文章编号：1000-7032(2010)01-0091-05

In气氛下晶体生长对Mg掺杂p-$Al_xGa_{1-x}N$激活能的影响

张延召[1]，秦志新[1*]，桑立雯[1]，许正昱[1]，于 涛[1]，
杨子文[1]，沈 波[1]，张国义[1]，赵 岚[2]，张向锋[2]，成彩晶[2]，孙维国[2]
（1. 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；
2. 洛阳光电研究所，河南 洛阳 471009）

摘要： Ⅲ-Ⅴ族氮化物宽禁带半导体材料体系中，普通方法生长的p型外延层电导率一般都很低，成为了制约器件性能提高的瓶颈。在p-$Al_xGa_{1-x}N$材料中，Mg受主的激活能较大，并且随Al组份增加而增大。通过在p-$Al_xGa_{1-x}N$材料生长过程中引入三甲基铟(TMIn)，发现能有效地降低$Al_xGa_{1-x}N$材料中受主态的激活能。为研究不同In气氛下生长的p-$Al_xGa_{1-x}N$材料的性质，在使用相同二茂基镁(CP2Mg)的情况下，改变TMIn流量，生长了A，B，C和D四块样品。X射线衍射(XRD)组份分析表明：在1 100 ℃下生长$Al_xGa_{1-x}N$外延层时，In的引入不会影响晶体组份。利用变温霍尔(Hall)测试研究了p-$Al_xGa_{1-x}N$材料中受主的激活能，结果表明：In气氛下生长的外延层相比无In气氛下生长的外延层，受主激活能明显降低，电导率显著提高。采用这种方法改进深紫外发光二极管(LED)的p-$Al_xGa_{1-x}N$层后，LED器件性能明显提高。

关 键 词： p-$Al_xGa_{1-x}N$；In气氛；激活能；深紫外LED
中图分类号： O472.4 **PACS：** 72.80.Eg；73.61.Ey **PACC：** 7280E；7360L **文献标识码：** A

1 引 言

室温300 K下，通过改变Al组份可以实现$Al_xGa_{1-x}N$材料的带隙宽度从3.42 eV(GaN)到6.2 eV(AlN)的变化，对应截至波长在365～200 nm之间可调。因此，在深紫外发光二极管(LED)和太阳光盲探测器(截至波长280 nm，对应Al组分0.45)器件中，$Al_xGa_{1-x}N$作为一种理想的半导体材料被广泛应用[1,2]。然而，高电导率$Al_xGa_{1-x}N$材料的生长却非常困难[3]。其中，高p型电导率的$Al_xGa_{1-x}N$材料的生长尤为困难，目前已经成为限制器件性能提高的重要因素。

对于$Al_xGa_{1-x}N$材料的p型掺杂，目前使用的主要掺杂剂是Mg，即在MOCVD系统中引入CP2Mg反应气体，Mg原子通过替位形成受主态。然而，由于这些受主态的激活能较大，并且随Al组份增加而增大[4]，因此p-$Al_xGa_{1-x}N$材料的电导率一般都很低。有研究表明：通过δ掺杂[5]，调制掺杂[6]以及Mg原子与其它原子共掺[7～9]等方法可以提高p-$Al_xGa_{1-x}N$材料的电导率，但结果并不是特别理想。

本文提出了在p-$Al_xGa_{1-x}N$生长过程中，通入掺杂气体CP2Mg的同时辅助通入TMIn的生长方法。分析了In的引入对p-$Al_xGa_{1-x}N$材料电学性质的影响。XRD和变温Hall测量分别被用来分析材料的Al组份和受主态的激活能，并得出了不同In氛围下生长的样品的受主激活能的变化规律。最后，研究了利用In气氛辅助p型生长法改进深紫外LED的p-$Al_xGa_{1-x}N$层后，其电学及光学性质的改善情况。

2 实 验

实验所用样品是采用MOCVD系统在*c*-面(0001)蓝宝石衬底上生长的。三甲基镓(TMGa)、三甲基铝(TMAl)和氨气(NH_3)分别被用作Ga源、Al源和N源，高纯氢气(H_2)用作载气。图1为样品结构，首先，使用脉冲调制原子层外延生长(PALE)的方法[10]在蓝宝石衬底上沉积AlN缓冲

收稿日期： 2009-04-01；**修订日期：** 2009-11-20
基金项目： 国家自然科学基金(10774001，60736033，60776041，60876041)；国家重点基础研究发展计划(2006CB604908，2006CB921607)；国家"973"计划(TG2007CB307004)资助项目
作者简介： 张延召(1980－)，男，河南许昌人，主要从事深紫外LED和$Al_xGa_{1-x}N$材料物性的研究。
*：通讯联系人；E-mail：zxqin@pku.edu.cn，Tel：(010)62759726

层;其次,在1 200 ℃下外延生长了300 nm的AlN层;然后,在1 100 ℃下外延生长700 nm的p-$Al_xGa_{1-x}N$层,通入CP2Mg用来实现p型掺杂,同时通入TMIn用来形成In气氛的生长环境,保持TMGa、MAl、NH_3和CP2Mg的流量相同,改变TMIn流量(样品A:0 sccm,样品B:40 sccm,样品C:80 sccm和样品D:120 sccm)得到不同In气氛下外延生长的p-$Al_xGa_{1-x}N$层;最后,外延生长了15 nm的p-GaN盖层(用来实现与金属电极的欧姆接触)。所有样品在950 ℃空气氛围下进行了20 min的退火激活后,依据范德堡(Van der Pauw)测量的图形要求,沉积了Ni(15 nm)/Au(35 nm)电极,然后在600 ℃空气氛围下退火1 min。最后利用等离子体刻蚀的方法,刻蚀掉了未被电极覆盖GaN盖层,以避免p-GaN层对测量的影响。

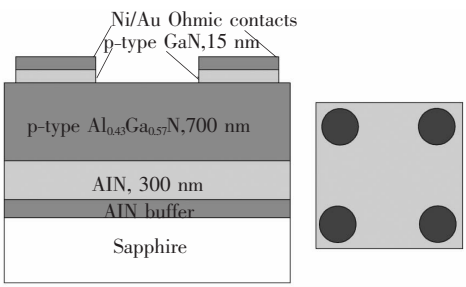

图1 样品结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of sample layer structure

通过XRD表征了p-$Al_xGa_{1-x}N$外延层的晶体质量,并确定了其Al组份。通过改进的范德堡四探针法对室温下样品的电阻率进行了测量。利用变温Hall测量分析和对比了A、B、C和D四块样品的受主激活能。在保持其它生长和实验条件相同的情况下,利用In气氛辅助p型生长的方法改进了深紫外LED的p-$Al_xGa_{1-x}N$层,并对其电学及光学性质进行了比较分析。

3 结果与讨论

图2所示是利用XRD对样品A和B(002)面进行扫描的结果。样品A的p-$Al_xGa_{1-x}N$层是在无In气氛下生长的,而样品B的p-$Al_xGa_{1-x}N$层是在有In气氛下生长的。以蓝宝石c-面的衍射峰位41.68°作为参考点,样品A和样品B的p-$Al_xGa_{1-x}N$层对应的峰位均为35.17°。样品p-$Al_xGa_{1-x}N$层的厚度为700 nm,足以释放由于同下面AlN层晶格失配产生的应力,因此可以通过图中峰位的偏移来确定p-$Al_xGa_{1-x}N$层Al组份。结果表明:无论有无In气氛,p-$Al_xGa_{1-x}N$层Al组份都是0.43。即在1 100 ℃的高温生长条件下,In气氛不会影响材料的合金组份。图中36.01°处的衍射峰位对应于AlN(300 nm)外延层。有报道,In作为表面活性剂会改善晶体的质量[11,12]。但XRD分析结果表明,In对线位错密度的影响并不明显。

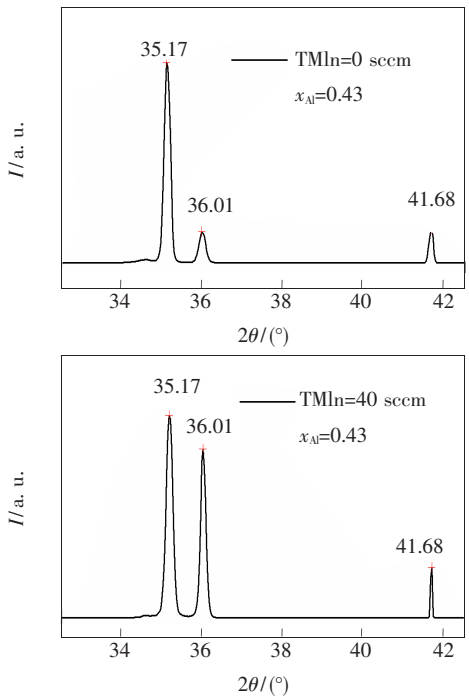

图2 样品A和B(002)面的XRD谱

Fig. 2 XRD (002)-plane 2θ scan patterns for samples

由于$Al_{0.43}Ga_{0.57}N$层下面的AlN层具有很高的电阻(远大于$Al_{0.43}Ga_{0.57}N$层的电阻),可以被视为绝缘层。另外,样品的p-GaN盖层未被电极覆盖的部分已经被刻蚀掉,因此测量得到样品的电阻率可以认为就是p-$Al_{0.43}Ga_{0.57}N$层的电阻率。室温下,通过改进的范德堡四探针法测量得到,无In氛围下生长的样品A的p-$Al_{0.43}Ga_{0.57}N$层电阻率大于1×10^6 Ω·cm,而在In氛围下生长的样品B、C和D的p-$Al_{0.43}Ga_{0.57}N$层电阻率约为10^4 Ω·cm量级。

图3(a)所示是变温Hall测量测得的p-$Al_{0.43}Ga_{0.57}N$层电阻率随温度的变化。随温度的升高,电阻率呈指数下降,且In气氛下生长的样品电阻率小于无In的情况。在850 K时,电阻率分别趋于3,40 Ω·cm, p-$Al_{0.43}Ga_{0.57}N$层电阻

率随温度的变化可以表示为

$$\rho(T) = \rho_0 e^{E_A/kT}, \quad (1)$$

其中 $\rho(T)$ 是样品温度 T 时的电阻率，E_A 是受主的激活能。图 3(b)所示是电阻率的对数 $\ln(\rho)$ 随温度倒数 $1/T$ 的变化。依据公式(1)，用线性拟合的方法可以得到，样品 A(TMIn = 0 sccm)、B(TMIn = 40 sccm)、C(TMIn = 80 sccm)和 D(TMIn = 120 sccm)的受主激活能分别为 579，361，259，355 meV。即，在 In 气氛下生长的 p-$Al_{0.43}Ga_{0.57}N$ 层具有更低的受主激活能，更容易被热激发，在室温下具有更低的电阻率。

图 4 所示为 p-$Al_{0.43}Ga_{0.57}N$ 层受主激活能随

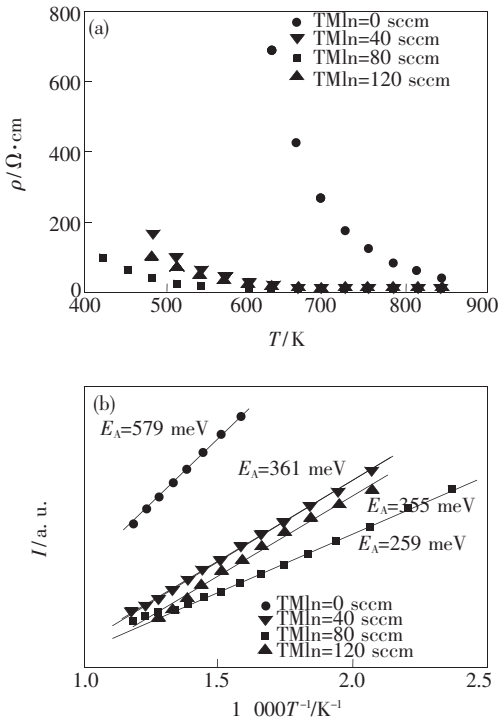

图 3　(a)样品 p-$Al_{0.43}Ga_{0.57}N$ 层电阻率 ρ 随温度 T 的变化；(b)电阻率对数 $\ln(\rho)$ 随温度倒数 $1/T$ 的变化，利用公式(1)进行线性拟合得到样品 A(TMIn = 0 sccm)、B(TMIn = 40 sccm)、C(TMIn = 80 sccm)和 D(TMIn = 120 sccm)的受主激活能分别为 579，361，259，355 meV。

Fig. 3　(a) Temperature variation of resistivity of samples; (b) The semilog plot of ρ *vs* $1/T$. The fitted values of E_A (the acceptor activation energy) with Eq. (1) are 579, 361, 259 and 355 meV for samples A (TMIn = 0 sccm), B (TMIn = 40 sccm), C (TMIn = 80 sccm) and D (TMIn = 120 sccm), respectively.

TMIn 流量的变化。随着 TMIn 流量的增加，受主的激活能降低，在 TMIn 流量为 80 sccm 时，受主的激活能最低为 259 meV。当 TMIn 流量进一步增加，受主激活能会出现增加。根据前人的报道：在利用共掺方法生长 p 型材料的过程中，会形成受主-施主-受主(A-D-A)结构的复合物[13,14]。这种结构等效于一个受主，但由于施主和受主之间的相互吸引作用，使得这种复合物具有更低的激活能[15]。另有报道认为，掺杂的 In 在 $Al_xGa_{1-x}N$ 材料中作为施主态存在。因此，在 In 气氛下进行 p-$Al_{0.43}Ga_{0.57}N$ 外延层的生长时，由于 Mg 和 In 的同时存在，可能会形成 A-D-A 结构的复合物，从而使得材料中受主激活能降低；另外一方面，In 可能同时作为表面活性剂降低了材料中的点缺陷浓度。这都会使得 In 气氛下生长的 p-$Al_{0.43}Ga_{0.57}N$ 层在室温下具有更低的电阻率。

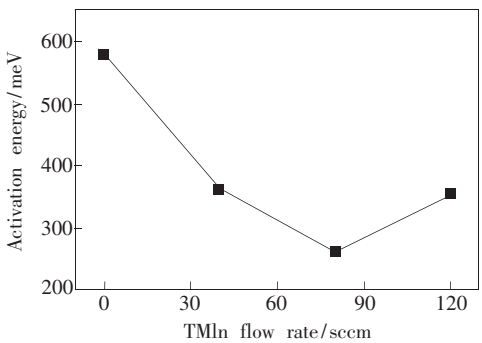

图 4　p-$Al_{0.43}Ga_{0.57}N$ 层受主激活能随 TMIn 流量的变化

Fig. 4　The variation of acceptor activation energy with TMIn flow rates

图 5(a)所示为深紫外 LED(峰值波长为 323 nm)的结构示意图。采用优化的电极结构，仅改变 p-$Al_{0.43}Ga_{0.57}N$ 层的生长条件，即分别采用有 In 气氛和无 In 气氛的生长条件，同时保持其它生长和工艺条件相同。图 5(b)所示为两种方法得到的深紫外 LED 的电致发光(EL)谱和 *I-V* 特性的比较。结果表明：利用 In 气氛下生长法改进的 LED 的 p-$Al_{0.43}Ga_{0.57}N$ 层后，LED 的 EL 谱的强度大于无 In 情况，且具有更小的串联电阻。这说明，In 气氛下生长的 p-$Al_{0.43}Ga_{0.57}N$ 层具有更高的 p 型电导率，更有利于实现空穴的注入，而空穴注入不足正是目前限制 LED 发光效率提高的一个重要因素。

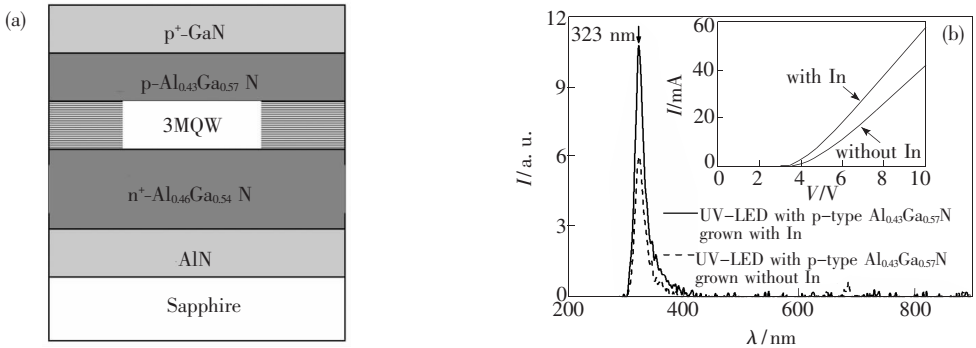

图5 (a)UV-LED结构示意图;(b)利用In气氛生长法改进LED的p型层后,UV-LED EL的变化情况。插图为*I-V*特性变化情况。

Fig. 5 (a) Schematic of UV-LED layer structure; (b) Comparison between EL spectrum of UV-LEDs fabricated with p-type $Al_{0.43}Ga_{0.57}N$ grown with In and without In. Inset shows the dc *I-V* curves of UV-LEDs.

4 结 论

通过对In气氛下生长的Mg掺杂p型$Al_xGa_{1-x}N$材料研究发现:在1 100 ℃高温的生长条件下,In气氛的存在不会影响$Al_xGa_{1-x}N$外延层的合金组份,即In只是作为掺杂量级和表面活性剂发挥作用;In气氛下生长的p-$Al_xGa_{1-x}N$材料具有更低的受主激活能和样品电阻率,且随着TMIn流量的增加,p-$Al_xGa_{1-x}N$材料受主的激活能降低,当TMIn流量为80 sccm时出现激活能的最低点。我们认为:在材料生长过程中In可能以掺杂量级进入了p-$Al_xGa_{1-x}N$外延层,作为表面活性剂减少了材料中的点缺陷,并与Mg形成A-D-A结构的复合物(等效于一个受主),降低了受主激活能。利用In气氛下生长法改进LED的p-$Al_xGa_{1-x}N$层后,降低了LED的串联电阻,使得发光效率得到提高。

参 考 文 献:

[1] Nishida Toshio, Saito Hisao, Kobayashi Naoki. Efficient and high-power AlGaN-based ultraviolet light-emitting diode grown on bulk GaN [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**(6):711-713.

[2] WalKer D, Zhang X, Saxler A, *et al.* $Al_xGa_{1-x}N$ ultraviolet photodetectors grown on sapphire by metal-organic chemical-vapor deposition [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**(8):949-951.

[3] Zhou Xurong, Qin Zhixin, Lu Lin, *et al.* The influence of GaN/$Al_xGa_{1-x}N$ superlattice(SLs) interlayer(IL) on the strain and threading dislocations(TDs) density of $Al_xGa_{1-x}N$ grown on GaN/sapphire [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(4):701-706 (in Chinese).

[4] Nam K B, Nakarmi M L, Li J, *et al.* Mg acceptor level in AlN probed by deep ultraviolet photoluminescence [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**(5):878-890.

[5] Nakarmi M L, Kim K H, Li J, *et al.* Enhanced p-type conduction in GaN and AlGaN by Mg-delta-doping [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**(18):3041-3043.

[6] Saxler A, Mitchel W C, Kung P, *et al.* Aluminum gallium nitride short-period superlattices doped with magnesium [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**(14):2023-2025.

[7] Kim K S, Yang G M, Lee H J. The study on the growth and properties of Mg doped and Mg-Si codoped p-type GaN [J]. *Solid-State Electron.*, 1999, **43**(6):1807-1812.

[8] Wu R Q, Shen L, Yang M, *et al.* Enhancing hole concentration in AlN by Mg: O codoping: Ab initio study [J]. *Phys. Rev.* B, 2008, **77**(7):073203-1-4.

[9] Kim K S, Han M S, Yang G M, *et al.* Codoping characteristics of Zn with Mg in GaN [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**(7):1123-1125.

[10] Sang L W, Qin Z X, Fang H, *et al.* Reduction in threading dislocation densities in AlN epilayer by introducing a pulsed

atomic-layer epitaxial buffer layer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **93**(12):122104-1-3.

[11] Tamulaitis G, Kazlauskas K, Jursenas S, *et al.* Optical bandgap formation in AlInGaN alloys [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**(14):2136-2138.

[12] Altahtamouni T M, Sedhain A, Lin J Y, *et al.* Si-doped high Al-content AlGaN epilayers with improved quality and conductivity using indium as a surfactant [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**(9):092105-1-3.

[13] Katayama-Yoshida H, Nishimatsu T, Yamamoto T, *et al.* Comparison between the theoretical prediction of codoping and the recent experimental evidences in p-type GaN AlN ZnSe $CuInS_2$ and n-type diamond [J]. *Phys. Stat. Sol.* (b), 1998, **210**(40):429-436.

[14] Katayama-Yoshida H, Nishimatsu T, Yamamoto T, *et al.* Codoping method for the fabrication of low-resistivity wide band-gap semiconductors in p-type GaN p-type AlN and n-type diamond: prediction versus experiment [J]. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2001, **13**:8901-8914.

[15] Adam M. Payne, David Nicol, Hun Kang, *et al.* Investigation of molecular co-doping for low ionization energy p-type centers in GaN [J]. *Phys. Stat. Sol.* C, 2005, **2**(7):2463-2467.

Influence of Indium Doping on Acceptor Activation Energy in p-type $Al_xGa_{1-x}N$

ZHANG Yan-zhao[1], QIN Zhi-xin[1], SANG Li-wen[1], XU Zheng-yu[1], YU Tao[1], YANG Zi-wen[1], SHEN Bo[1], ZHANG Guo-yi[1], ZHAO Lan[2], ZHANG Xiang-feng[2], CHENG Cai-jing[2], SUN Wei-guo[2]

(1. *State Key Laboratory of Artificial Microstructure and Mesoscopic Physics*, *School of Physics*, *Peking University*, *Beijing* 100871, *China*;
2. *Luoyang Optoelectronic Institute*, *Luoyang* 471009, *China*)

Abstract: Influence of Indium doping on acceptor activation energy in p-type $Al_xGa_{1-x}N$ was presented. The p-type $Al_xGa_{1-x}N$ epilayers were grown on AlN/sapphire templates by metal organic chemical vapor deposition (MOCVD). TMIn flow rate is varied as 0, 40, 80 and 120 sccm while keeping other growth conditions changeless. X-ray diffraction (XRD) was used to determine the crystalline quality and Al composition in $Al_xGa_{1-x}N$ epilayers. At room temperature, the resistivity of p-type $Al_{0.43}Ga_{0.57}N$ epilayer grown In doping is in order of $10^4\ \Omega\cdot$cm, but that grown without In is above $1\times10^6\ \Omega\cdot$cm. Variable temperature Hall-effect measurements were employed to determine the acceptor activation energy in p-type $Al_{0.43}Ga_{0.57}N$ epilayers. It was seen that the acceptor activation energy decreases significantly with the introduction of In. The minimum of 259 meV is obtained at TMIn flow rate of 80 sccm. It was suggested that acceptor-donor-acceptor (A-D-A) complexes could be formed in p-type $Al_{0.43}Ga_{0.57}N$ epilayers. The formation of A-D-A complexes would decrease the acceptor activation energy in p-type $Al_{0.43}Ga_{0.57}N$ epilayers due to lower activation energy for A-D-A complexes. In order to verify the influence of the In-ambient on acceptor activation energy, the ultraviolet light-emitting diodes (UV-LEDs) were fabricated. It was seen that there are a lower turn-on voltage and a lower diode series resistance for the UV-LEDs fabricated with p-type $Al_{0.43}Ga_{0.57}N$ grown under In-doping, compared with that without In-ambient.

Key words: p-type $Al_xGa_{1-x}N$; In-ambient; activation energy; ultraviolet light-emitting diodes

CLC number: O472.4　　**PACS**: 72.80.Eg; 73.61.Ey　　**PACC**: 7280E; 7360L　　**Document code**: A

Received date: 2009-04-01