caused by high-temperature annealing, the dislocation density of InGaN MQWs increased significantly. Therefore, at room temperature, the radiative efficiency of the sample annealed in N_2 ambient was lower than that annealed in O_2 ambient.

Key words: p-GaN; thermal annealing; temperature-dependent photoluminescence (PL); In clusters; dislocation density

EEACC: 4260; 2520D

0 引言

GaN 材料属于第三代半导体材料, 具有宽的直

接带隙以及优异的物理和化学性质, 是制作发光器件和光伏器件的理想材料。在信息显示领域, GaN 基高亮度蓝、绿光发光二极管可以用于户外大屏幕全色显示以及交通信号灯等方面; 在照明领域, GaN 基白光 LED 可以用于背光源、路灯和景观照明以及通用照明等; 在通信领域, GaN 基紫外 LED 和探测器可以用于非视距隐蔽通信和太阳盲区的信息接收。总之, GaN 基材料和器件在信息技

基金项目: 国家自然科学基金 (10974165, 91023048, 61106044); 高等学校博士学科点专项科研基金 (20110121110029)

通信作者: 张保平, E-mail: bzhang@xmu.edu.cn

术和能源技术等领域都有着广泛而重要的应用。尽管如此, GaN 基材料和器件的研究工作还远没有成熟和完善, 存在着许多问题。而 GaN 材料 p 型掺杂困难^[1] 是限制 GaN 基材料和器件发展的主要因素之一。目前, 金属有机物化学气相沉积技术 (metal organic chemical vapor deposition, MOCVD) 是制作 GaN 光电器件的主要方法, 其中生长 p 型 GaN 时, 受主 Mg 原子在生长过程中被 H 原子严重钝化, 使得生长之后的 GaN 薄膜具有较高的电阻率。为了激活 Mg 原子, GaN 材料通常需要在 N₂ 中进行后续退火处理, 利用 800 °C 的高温激活 Mg 受主, 从而提高空穴浓度^[2]。此外, 也有一些研究小组提出 O₂ 退火^[3-4], 在较低的温度下 (500 °C) 实现了对受主 Mg 的激活。虽然两种方法都被用于 LED 的制造, 但是, 哪一种方法更好还没有定论。因为退火不仅影响 Mg 受主原子的激活, 也影响材料的晶体质量和量子阱的光学特性, 所以有必要对退火的效果进行综合研究。本文分别在 N₂ 和 O₂ 的气氛下对带有量子阱结构和 p-GaN 的 LED 样品进行了退火处理, 研究了退火温度和氛围对 p-GaN 电学特性的影响, 并利用变温光致发光 (photoluminescence, PL) 技术对样品的光学特性进行了深入研究。

1 实验

实验中所使用的样品 A, B 和 C 均采用 MOCVD 技术进行外延生长。首先在蓝宝石 c 面衬底上生长约 30 nm 的 GaN 成核层, 接着生长 2 μm 的非故意掺杂的 GaN 层及 2 μm 掺 Si 的 n-GaN 层。有源区包含 10 个 2 nm In_{0.2}Ga_{0.8}N/18 nm GaN 量子阱。最后生长 20 nm p-AlGaIn 电子阻挡层及 380 nm 的 p-GaN 层。样品 A 在 N₂ 气氛下退火 20 min, 退火温度为 800 °C。样品 B 在 O₂ 气氛下退火 6 min, 退火温度为 500 °C。样品 C 为未退火的样品。

对于 p-GaN 电学性能的测试, 在样品表面磁控溅射 Ni/Au (10 nm/300 nm) 圆形电极形成 p 型欧姆接触; 电极面积为 0.02 mm², 两电极之间的间距为 600 μm。采用美国 Keithley 公司的半导体参数测试系统测量样品的 I-V 特性。对于样品光学性能的测试, 采用激发光源为 405 nm 的半导体激光器, 激发功率为 13.5 mW, 对样品进行变温 PL 测试, 温度变化范围为 15 ~ 300 K。

2 结果与讨论

图 1 为样品 A, B 和 C 的 I-V 特性曲线, 可以

看出未退火的样品电阻率非常大, 在电压为 5 V 时, 电流仅达到 10⁻¹² A 量级。而 N₂ 退火的样品和 O₂ 退火的样品在电压为 5 V 时, 电流均可达到 10⁻⁵ A 量级。同时, O₂ 退火样品的电阻率是 N₂ 退火样品的一半。表明两种退火方法都可以实现 Mg 原子的激活, 而且 O₂ 退火样品的电学性能优于 N₂ 退火样品。

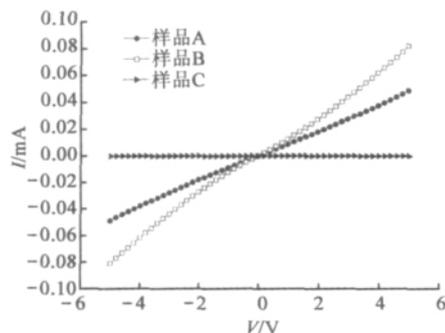


图 1 样品 A, B 和 C 的 I-V 曲线

Fig. 1 I-V curves of samples A, B and C

MOCVD 工艺生长 Mg 掺杂 GaN 外延层时, 作为载气的 H₂ 以及反应物 NH₃ 和有机源分解出的 H 与 Mg 结合成 Mg-H 复合体而钝化了 GaN 外延层中的 Mg 受主, 导致直接掺杂 Mg 的 GaN 电阻率高达 10⁸ Ω·cm。这就使得未退火的样品电阻非常大, 因此样品 C 在电压为 5 V 时, 电流仅达到 10⁻¹² A 量级。样品 A 是在 N₂ 气氛下退火, 通过高温断开 Mg-H 键, 使受主 Mg 激活, 从而提高了 p-GaN 中的空穴浓度。样品 C 则是在 O₂ 气氛下退火, 通过 O 原子与 Mg-H 键中的 H 原子结合生成 H₂O 蒸汽脱离样品, 使受主 Mg 激活。N₂ 退火及 O₂ 退火均有效的提高了空穴浓度, 使 GaN 薄膜的电阻率降低, 因此样品 A 和样品 B 在电压为 5 V 时, 电流可达到 10⁻⁵ A 量级。

图 2 为 3 个样品归一化 PL 谱随温度变化的曲线, 并用圆点标出不同温度下 PL 谱的峰值位置。可以看出 3 个样品的峰值位置随温度的升高呈 S 形变化。以样品 A (N₂ 退火的样品) 为例, 峰值光子能量 (E_{photon}) 由 15 K 的 2.627 eV 降到 30 K 的 2.620 eV, 而后又蓝移到 220 K 下的 2.637 eV, 随后随着温度的升高红移到 300 K 下的 2.632 eV。样品 B 和样品 C 同样表现出先红移后蓝移最后再红移的现象。发光能量的 S 形变化常发生在高度不均匀的材料中, 其产生与不均匀材料中的局域态有关, 通常解释为: 首先在温度很低时, 辐射复合占主要地位, 载流子的寿命变长^[5], 载流子动能小,

载流子被不均匀的局域态所俘获, 呈现不同局域态同时发光; 当温度升高时, 载流子动能增加, 可以弛豫到能量最低的带尾态后发光, 所以发光峰出现红移。而后, 随着温度的进一步升高, 载流子的动能增加, 占据高能态的概率增大, 从而增加了高能端的复合, 于是使得 PL 谱的峰值波长随温度的升

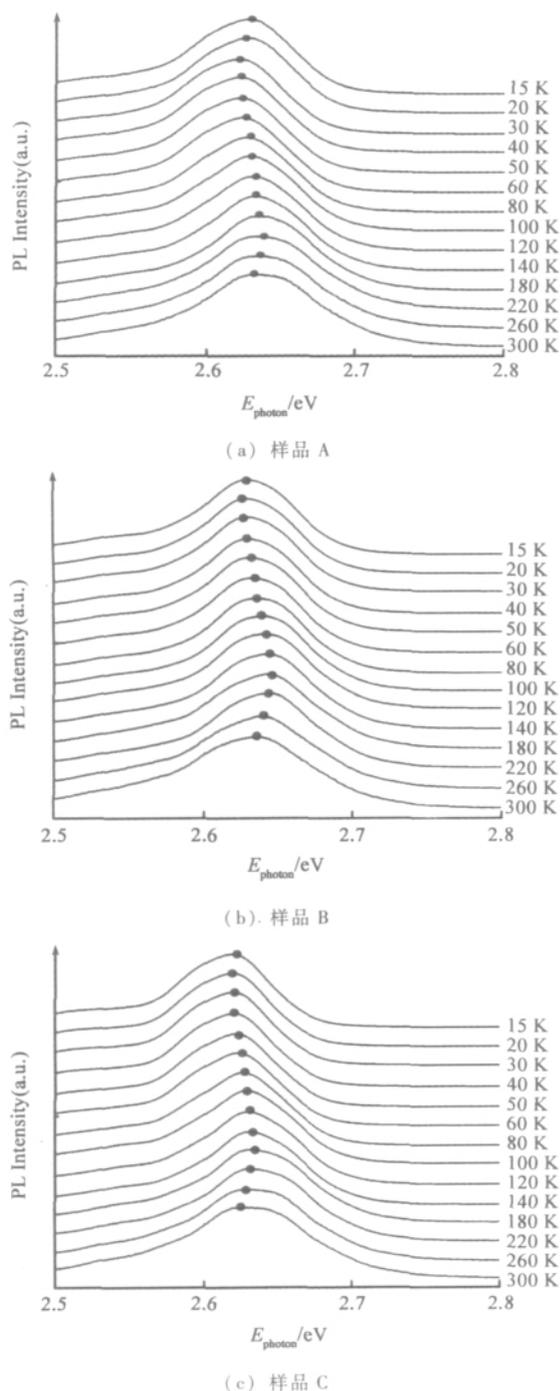


图2 样品 A, B 和 C 在不同温度下的归一化 PL 谱
Fig. 2 Normalized PL spectra of samples A, B and C in different temperatures

高发生了蓝移。最后, 随着温度的进一步升高, 大部分载流子会挣脱局域势阱的束缚^[6], 变为自由载流子, 进而表现出普通半导体的温度特性, 即随着温度的升高, 带隙收缩, PL 谱的峰值波长发生红移。文献 [7-8] 报道, 在高温退火过程中 InGaN 中会形成 In 组分的凝聚, 造成 In 组分的不均匀分布, 并且温度越高, 此现象越严重。因此可以认为, 与未退火的样品和 O₂ 退火的样品相比, N₂ 高温退火的样品会在 InGaN 量子阱中产生较严重的 In 团簇, 而且团簇中 In 的组分增大。图 3 为组分不均匀的 InGaN/GaN 量子阱的能带示意图。从图 3 中看出 In 组分高的地方能带窄, 会在能带上形成一些凹坑, 从而能够更好地将载流子局域在势阱里, 致使载流子脱离局域束缚需要更大的能量。通过上面的分析, 可以认为样品峰值位置随温度变化 S 形曲线的第二个拐点代表载流子挣脱 In 团簇造成的局域势阱的束缚。从图 2 中可以看出, 样品 A (N₂ 退火样品) S 形曲线第二个拐点对应的温度为 220 K, 而样品 B (O₂ 退火样品) 和样品 C (未退火样品) S 形曲线第二个拐点对应的温度为 180 K。从而说明了 N₂ 高温退火形成的 In 团簇对载流子的局域效应增强, 载流子脱离局域束缚所需的能量增大, 对应第二个拐点的温度也随之升高。

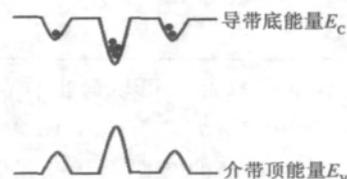


图3 组分不均匀时 InGaN/GaN 量子阱能带示意图
Fig. 3 Energy band schematic of InGaN/GaN MQWs with composition fluctuations

为了比较样品 A, B 和 C 的辐射复合效率, 对样品积分强度随温度的变化进行 Arrhenius 拟合, 得到的结果如图 4 所示, 图 4 采用的是 Arrhenius 拟合。Arrhenius 拟合方程为^[9]

$$I = \frac{1}{1 + a \exp(-\frac{E}{k_0 T})} \quad (1)$$

式中: I 表示光荧光的归一化积分强度; k_0 是玻耳兹曼常数; T 为温度; E 为非辐射复合中心的激活能, 在这里可以认为是由 In 团簇所产生的深局域态的限制能^[10]; a 则与位错的相对数量相关, 位错越多, 其对应的 a 值越大^[9]。

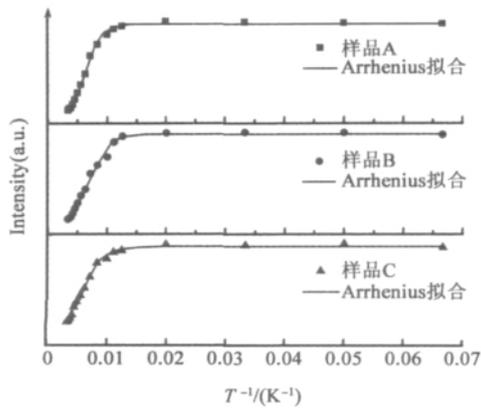


图4 样品 A, B 和 C 的积分 PL 谱强度随温度的变化以及利用 Arrhenius 方程拟合曲线

Fig. 4 Temperature dependence of integrated PL intensity of samples A, B and C and the fitting results using Arrhenius equation

从图4中可以看到利用 Arrhenius 方程能够很好地拟合所得到的 PL 谱。拟合得到的 a 和 E 列于表1中。

表1 对3个样品进行 Arrhenius 拟合得到的参数

Tab. 1 Fitting parameters of three samples using Arrhenius equation

样品	E/meV	a
A	69.0	191.9
B	49.9	61.8
C	50.3	33.6

通过对比3个样品,可以看出样品A的 E 值最大。图5(a)为退火前 InGaN/GaN 量子阱的能带示意图。图中所示的势阱是由 In 团簇形成的,图中“×”代表的是由位错或缺陷形成的非辐射复合中心。图5(b)为经过 N_2 退火后 InGaN/GaN 量子阱的能带示意图。可以看出 In 团簇形成的势阱加深,这是由于 N_2 退火需要较高的温度,会造成 InGaN 有源层产生分解和偏析^[11],在 InGaN 量子阱中形成更深的 In 团簇势阱,从而能够更好地将载流子局域在势阱里,使得载流子脱离局域势阱的束缚需要更大的能量,因此与样品B和样品C相比,样品A的 E 值最大。同时从图5(b)中还可以看出,在 In 团簇势阱的两侧形成了较多的非辐射复合中心,这些非辐射复合中心主要是由两方面的因素造成的。一方面可能由于 In 团簇形成的过程中留下了大量的空位,另一方面则是由于高温退火过程导致位错密度增加。而 a 值与位错的相对

数量相关,因此与样品B和样品C相比,样品A的 a 值急剧增大。而样品B的 E 值几乎与样品C的 E 值一致,表明 O_2 退火由于采用较低的退火温度,在退火过程中没有形成新的 In 团簇。与样品C相比,样品B的 a 值的增加主要源于退火过程中位错密度的增加。把 $T = 300\text{ K}$ 和 a 值、 E 值带入 Arrhenius 公式中,可以得到常温下 N_2 退火样品的辐射复合效率为7%左右, O_2 退火样品的辐射复合效率为10%左右,未退火样品的辐射复合效率为17%左右。也就是说由于 O_2 退火需要的退火温度较低,使其 InGaN 量子阱中位错密度低于 N_2 退火的样品,其辐射复合效率较高。而未经过退火的样品,位错密度最低,其辐射复合效率在3个样品中最高,达到17%左右。可见 N_2 退火的样品由于退火温度较高,对样品的光学性能影响较大。

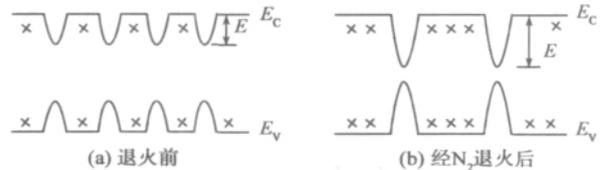


图5 InGaN/GaN 量子阱能带示意图

Fig. 5 Energy band schematic of InGaN/GaN MQWs

3 结论

通过对高温 N_2 退火样品和低温 O_2 退火样品电流电压特性的研究发现, O_2 退火在较低的温度和较短的时间就可以达到与 N_2 高温退火类似的电学特性,表明 O_2 退火也可以实现 Mg 原子的有效激活。样品的变温 PL 光谱分析结果显示, O_2 退火样品比 N_2 退火样品具有更高的辐射复合效率,这是由于 O_2 退火时采用较低的退火温度,避免了 InGaN 有源层中位错的产生;而 N_2 退火样品虽然 In 团簇有利于载流子的局域,但是由于位错密度的大幅度增加,使得其室温下的发光效率大幅度降低。本文结果证明在 GaN 基 LED 制备的过程中,为了实现 p 型杂质原子的激活,在 O_2 中进行热处理的效果要优于 N_2 退火。

参考文献:

[1] AMANO H, KITO M, HIRAMATSU K, et al. p-type conduction in Mg-doped GaN treated with low-energy electron beam irradiation (LEEB) [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1989, 28 (12): 112-114.

- [2] NAKAMURA S, MUKAI T, SCNOH M, et al. Thermal annealing effects on p-type Mg-doped GaN film [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1992, 31 (2): 139-142.
- [3] KUO C H, CHANG S J, SU Y K, et al. InGaN/GaN light emitting diodes activated in O₂ ambient [J]. Electron Device Letters, 2002, 23 (5): 240-242.
- [4] WU L L, ZHAO D G, JIANG D S, et al. Positive and negative effects of oxygen in thermal annealing of p-type GaN [J]. Semiconductor Science and Technology, 2012, 27 (8): 085017-1-085017-3.
- [5] CHO Y H, GAINER G H, FISCHER A J, et al. S-shaped temperature-dependent emission shift and carrier dynamics in InGaN/GaN multiple quantum wells [J]. Applied Physics Letters, 1998, 17 (10): 1370-1372.
- [6] WANG H N, JI Z W, QU S, et al. Influence of excitation power and temperature on photoluminescence in InGaN/GaN multiple quantum wells [J]. Optics Express, 2012, 20 (4): 3932-3940.
- [7] CHUO C C, LEE C M, NEE T E, et al. Effect of thermal annealing on the luminescence and structural properties of high indium-content InGaN/GaN quantum wells [J]. Applied Physics Letters, 2000, 76 (26): 3902-3904.
- [8] LIN Y S, KOU H H, FENG S W. The formation of quantum dot structures in 30 pairs InGaN/GaN multiple quantum wells after proper thermal annealing treatment [J]. Journal of Materials Science, 2012, 23 (10): 1830-1834.
- [9] ZHENG X H, CHEN H, YAN Z B, et al. Influence of the deposition time of barrier layers on optical and structural properties of high-efficiency green-light-emitting InGaN / GaN multiple quantum wells [J]. Journal of Applied Physics, 2004, 96 (4): 1899-1903.
- [10] NAKAMURA S, FASOL G. The blue laser diode: GaN based light emitters and lasers [M]. Berlin: Springer, 1997.
- [11] LI Z H, YU T J, YANG Z J, et al. Effect of annealing on photoluminescence and microstructures of InGaN/GaN multi-quantum well with Mg-doped p-type GaN [J]. Chinese Physics, 2005, 14 (4): 830-833.

(收稿日期: 2012-09-21)



作者简介:

孙丽 (1987—), 女, 宁夏石嘴山人, 硕士研究生, 主要从事氮化物半导体材料与器件的研究;

张保平 (1963—), 男, 河北无极人, 教授, 博士, 闽江学者特聘教授, 研究方向为宽禁带半导体材料与光电子器件、微纳米结构制造及应用。

应用材料公司与上海集成电路研发中心签署战略合作备忘录 持续支持中国集成电路产业的成长

全球领先的半导体创新设备、服务和软件供应商应用材料公司在“第十届中国国际半导体博览会暨高峰论坛 (IC China 2012)”上宣布与上海集成电路研发中心共同签署战略合作备忘录, 以进一步加强发展上海集成电路研发中心的 12 英寸 (1 英寸 = 2.54 cm) 芯片制造研发平台, 持续支持中国集成电路产业技术创新能力的提升。

上海集成电路研发中心是中国唯一的国家级集成电路研发中心, 旨在为国内半导体企业和研究机构提供高水平的公共研发服务。应用材料公司与上海集成电路研发中心于 2004 年开始合作建成了国内最先进的 8 英寸芯片制造铜后道工艺公共研发平台, 为上海和国内的集成电路企业提供了大量的技术研发服务。

应用材料公司于 1984 年进入中国, 是首家在中国开设技术服务中心的半导体设备公司。一直以来, 应用材料公司始终致力于携手中国半导体产业客户和合作伙伴, 强化和深耕技术, 提升整个行业的技术和发展实力。

应用材料公司是此次 IC China 2012 组办方特别表彰的“外商投资十佳企业”之一, 并荣获了“芯光杯友好合作奖”。

应用材料公司 (纳斯达克: AMAT) 是一家全球领先的高科技企业。应用材料公司的创新设备、服务和软件被广泛应用于先进半导体芯片、平板显示器和太阳能光伏产品制造产业。我们的技术使智能手机、平板电视和太阳能面板等创新产品以更普及、更具价格优势的方式惠及全球商界和普通消费者。

欲了解更多信息, 请访问: www.appliedmaterials.com。