

文章编号: 1000-7032(2009)06-0792-05

Mg 掺杂的  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  超晶格紫外峰的性质

于 涛, 李 睿, 杨子文, 张晓敏, 张延召, 陈伟华, 胡晓东\*

(北京大学物理学院 人工微结构和介观物理国家重点实验室, 北京 100871)

**摘要:** 观测了不同 Mg 含量的  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  超晶格 (SLs) 样品在不同退火温度和激发强度下的光致发光 (PL) 光谱。结合霍尔测量, 分析了其紫外发射 (UVL) 峰的起源及相关影响因素。实验发现: 同一样品在  $\text{N}_2$  气氛中高温退火, UVL 峰强随退火温度的升高, 先增至饱和继而急剧下降, 峰位红移; 而在相同退火条件下, 随着掺杂 Mg 的流量增加, 样品空穴浓度下降, 峰强减弱, 峰位红移。结果表明: UVL 峰是来自于易热分解的浅施主 ( $\text{V}_\text{N}\text{H}$ ) 与浅受主 ( $\text{Mg}_{\text{Ga}}$ ) 之间的跃迁, 并受到深施主 ( $\text{Mg}_{\text{Ga}}\text{V}_\text{N}$ ) 与浅受主 ( $\text{Mg}_{\text{Ga}}$ ) 自补偿效应的影响。实验上随着 PL 光谱激发强度的增强, UVL 峰位约有 260 meV 的蓝移, 结合超晶格极化场下的能带模型分析, 认为这是极化效应导致的锯齿状能带中,  $\text{V}_\text{N}\text{H}$  与  $\text{Mg}_{\text{Ga}}$  之间跃迁方式的改变引起的现象。

**关键词:** 超晶格; 缺陷发光; 紫外峰; 极化效应

中图分类号: O472.3; O482.31

PACS: 78.55. Cr

PACC: 7855

文献标识码: A

## 1 引 言

大量研究表明: 由于 SLs 中显著的极化效应,  $\text{p-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  SLs 相对于  $\text{p-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  与  $\text{p-GaN}$  体材料具有较低的 Mg 受主激活能, 从而带来较高的空穴浓度和电导率<sup>[1,2]</sup>, 并且容易形成较低的接触电阻<sup>[3]</sup>。使用  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  SLs 的 GaN 基激光器已成功地在室温下连续激射 10 000 h 以上<sup>[4]</sup>。目前, 虽然  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  SLs 的应用越来越受到重视<sup>[5,6]</sup>, 但它的性质, 尤其是由 Mg 掺杂后的性质, 却没有得到充分的研究。在关于  $\text{p-GaN}$  的 PL 谱的报道中<sup>[7]</sup>, 常观察到 3.1 ~ 3.26 eV 处的 UVL 峰紫外发射和 2.7 ~ 2.8 eV 处的蓝光发射 (BL) 峰。结合第一性原理的计算和实验的分析<sup>[7,8]</sup>, Mg 掺杂 GaN 中存在大量的本征点缺陷-氮空位 ( $\text{V}_\text{N}$ ),  $\text{V}_\text{N}$  与 H、Mg 形成复合物, 从而构成施主杂质。UVL 峰来源于自由电子-浅受主 ( $\text{Mg}_{\text{Ga}}$ ) 或浅施主 ( $\text{V}_\text{N}\text{H}$ )-浅受主 ( $\text{Mg}_{\text{Ga}}$ ) 对的跃迁; BL 峰来源于深施主 ( $\text{Mg}_{\text{Ga}}\text{V}_\text{N}$ )-浅受主 ( $\text{Mg}_{\text{Ga}}$ ) 对跃迁。对于  $\text{p-SLs}$  而言, 从已有不多的阴极射线发光 (CL) 和 PL 光谱结果来看, 也可发现类似发光现象, 并且这种 Mg 掺杂后 PL 的偏振与材料

的线缺陷有关<sup>[9,10]</sup>。本文通过对  $\text{p-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  SLs 在不同 Mg 掺杂浓度、退火温度、激发强度条件下的 PL 谱及空穴浓度的测量, 表明  $\text{p-SLs}$  与  $\text{p-GaN}$  的 UVL 峰具有相同的产生机制; 这一点从随  $\text{Mg}_{\text{Ga}}$  受主激活率的增加而逐渐显著的自补偿效应上得到了进一步印证。结合超晶格极化场下的能带模型, 我们分析认为极化场对浅施主 ( $\text{V}_\text{N}\text{H}$ ) 与浅受主 ( $\text{Mg}_{\text{Ga}}$ ) 对之间的跃迁行为起着主导作用。

## 2 实 验

所有  $\text{p-Al}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}/\text{GaN}$  SLs 样品均采用 MOVPE 方法在 *c*-面 (0001) 蓝宝石衬底上生长, 包括厚 20 nm 的 GaN 成核层, 2  $\mu\text{m}$  的非掺 GaN 层和 100 周期阱垒宽同为 3.5 nm 的  $\text{Al}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}/\text{GaN}$  超晶格, Al 组分含量由 XRD 光谱确定; 样品 A、B、C 的  $\text{Cp}_2\text{Mg}$  流量分别为 1.2, 0.6, 0.3  $\mu\text{mol}/\text{min}$ 。退火条件分为以下两组: (1) 样品 A、B、C 于 800  $^\circ\text{C}$ , 在  $\text{N}_2$  气氛下退火 20 min, 通过霍尔测量, 其空穴浓度分别为  $1.6 \times 10^{16}$ ,  $5.0 \times 10^{16}$ ,  $8.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ; (2) 样品 B 分别在 600, 700, 800, 900  $^\circ\text{C}$  退火, 其余相同。室温 PL 谱测量使用波长

收稿日期: 2009-02-25; 修订日期: 2009-06-24

基金项目: 国家自然科学基金 (60776042, 60477011); 国家高技术研究发展计划 (2007AA03Z403); 国家重点基础研究发展计划 (2006CB921607) 资助项目

作者简介: 于涛 (1984 -), 男, 辽宁大连人, 主要从事 GaN 基短波长激光器 (LD) 的研究。

\*: 通讯联系人; E-mail: huxd@pku.edu.cn, Tel: (010)62767621

325 nm 的 He-Cd 激光器作为激发光源。

### 3 结果与讨论

图 1 所示的是样品 A、B、C 的 PL 谱。图中锯齿状的振荡是由蓝宝石衬底和空气界面形成的 FP 腔对波长的选择造成的。可以看到,室温下随着 Mg 浓度的增加,超晶格的 UVL 峰强度减弱,峰位从 3.1 eV 红移到 3.0 eV。样品的空穴浓度随着 Mg 流量增加而减小,这个现象与 p-GaN 类似。我们认为这是由于深施主 Mg<sub>Ga</sub>V<sub>N</sub> 与浅施主 Mg<sub>Ga</sub> 的自补偿效应引起的<sup>[11,12]</sup>;随着 Mg 浓度的增大,自补偿效应逐渐明显<sup>[12]</sup>,使得高能量的浅施主-受主跃迁向低能量的深施主-受主跃迁移动<sup>[13,14]</sup>,

因而产生 UVL 强度的减弱和峰位的红移。另外,样品 C 在 3.46 eV 处有一个很宽的 GaN 和 SLs 的带边峰的叠加,GaN 峰的出现可能是由于激活的 Mg<sub>Ga</sub> 浓度较小情况下,施主与受主对的复合不充分,部分电子从 GaN 导带底回落到价带顶造成的。

图 2 所示的是样品 B 在不同温度退火后的 UVL PL 谱。对应的峰强、峰位、空穴浓度以及电阻率在表 1 中给出。从图 2 中可以看出随着退火温度的升高,峰强先在较低温度下(600 °C)增强至饱和继而急剧减弱,峰位逐渐红移。根据以前的报道<sup>[15]</sup>,p-GaN 中由 V<sub>N</sub>H 构成的浅施主在无氢的气氛下退火,V<sub>N</sub>H 复合物容易分解。虽然随着退火温度的升高 Mg<sub>Ga</sub> 含量仍在增加,但 V<sub>N</sub>H 分解含量降低,所以 UVL 峰并不继续上升反而急剧下降。而 UVL 峰的红移,也是由于 Mg<sub>Ga</sub> 的激活率升高,Mg<sub>Ga</sub>V<sub>N</sub> 产生几率的增加,Mg<sub>Ga</sub>V<sub>N</sub> 与 Mg<sub>Ga</sub> 的自补偿效应增大造成的。另外,可以看到在 Mg 的激活浓度较低时,有较宽的 GaN 峰。

图 3 所示的是样品 B 在不同激发强度下的 PL 谱。当激发强度从 1% 增加到 100% 时,UVL 峰位蓝移 260 meV。值得注意的是 3.54 eV 处的 p-SLs 带边峰并没有随激发强度变化而移动,这可能是由于所产生的光生载流子的浓度不大,不足以屏蔽其内的极化效应的原因。一般认为,在 p-GaN 中势能波动引起的局域化载流子跃迁、施主

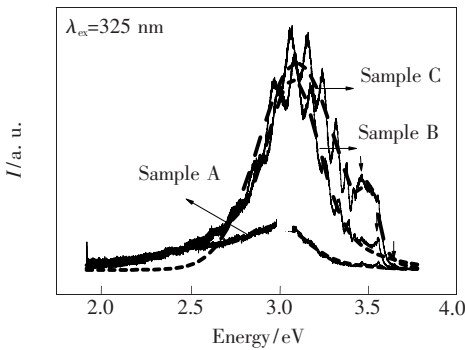


图 1 相同激发光强下不同 Mg 流量的 p 型 Al<sub>0.12</sub>Ga<sub>0.88</sub>N/GaN 超晶格的 PL 谱

Fig. 1 Photoluminescence of p-type Al<sub>0.12</sub>Ga<sub>0.88</sub>N/GaN with different flow rates of Mg at the same exciting intensity

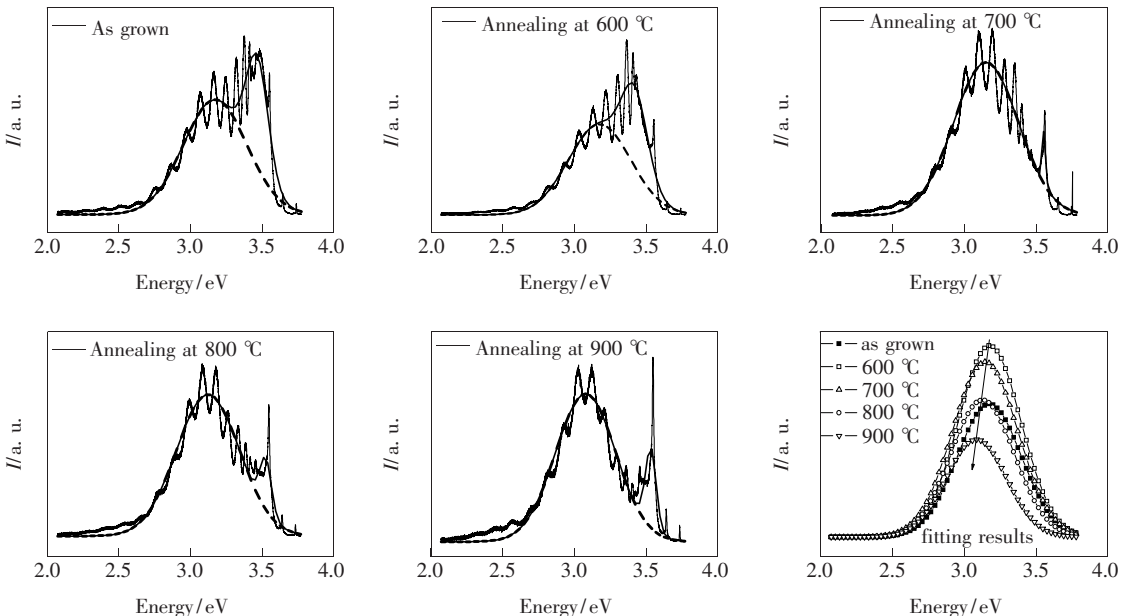


图 2 样品 B 在不同温度退火后、相同激发强度下的 PL 谱

Fig. 2 Photoluminescence of Sample B annealed at different temperature under the same exciting intensity

表 1 样品 B 在不同退火温度后 UVL 的峰位, 相对强度和空穴浓度

Table 1 The peak position and relative intensity and the hole concentration of the Sample B's UVL after annealing at different temperature

样品	As grown	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C
峰位 (eV)	3.17	3.17	3.14	3.12	3.08
峰值 (a. u.)	3362	4834	4425	3450	2370
空穴浓度 ( $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ )	-	3.77	5.79	5.03	3.12

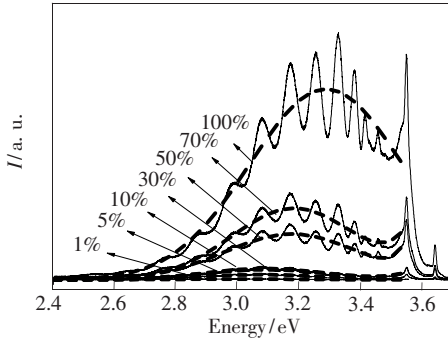


图 3 样品 B 在退火温度 800 °C 后, 不同相对激发光强度下的 PL 谱

Fig. 3 Photoluminescence of Sample B annealed at 800 °C under different exciting intensity

表 2 样品 B 在不同激发强度下 UVL 峰位

Table 2 The peak position of Sample B's UVL under different exciting intensity

激发光强 (a. u.)	1%	5%	10%	30%	50%	70%	100%
PL 峰位 (eV)	3.005	3.060	3.085	3.085	3.173	3.174	3.264

受主对跃迁都会造成 UVL 峰位的移动<sup>[7]</sup>, 但实际上, 对 Mg 浓度在  $10^{19} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  的 p-GaN, 施主受主对跃迁 (DAP) 引起的峰移仅为 100 meV 左右<sup>[7]</sup>, 与本实验中的结果不相符。而据文献中的计算, 在 3.5 nm 的 GaN 阱中的势能波动仅 13.7 meV; 都不足以解释图 3 中的明显蓝移。所以我们认为在 p-SLs 中, 极化效应引起的能带倾斜对浅施主 ( $V_NH$ ) 与浅受主 ( $Mg_{Ga}$ ) 对之间跃迁过程的变化, 才是造成显著峰移的主要原因。

为了更好地解释实验现象, 结合图 4 讨论了 p-SLs 中相关的跃迁复合过程。首先, 估算极化造成的能带改变量  $\Delta V_{PE}$  的大小。总的极化强度为<sup>[1,16,17]</sup>:

$$P_{Total} = P_{PE} + P_{SP} \quad (1)$$

$$P_{SP} = P_{SP}^{AlGaIn} - P_{SP}^{GaN} \quad (2)$$

$$P_{PE} = P_{Lattice\ mismatch} + P_{Thermal\ strain} = 2[e_{31} + (C_{31}/C_{33})e_{33}]\epsilon_x \quad (3)$$

$P_{SP}, P_{PE}$  分别为自发极化、压电极化强度, 其方向

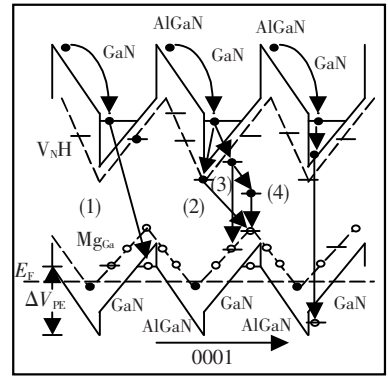


图 4 Mg 掺杂  $Al_xGa_{1-x}N/GaN$  SL 中辐射跃迁示意图: (1) 超晶格中量子能级间的跃迁; (2) 浅施主与受主对的对角线跃迁; (3) 浅施主与受主对的跃迁; (4) 深施主与受主对的跃迁; (5) GaN 带边跃迁

Fig. 4 Schematic diagram of radiative transition in Mg-doped  $Al_xGa_{1-x}N/GaN$  SLs: (1) transition between quantum energy levels in SLs; (2) diagonal transition between shallow donors and acceptors; (3) transition between donors and acceptors; (4) transition between deep donors and acceptors; (5) band edge transition of GaN.

相同,  $e_{31}, e_{33}$  为压电常量,  $C_{13}, C_{33}$  为弹性常量,  $\epsilon_x$  为表面内应力, 阱中总电场可以写作

$$F_w = \frac{L^b(P_{total}^w - P_{total}^b)}{L^w\epsilon_b + L^b\epsilon_w} \quad (4)$$

$P_{total}^w, P_{total}^b$  是阱和垒中总的极化电荷,  $\epsilon$  为介电常数。假设对于  $Al_xGa_{1-x}N$  和 GaN 都为  $10\epsilon_0$ ,  $L^w$  和  $L^b$  为阱和垒的宽度。将样品 B 的数据  $x = 12\%$ ,  $L^w = L^b = 3.5 \text{ nm}$ ,  $\epsilon_b = \epsilon_w = 10\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-11} \text{ F/m}$ , 代入可得  $\Delta V_{PE} = F_w L = 209 \text{ meV}$ 。

在低激发强度下, 主要是低能量的电子-空穴对的对角线跃迁, 即图 4 中 (2) 所示, 由于极化效应引起电荷分离, 波函数交叠比较小, 这种过程很容易饱和。随着激发强度的增强, 高能量的电子-空穴对的复合占主导, 即图 4 中的 (3) 所示, 因此峰位向高能端移动。依照上述计算结果, 由能带的倾斜产生的峰移至少会在 209 meV 左右, 再加上势能波动的影响, 与实验观察的峰位移动的 260 meV 已经比较接近。因此我们相信, 极化效

应在  $\text{p-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  SLs 的 UVL 随着激发强度的增强而蓝移的过程中起着主要作用。

## 4 结 论

上述实验数据表明,随着 Mg 流量的增加,由于深施主 ( $\text{Mg}_{\text{Ga}}\text{V}_{\text{N}}$ ) 和浅受主 ( $\text{Mg}_{\text{Ga}}$ ) 自补偿效应的影响,SLs 的空穴浓度下降,UVL 峰位红移;当高温退火时,随温度升高出现先增加至饱和继而

迅速下降的趋势,峰位红移。这些现象都揭示了 UVL 是浅施主 ( $\text{V}_{\text{N}}\text{H}$ ) 与浅受主 ( $\text{Mg}_{\text{Ga}}$ ) 对之间的跃迁的物理本质,并取决于深浅施主杂质能级状况的相对变化。随着激发强度的增强,UVL 峰位有 260 meV 的蓝移,结合 SLs 强极化场下的能带模型的分析,我们认为这是由于极化效应导致的锯齿状的能带中,浅施主 ( $\text{V}_{\text{N}}\text{H}$ ) 与浅受主 ( $\text{Mg}_{\text{Ga}}$ ) 对之间的跃迁方式的改变引起的现象。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] Peter Kozodoy, Monica Hansen, Steven P DenBaars, *et al.* Enhanced Mg doping efficiency in  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}/\text{GaN}$  superlattices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**(24):3681-3683.
- [ 2 ] Peter Kozodoy, Yulia P Smorchkova, Monica Hansen, *et al.* Polarization-enhanced Mg doping of  $\text{AlGaN}/\text{GaN}$  superlattices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**(16):2444-2446.
- [ 3 ] Li Y L, Schubert E F, Graff J W, *et al.* Low-resistance ohmic contacts to p-type GaN [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**(19):2728-2730.
- [ 4 ] Nakamura S. *GaN and Related Materials II* [M]. Amsterdam: S. J. Pearton, 1999, 1-46.
- [ 5 ] Zhou Xurong, Qin Zhixin, Lu Lin, *et al.* The influence of  $\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  superlattice interlayer on the strain and threading dislocations density of  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  grown on  $\text{GaN}/\text{sapphire}$  [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(4):701-706 (in Chinese).
- [ 6 ] Liao Hui, Chen Weihua, Li Ding, *et al.* Microscopic structure of  $\text{Al}_{0.15}\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.84}\text{N}/\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  and  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}/\text{GaN}$  of  $\text{GaN}$ -based quantum-well [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(5):789-794 (in Chinese).
- [ 7 ] Michael A. Reshchikov, Hadis Morkoc. Luminescence properties from defects in GaN [J]. *J. Appl. Phys.*, 2005, **97**(6):061301-1-5.
- [ 8 ] Van C G de Walle, Neugebauer J. First-principles calculations for defects and impurities: Applications to III-nitrides [J]. *J. Appl. Phys.*, 2004, **95**(8):3851-3879.
- [ 9 ] Polyakov A Y, Smirnov N B, Govorkov A V, *et al.* Electrical and optical properties of doped p-type GaN superlattices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**(11):112127-1-3.
- [ 10 ] Lin T Y, Sheu Y M, Chen Y F. Origin of blue-band emission from Mg-doped  $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}/\text{GaN}$  superlattices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**(8):081912-1-3.
- [ 11 ] Kaufmann U, Kunzer M, Maier M, *et al.* Nature of the 2.8 eV photoluminescence band in Mg doped GaN [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**(11):1326-1328.
- [ 12 ] Kaufmann U, Schlotter P, Obloh H, *et al.* Hole conductivity and compensation in epitaxial GaN: Mg layers [J]. *Phys. Rev. B*, 2000, **62**(16):10867-10872.
- [ 13 ] Eckey L, Von Gfug U, Holst J, *et al.* Photoluminescence and Raman study of compensation effects in Mg-doped GaN epilayers [J]. *J. Appl. Phys.*, 1998, **84**(10):5828-5830.
- [ 14 ] Kaufmann U, Kunzer M, Obloh H, *et al.* Origin of defect-related photoluminescence bands in doped and nominally undoped GaN [J]. *Phys. Rev. B*, 1999, **59**(8):5561-5567.
- [ 15 ] Nakamura S, Mukai T, Senoh M, *et al.* Thermal annealing effects on p-type Mg-doped GaN films [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1992, **31**(2B):139-142.
- [ 16 ] Yasan A, McClintock R, Darvish S R, *et al.* Characteristics of high-quality p-type  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  superlattices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**(12):2108-2110.
- [ 17 ] Ambacher O, Smart J, Shealy J R, *et al.* Two-dimensional electron gases induced by spontaneous and piezoelectric polarization charges in N- and Ga-face  $\text{AlGaIn}/\text{GaIn}$  heterostructures [J]. *J. Appl. Phys.*, 1999, **85**(6):3222-3233.

## Ultraviolet Luminescence from Mg-doped $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ Superlattice

YU Tao, LI Rui, YANG Zi-wen, ZHANG Xiao-min, ZHANG Yan-zhao, CHEN Wei-hua, HU Xiao-dong

(State Key Laboratory for Artificial Microstructure and Mesoscopic Physics; School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China)

**Abstract:** Investigation on the origin and relative factors of ultraviolet luminescence (UVL) by photoluminescence and Hall measurements for the Mg-doped  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  superlattice with varying annealing temperature and excitation intensity is presented. The intensity of UVL increases to the maximum and then decreases sharply and the peak exhibits a redshift when the annealing temperature increased in the  $\text{N}_2$  atmosphere; at the same activating condition, the hole concentration of the sample and the intensity of UVL decreases and the peak shifts to the lower energy as the Mg content increases. The results indicated that the transition between the shallow donors ( $\text{V}_\text{N}\text{H}$ ) that is easily disassembled by heat and shallow acceptors ( $\text{Mg}_{\text{Ga}}$ ) caused UVL, which also competes with the transition between deep donors ( $\text{Mg}_{\text{Ga}}\text{V}_\text{N}$ ) and shallow acceptors ( $\text{Mg}_{\text{Ga}}$ ) due to the effect of self-compensation by redshift. The blueshift of UVL is about 260 meV with increasing the excitation density. Studying by the model of band structure of superlattice on the effect of polarization, it was suggested that UVL arises from the change of the transition between  $\text{V}_\text{N}\text{H}$  and  $\text{Mg}_{\text{Ga}}$  in a sawtooth-like band structure due to polarization effect. According to the early reports, the origin of UVL in Mg-doped GaN is still unclear. In this report, UVL is found in Mg-doped  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  superlattice and the difference from Mg-doped GaN is observed through the photoluminescence due to the strong polarization effect in superlattice. This study will help us to disclose the process of the radiative transition especially caused by defects in superlattice clearly and understand the origin of ultraviolet luminescence in these Mg-doped GaN-based materials further.

**Key words:** superlattice; defect luminescence; ultraviolet luminescence; polarization effect

**CLC number:** O472.3; O482.31

**PACS:** 78.55.Cr

**PACC:** 7855

**Document code:** A