

文章编号: 1000-7032(2024)08-1325-09

NH₃/N₂复合热退火技术改善高浓度Mg掺杂GaN材料性能

蒋宗霖^{1,2}, 闫丹¹, 张宁¹, 魏同波^{1,2}, 王军喜^{1,2*}, 魏学成^{1,2*}

(1. 中国科学院半导体研究所 宽禁带半导体研发中心, 北京 100083;

2. 中国科学院大学 材料科学与光电技术学院, 北京 100049)

摘要: 研究了NH₃/N₂复合热退火技术对高浓度Mg掺杂GaN材料晶体质量、发光性质及导电性能的影响。实验结果表明,相较于传统N₂氛围高温热退火后处理工艺而言,NH₃氛围高温热退火后处理工艺可以改善高浓度Mg掺杂GaN材料的晶体质量,同时可以增进Mg受主原子的有效掺杂,使其光致发光谱中蓝光峰强度增强。采用NH₃氛围高温热退火结合N₂氛围低温热退火后处理工艺复合技术制备得到的高浓度Mg掺杂GaN材料内部背景电子浓度显著降低。这是由于在NH₃氛围高温热退火后处理工艺中,NH₃的热分解产物能够有效降低材料内N空位和间隙Ga原子等浅施主型缺陷浓度,最终改善高浓度Mg掺杂GaN材料的导电性能。

关键词: 氮化镓; Mg掺杂; 热退火工艺; 氨气

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20240130

Enhanced Properties of Heavily Mg-doped GaN by Combining Thermal Annealing Processes in NH₃/N₂

JIANG Zonglin^{1,2}, YAN Dan¹, ZHANG Ning¹, WEI Tongbo^{1,2}, WANG Junxi^{1,2*}, WEI Xuecheng^{1,2*}

(1. Research and Development Center for Wide Bandgap Semiconductors, Institute of Semiconductors,

Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China;

2. College of Materials Science and Opto-Electronic Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

* Corresponding Authors, E-mail: jxwang@semi.ac.cn; xcwei@semi.ac.cn

Abstract: The effect of a novel post-growth process, *i. e.* high-temperature thermal annealing process in NH₃, on the crystal quality, luminescence property, and electrical conductivity of the heavily Mg-doped GaN was studied. The experimental results showed that, compared with the traditional high-temperature annealing process in N₂, the high-temperature thermal annealing process in NH₃ can improve crystal quality in the heavily Mg-doped GaN, while promote the further effective doping of Mg acceptors, resulting in an enhancement of the intensity of the blue luminescence band in its photoluminescence spectra. The heavily Mg-doped GaN with significantly lower background electron concentration was obtained by combining high-temperature thermal annealing process in NH₃ with low-temperature thermal annealing process in N₂. This is because that the thermal decomposition products of NH₃ in the post-growth process can effectively reduce the concentration of shallow donor-type defects such as N vacancies and interstitial Ga atoms in the material, ultimately improving electrical conductivity of the heavily Mg-doped GaN.

Key words: gallium nitride; Mg doped; thermal annealing; ammonia

收稿日期: 2024-05-10; 修订日期: 2024-05-19

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFF0705600); 国家自然科学基金(62135013)

Supported by National Key R&D Program of China (2022YFF0705600); National Natural Science Foundation of China (62135013)

1 引 言

以氮化镓(GaN)为代表的Ⅲ-V族氮化物半导体材料具有直接带隙的特点,它们及其二元、三元合金被广泛应用于红外光、可见光及紫外光光电二极管(LED)、激光器(LD)以及探测器、太阳能电池等光电器件中^[1-2]。这些器件的广泛应用离不开p型GaN材料的成功制备^[3-4]。但是,p型GaN材料的性能表现始终限制着GaN基光电器件的进一步发展^[5-7]。

目前,镁(Magnesium, Mg)是p型GaN材料中唯一有效的受主掺杂剂。Mg受主的热离化能与GaN材料生长模式相关^[8],对于传统*c*面生长的Mg掺杂GaN材料而言,其热离化能高达170 meV^[9]。由于Mg掺杂的GaN材料中存在着受主热离化能较高的问题,所以通过提升Mg受主的掺杂浓度来改善其导电性能至关重要。但是,高浓度Mg掺杂GaN材料中的空穴浓度并不随着Mg受主掺杂浓度的增加而线性增加,反而存在着下降的现象^[10]。这是由于在制备高浓度Mg掺杂GaN材料的过程中,大量施主型杂质^[11](如C、O杂质等)和本征的施主型缺陷^[12-13](如N空位、Ga间隙原子等)共同影响着高浓度Mg掺杂GaN材料最终的导电性能。这些施主型缺陷会提供电子,使得高浓度Mg掺杂GaN材料内存在较高的背景电子浓度,补偿了材料中Mg受主释放的空穴,即造成了补偿效应^[14]。Horita等^[15]研究发现,在掺杂效果不佳的Mg掺杂GaN材料中,其背景电子浓度可以达到空穴浓度的46%。Mohammad等^[16]认为,在MOCVD生长Mg掺杂的GaN过程中提高NH₃的流量可以降低N空位的浓度,但是高流量的NH₃会导致N_{ca}反位缺陷的形成,其同样以施主型缺陷存在于GaN体内。Okumura等^[17]认为在MBE生长Mg掺杂的GaN过程中,降低生长温度可以减少施主型缺陷的形成。但是,Yang等^[18]发现在MOCVD低温生长的过程中,C、O杂质及其络合物会大量形成,其作为施主型杂质同样会增加材料内背景电子浓度。可见,通过改变材料生长工艺难以调控高浓度Mg掺杂GaN材料体内施主型杂质和本征缺陷浓度。由于p型GaN材料后处理工艺的不可或缺性^[19],改善后处理工艺是降低高浓度Mg掺杂GaN材料背景电子浓度和改善材料晶体质量的可能策略^[20]。目前,Mg掺杂GaN材料的传统后处理工艺为N₂氛围高温热退火工艺,其目的是打破材料中的Mg—

H键,激活Mg受主释放空穴^[21]。但是,对于高浓度Mg掺杂的GaN材料而言,传统的N₂高温热退火工艺反而会抑制Mg受主的激活,这是因为该工艺会导致以N空位为主的施主型缺陷形成,使得材料内背景电子浓度进一步升高^[22-23]。所以在后处理工艺中向材料补充一定量的N原子至关重要。考虑到NH₃相较于N₂而言具有更低的热分解温度,同时其热分解产物可以向GaN材料补充N原子^[24],因此在传统后处理工艺中引入NH₃氛围热退火可以解决上述传统后处理工艺存在的问题,预期改善高浓度Mg掺杂GaN材料的性质。

本文通过引入新的后处理工艺,即NH₃氛围高温热退火工艺结合N₂热退火复合热退火技术,对高浓度Mg掺杂的GaN材料的晶体结构、发光性质及导电性能进行了研究,并揭示了NH₃氛围高温热退火改善材料性能的原因。

2 实 验

2.1 样品制备

实验中采用MOCVD技术生长高浓度Mg掺杂的GaN薄膜样品。在以*c*面蓝宝石作为衬底的非故意掺杂的GaN模板上生长厚度为500 nm的高浓度Mg掺杂GaN薄膜。样品中的Mg掺杂浓度由动态二次离子质谱(SIMS)测定,其浓度为 $1.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 。将生长好的高浓度Mg掺杂的GaN材料继续进行原位热退火后处理工艺。第一批样品置于N₂氛围、700 °C条件下退火10 min,这是低浓度Mg掺杂GaN的传统后处理工艺,将该批样品命名为N7样品。第二批样品先置于NH₃氛围、900 °C条件下退火20 min,后置于N₂氛围、700 °C条件下退火10 min,将该批次样品命名为A9N7样品。第三批样品同样先置于NH₃氛围、900 °C条件下退火20 min,后续降低N₂氛围中的退火温度,即在N₂氛围、600 °C条件下退火10 min,将该批次样品命名为A9N6样品。

2.2 样品表征

将上述制备得到的样品划成1 cm×1 cm的小方块后进行后续测试表征。样品 ω 摇摆曲线采用英国Bede公司的D1型高分辨X射线衍射仪(XRD)测得。光致发光谱(PL)测试采用IK Series He-Cd激光器(325 nm)作为激发光源,在室温条件、连续激发模式下激发的PL信号由配备PIXIS:256E CCD探测器的PI Spectro 2500i光谱仪采集。Hall测试采用范德堡测试法,在边长为1 cm

的正方形薄膜样品的四个顶角沉积Ni/Au金属。通过圆点传输线法(CTLTM)测得电流-电压曲线计算样品与Ni/Au金属的接触电阻率,本实验中使用的九种金属圆环配置为内圆半径 $r_i=45, 50, 55, 60, 70, 80, 90, 100, 110 \mu\text{m}$,外圆半径 $r_o=120 \mu\text{m}$ 。紫外光电子能谱(UPS)和X射线光电子能谱(XPS)均采用ESCALAB Xi+光电子能谱仪测定。XPS测定得到的各样品C 1s能级均以248.5 eV校准^[25]。UPS测试采用He I紫外光(21.22 eV)作为光源,测定得到的各样品费米能级以表面洁净的Au标样(功函数为5.10 eV)费米能级校准。XPS测定得到的各样品C 1s能级均以248.5 eV校准。UPS测试采用能量为21.22 eV的He I紫外光作为光源,各样品费米能级以表面洁净的Au标样(功函数为5.10 eV)费米能级校准。

3 结果与讨论

3.1 晶体质量及发光性质变化

图1对比了三组样品(0002)与(10 $\bar{1}2$)晶面 ω 摇摆曲线半高宽和体内位错密度。GaN材料体内的位错密度可通过下式计算得到^[26]:

$$D_s = \frac{\beta_{\text{tilt}}^2}{4.35 \cdot b_s^2}, \quad (1)$$

$$D_e = \frac{\beta_{\text{twist}}^2}{4.35 \cdot b_e^2}, \quad (2)$$

$$\beta = \sqrt{(\beta_{\text{tilt}} \cdot \cos \chi)^2 + (\beta_{\text{twist}} \cdot \sin \chi)^2}, \quad (3)$$

其中 D_s 和 D_e 分别表示螺位错密度和刃位错密度, β_{tilt} 和 β_{twist} 分别表示倾斜角和扭转角, β 表示XRD测试晶面 ω 摇摆曲线的半高宽, χ 表示该晶面与材料表面的夹角,(0002)与(10 $\bar{1}2$)晶面夹角为 42.75° , b_s 和 b_e 分别表示螺位错和刃位错伯格矢量,在GaN材料中螺位错伯格矢量 b_s 为 0.5185 nm ,刃位错伯格矢量 b_e 为 0.3189 nm ^[27]。

对于采用传统后处理工艺的N7样品,其(0002)晶面与(10 $\bar{1}2$)晶面的半高宽分别是 326.26 arcsec 和 353.49 arcsec ,计算得到的螺位错密度为 $2.14 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$,刃位错密度为 $7.79 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 。对于经历了在 NH_3 氛围、 900°C 条件下热退火20 min的样品而言,它们的半高宽和位错密度都有所下降。A9N7样品(0002)晶面与(10 $\bar{1}2$)晶面的半高宽分别为 306.95 arcsec 和 340.22 arcsec ,螺位错密度和刃位错密度分别下降至 $1.89 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 和 $7.49 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 。对于在 N_2 氛围中更低温度下热退火的A9N6样品,其位错密

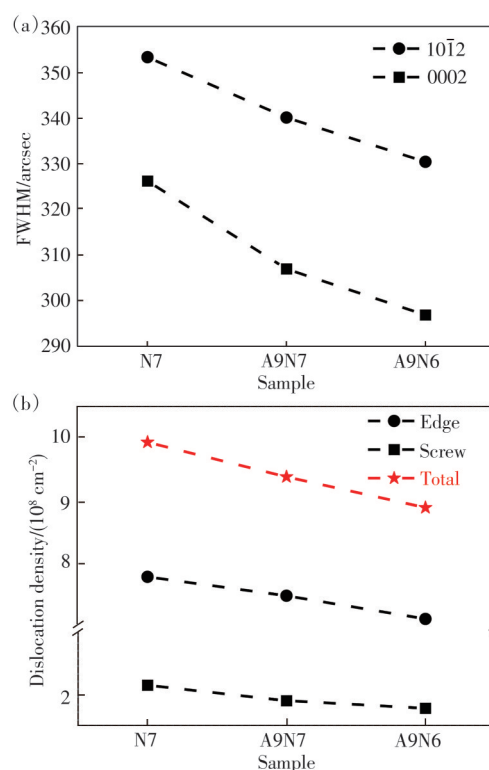


图1 N7、A9N7和A9N6样品:(a)(0002)与(10 $\bar{1}2$)晶面 ω 摇摆曲线FWHM,(b)体内位错密度

Fig. 1 FWHM of rocking curve in (0002) and (10 $\bar{1}2$) crystal plane (a) and dislocation density (b) of Sample N7, A9N7 and A9N6

度进一步下降,是三个样品中位错密度最小的样品。A9N6样品(0002)晶面与(10 $\bar{1}2$)晶面的半高宽分别为 296.82 arcsec 和 330.50 arcsec ,螺位错密度和刃位错密度分别下降至 $1.77 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 和 $7.12 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 。三个样品的总位错密度分别为 $9.93 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 、 $9.38 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 和 $8.89 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 。

从XRD结果中可以看到,在 NH_3 氛围、 900°C 高温条件下的原位热退火有助于改善高浓度Mg掺杂GaN材料的晶体质量;同时,降低 N_2 氛围下的热退火温度也可以改善材料的晶体质量。对于在 NH_3 氛围、且更低温度的 N_2 氛围退火的A9N6样品,相较于传统后处理工艺制备得到的N7样品而言,其总位错密度下降了10.4%。

由于GaN材料在 NH_3 气氛中的热退火温度为 900°C ,该温度下进行热退火能够为材料的晶格运动提供一定的能量,打破材料中原子之间的化学键,使得材料能够经历再结晶过程,一定程度上改善材料的晶体质量^[24]。除此之外,由于 NH_3 的热分解效应,其含N的分解产物可以与材料表面Ga原子结合,防止材料在高温退火过程中可能产

生的表面恶化的情况^[22-23]。所以引入 NH₃ 高温热退火工艺的同时降低 N₂ 热退火温度一定程度上降低了高浓度 Mg 掺杂 GaN 材料(0002)与(10 $\bar{1}2$)晶面的 ω 摇摆曲线半高宽和体内位错密度,改善了材料的晶体质量。

图 2 展示了三组样品的 PL 光谱。需要注意的是,PL 谱中的振荡峰属于法布里-珀罗干涉现象,是 GaN 薄膜样品 PL 谱的典型特征^[28-29]。可以看到,三个样品的 PL 谱都以 410 nm(3.02 eV)的蓝光峰为主。Mg 掺杂的 GaN 材料中的蓝光峰是受主对发光峰(DAP),涉及电子从浅施主杂质能级跃迁至 Mg_{Ga} 受主能级,一定程度上可以反映材料内 Mg 受主的掺杂效率^[30-31]。其中,A9N6 样品 PL 谱中的蓝光峰强度最大,A9N7 样品次之,而 N7 样品的蓝光峰强度最小。在更低温度下进行 N₂ 热退火使得蓝光峰强度增加,这是因为低温的 N₂ 退火可以减小 GaN 材料表面的热分解^[21]。

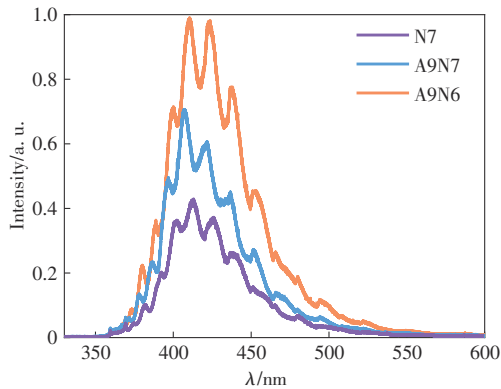


图 2 N7、A9N7 和 A9N6 样品的光致发光谱

Fig. 2 PL spectra of Sample N7, A9N7 and A9N6

PL 谱结果显示,在 N₂ 热退火前进行 NH₃ 高温热退火处理同样使得样品的蓝光峰有所增强。结合上述 XRD 结果分析,NH₃ 高温热退火的引入使得材料内部存在一定程度的晶格运动,能够改善晶体质量的同时,材料内部的 Mg 原子能够掺杂进入到 Ga 位,实现其进一步的有效掺杂。这一过程使得材料内 Mg_{Ga} 受主数量增多,从而导致与 Mg_{Ga} 受主能级相关的 PL 谱蓝光峰强度增强。值得注意的是,没有掺入进 Ga 晶格位置的 Mg 间隙原子在 GaN 材料中属于浅施主杂质^[12],当它们中的一部分掺杂进入 Ga 位,可实现材料背景电子浓度的下降。

3.2 导电特性及金属接触特性分析

三组样品的 Hall 测试结果列于表 1 中。可以看到,在高浓度 Mg 掺杂的 GaN 材料中,尽管存在

高浓度的受主杂质,但是其 Hall 系数不一定为正,即不能直接在 Hall 测试中展现出 p 型导电特性。这种现象在掺 Mg 的 InN 材料中同样存在,由于材料表面电子浓度过高,常温 Hall 测试不能直接展现其 p 型导电特性^[32]。对于高浓度 Mg 掺杂 GaN 而言,其内部大量的施主型缺陷提供的电子导致材料内背景电子浓度很高,所以其 Hall 系数呈现负数。Hall 测试中材料的 Hall 系数由内部电子、空穴的浓度和迁移率共同影响,其满足如下公式^[33]:

$$R_H = \frac{\gamma_H}{e} \frac{p\mu_p^2 - n\mu_n^2}{(p\mu_p + n\mu_n)^2} = \frac{\gamma_H}{e} \frac{p - nb^2}{(p + nb)^2}, \quad (4)$$

其中 γ_H 表示 Hall 散射因子,通常取 1; e 为电子电荷; p 和 n 分别表示材料内的空穴浓度和电子浓度; b 为电子与空穴的迁移率之比,即 $b = \mu_n / \mu_p$ 。一般而言,根据材料晶体质量的不同,GaN 材料中电子的迁移率是空穴迁移率的几十倍甚至上百倍^[34]。所以对于高浓度 Mg 掺杂的 GaN 材料而言,只有当其背景电子浓度比空穴浓度小 4 个数量级时,才能在 Hall 测试中测得正的 Hall 系数^[33]。

表 1 N7、A9N7 和 A9N6 样品的 Hall 测试结果

Tab. 1 Hall results of Sample N7, A9N7 and A9N6

Sample	Resistivity/ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Mobility/ ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	Carrier concentration/ (10^{17}cm^{-3})	Hall coefficient/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{C}$)
N7	0.199 0	99.45	3.159	-19.79
A9N7	1.312	15.65	3.045	-20.53
A9N6	1.191	14.89	3.526	17.72

对于 N7 样品而言,其 Hall 系数为负,这说明采用传统工艺制备得到的高掺 Mg 样品内部的背景电子浓度很高。N7 样品的载流子迁移率接近 $100 \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,显然这主要是电子参与导电的结果,这是因为理论计算表明 GaN 基材料的空穴迁移率最高只在 $50 \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 左右^[34]。由于在 N7 样品中主要由具有高迁移率的电子参与导电,所以其电阻率最低。当对高浓度 Mg 掺杂的 GaN 材料进行 NH₃ 热退火后,A9N6 与 A9N7 两样品中的载流子迁移率下降至 $15 \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 左右。根据上述的 XRD 结果,两样品的晶体质量相较于 N7 样品而言都有所改善,这说明两样品内载流子迁移率的下降不是由于内部位错导致,而是由于两个样品中背景电子浓度下降,在测试中展现出空穴导电的性质。相较于 A9N7 样品而言,A9N6 样品

经历了更低温度的 N₂ 热退火处理, 其 Hall 系数呈现出正数, 说明其内部的背景电子浓度进一步降低。这是因为材料在较高温度的 N₂ 热退火过程中, 其表面会发生一定的分解, 形成 N 空位缺陷, 影响其导电性能^[22-23]。

上述结果表明, 引入 NH₃ 氛围高温热退火工艺的同时, 降低后续 N₂ 氛围热退火可以有效降低高浓度 Mg 掺杂 GaN 材料内背景电子浓度, 使其直接展现出以空穴导电为主的 p 型导电特性。

图 3(a) 展示了 CTLM 测试示意图及等效电路示意图。在测试了九组不同配置金属圆环的电流-电压曲线后, 对不同配置下的总电阻 R 与 $\ln(r_o/r_i)$

r_i) 进行线性拟合, 得到截距 b 和斜率 k , 计算得出半导体与金属的接触电阻率。图 3(b)~(c) 展示了 N7、A9N7 和 A9N6 三个样品与 Ni/Au 金属接触的 CTLM 测试结果, 其接触电阻率分别是 $1.941 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、 $1.944 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、 $4.057 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。可以看到, N7 样品与 A9N7 样品的接触电阻率相近, 而 A9N6 样品的接触电阻率相较于前两者更大。这是由于 A9N6 样品内部背景电子浓度降低, 其费米能更加接近价带顶, 其与 p 型 NiO 的功函数之差变大, 它们的接触势垒变大^[35-37]。这导致了采用新工艺处理 A9N7 样品与 Ni/Au 金属的接触电阻率相比于其他样品而言接触电阻率更大。

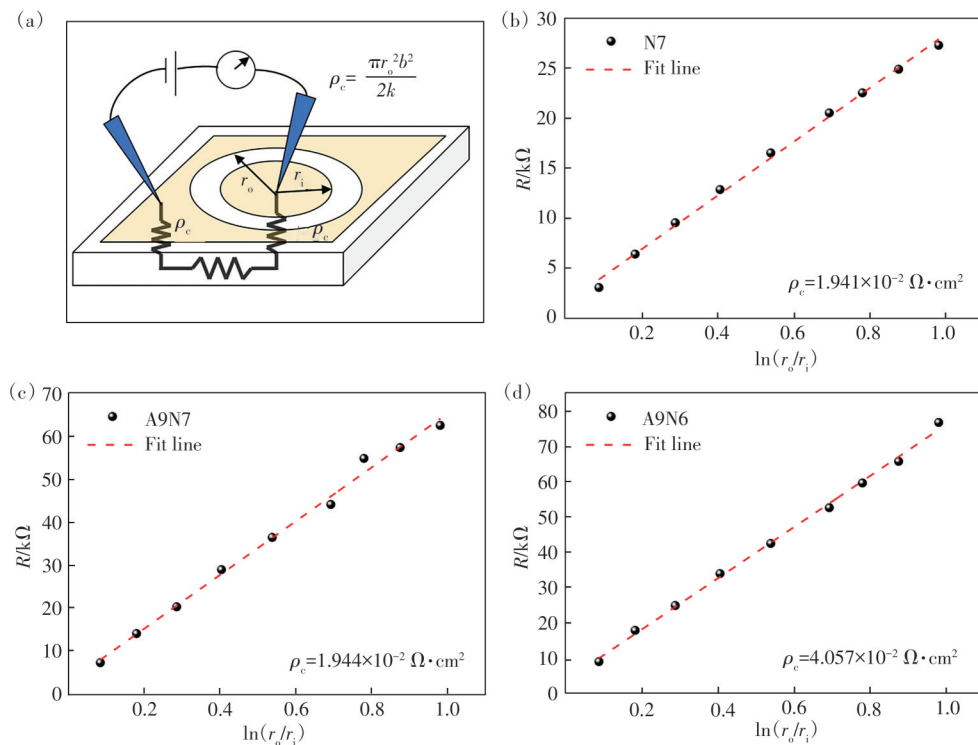


图 3 (a) 圆点传输线法测试金属与半导体的接触电阻率示意图及等效电路示意图; N7 样品(b)、A9N7 样品(c) 和 A9N6 样品(d) 的圆点传输线测试结果

Fig. 3 (a) Schematic diagram and equivalent circuit diagram of CTLM test for contact resistivity between metal and semiconductor. The CTLM results of Sample N7(b), A9N7(c) and A9N6(d)

3.3 表面能带结构及缺陷分析

图 4 为三组样品的 UPS 能谱图。UPS 电子能谱能够反映材料表面价带附近的能带结构。图 4(a) 是样品 UPS 中的二次电子截止边, N7、A9N7 和 A9N6 三个样品的二次电子截止边分别为 16.87, 16.77, 16.77 eV, 它们在 0.1 eV 附近变动, 说明这三个样品的真空能级对齐^[38-39]。图 4(b) 是 UPS 电子低结合能端, 即价带顶附近, 其数值表示样品表面费米能级距离价带顶的距离。N7、

A9N7 和 A9N6 三个样品表面费米能级距离价带顶的距离分别为 2.26, 2.14, 2.05 eV。

Mg 掺杂的 GaN 材料表面能带普遍存在向下弯曲的现象, 产生这种现象的原因是表面 N 空位的存在^[40]。N 空位作为浅施主存在于 GaN 材料表面时, 为材料表面提供了大量的电子, 使得表面的费米能级远离价带, 更靠近导带, 所以产生表面能带向下弯曲的现象。上述 UPS 数据显示, 对于 A9N6 样品而言, 其表面费米能级距离价带顶最

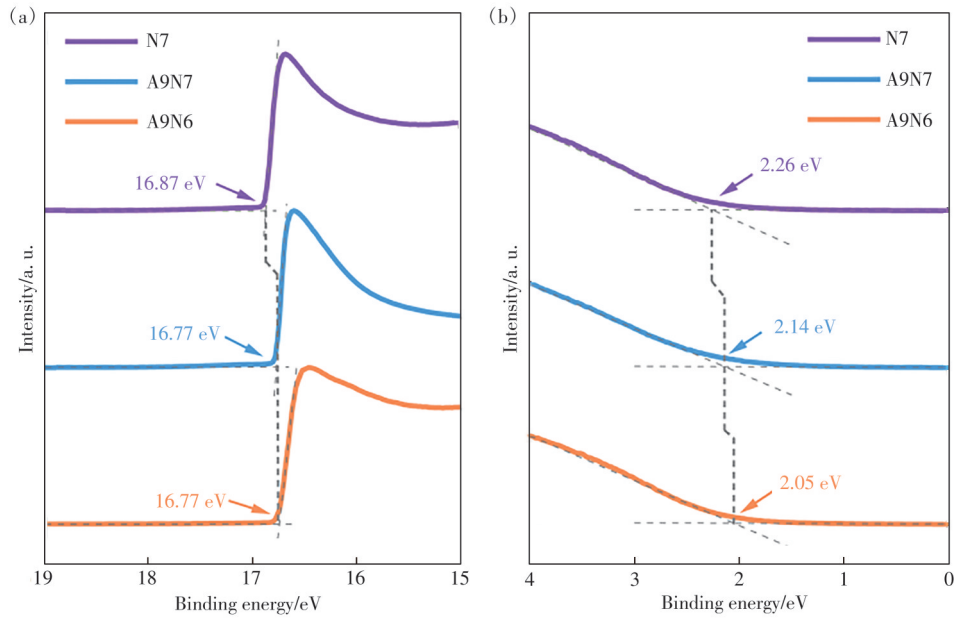


图 4 N7、A9N7、A9N6 样品的紫外线光电子能谱,其中结合能零点表示费米能级位置:(a)二次电子截止边;(b)价带顶附近
Fig. 4 Secondary electron cutoff (a) and valence band maximum (b) in UPS of Sample N7, A9N7 and A9N6. Note: 0 eV in binding energy represents the Fermi level

近,说明其能带弯曲程度较弱,其表面的 N 空位数量最少。这一结果表明,采用 NH₃ 高温热退火可以减少材料表面的 N 空位,减少该施主型缺陷的浓度,使得材料表面费米能级更靠近价带顶。考虑到绝大部分(99%)的 NH₃ 在 800~900 °C 高温时会发生分解^[41],所以样品在 NH₃ 氛围高温热退火的过程中,NH₃ 的分解产物可以为材料表面提供含 N 基团,填补材料表面的 N 空位。同时,降低 N₂

热退火温度,可以防止 GaN 材料表面的分解,减少 N 原子的缺失^[22-23]。这两者都可以减弱材料表面能带向下弯曲的程度。

如果采用新工艺制备得到的材料表面的 N 空位数量减少,则可以预期其表面的 Ga—N 成键比例会有所上升。

图 5 为三个样品的 XPS 能谱结果,可以反映材料表面化学元素的成键信息。如图 5(a)~(c)

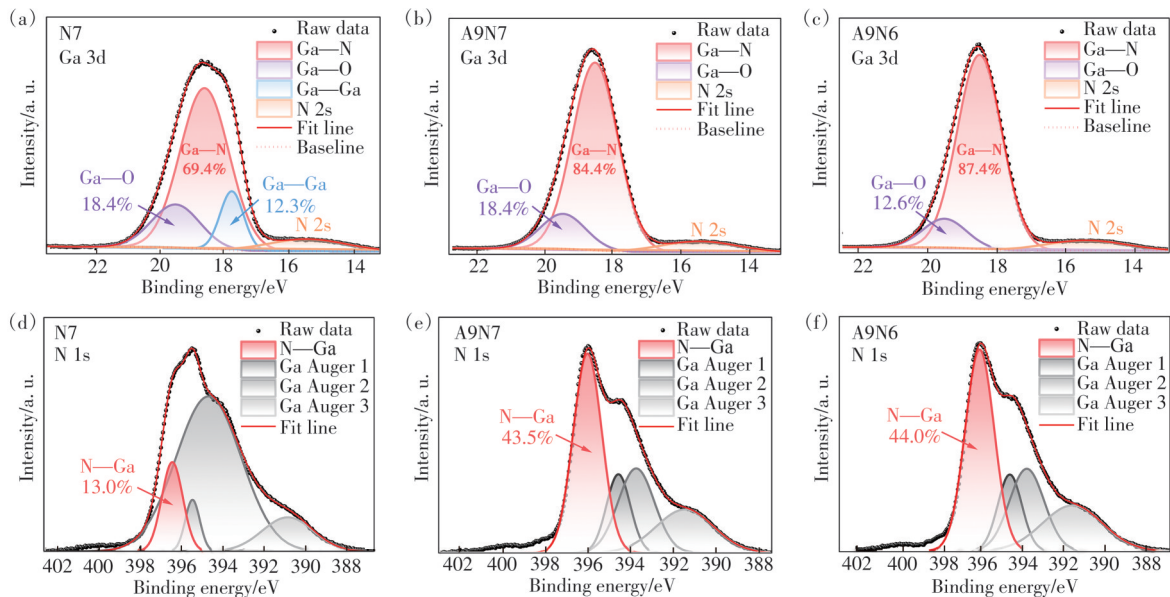


图 5 N7(a)、A9N7(b)和 A9N6(c)样品 XPS Ga 3d 峰能谱;N7(d)、A9N7(e)和 A9N6(f)样品 XPS N 1s 能谱

Fig. 5 XPS Ga 3d core level spectra with deconvolution of Sample N7 (a), A9N7 (b) and A9N6 (c). XPS N 1s of Sample N7 (d), A9N7 (e) and A9N6 (f)

所示, XPS Ga 3d 峰附近的精细扫描谱由两部分组成, 一部分是 Ga 原子的成键电子能谱, 另一部分是 N 2s 电子能谱。对于 Ga 3d 能级而言: N7 样品中, Ga—N 键占比 69.4%, Ga—O 键占比 18.4%, Ga—Ga 键占比 12.3%; A9N7 样品中, Ga—N 键占比 84.4%, Ga—O 键占比 18.4%; A9N6 样品中, Ga—N 键占比 87.4%, Ga—O 键占比 12.6%。上述 Ga 3d 化学键分峰中, Ga—N 键位于 (18.6±0.5) eV, Ga—O 键位于 (19.5±0.5) eV, Ga—Ga 键位于 (17.5±0.5) eV^[42]。如图 5(d)~(f) 所示, XPS N 1s 峰附近的精细扫描谱可以被分峰为 4 个子峰: N—Ga 键子峰和 3 个 Ga 的 LMM 俄歇峰。N7 样品的 N 1s 峰中 Ga 的俄歇峰占比很大, N—Ga 键只占 13.0%。结合 N7 样品的 Ga 3d 能级, 这应该是由 N7 样品表面存在过量的 Ga 原子引起的。对于在 NH₃ 氛围中退火后的 A9N7 和 A9N6 样品而言, 其 N 1s 中的 N—Ga 键占比分别升高至 43.5% 和 44.0%。上述 N 1s 化学键分峰中, N—Ga 键位于 (396.5±0.5) eV, Ga 的 LMM 俄歇峰分别位于 (395.5±0.5) eV、(394.0±0.5) eV 和 (391.0±0.5) eV^[43]。

上述三个样品的 Ga 3d 峰和 N 1s 峰数据表明, 采用新工艺进行后处理的高浓度 Mg 掺杂 GaN 材料表面 Ga 元素和 N 元素的成键比例更高。这是由于在新工艺后处理过程中, 含有 N 原子的 NH₃ 热分解产物可以与材料表面过量的 Ga 原子结合成键, 形成—Ga—(NH)—Ga—结构网络; 同时, 在更高温度的退火过程中, NH₃ 分解产生的含 N 产物可以直接掺入 Ga—N 结构网络中, 降低材料中 N 空位数量^[44]。而在 GaN 材料中, 过量的 Ga 原子(如 Ga 间隙原子、Ga 反位原子等)以及 N 空

位均是浅施主缺陷, 它们作为补偿性缺陷均会增加 GaN 材料的背景电子浓度^[13]。因此, 引入 NH₃ 氛围高温热退火在减少材料表面 N 空位的同时, 可以减少材料表面与 Ga 相关的施主型缺陷浓度。

4 结 论

本文研究了不同原位热退火后处理工艺对高浓度 Mg 掺杂的 GaN 材料结构、发光和电学性质的影响。实验证明, 在传统 N₂ 氛围热退火之前, 引入 NH₃ 氛围高温热退火的新工艺能够有效降低高浓度 Mg 掺杂 GaN 材料内部的背景电子浓度。

在 NH₃ 高温热退火工艺中, 材料内存在一定程度的晶格运动, 其晶体质量得到改善的同时, 在间隙处的 Mg 原子可以进入 Ga 位, 实现 Mg 受主的有效掺杂, 导致材料 PL 谱中蓝光峰强度增强。含有 N 原子的 NH₃ 分解产物等能够填补材料表面的 N 空位, 降低材料表面能带弯曲程度。同时, 这部分含 N 的分解产物还能与材料表面过量的 Ga 原子结合, 降低材料内与 Ga 相关的缺陷。而 Mg 间隙原子、N 空位以及 Ga 间隙原子等在高浓度 Mg 掺杂 GaN 材料中都属于浅施主型缺陷, 会导致材料内部较高的背景电子浓度。NH₃ 氛围高温热退火结合 N₂ 氛围低温热退火后处理工艺复合技术能够有效降低高浓度 Mg 掺杂的 GaN 材料中的施主型缺陷浓度, 从而降低其背景电子浓度, 使得其 Hall 系数呈现为正, 能够直接展现出为以空穴导电为主的 p 型导电特性。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址: <http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20240130>.

参 考 文 献:

- [1] MOUSTAKAS T D, PAIELLA R. Optoelectronic device physics and technology of nitride semiconductors from the UV to the terahertz [J]. *Rep. Progr. Phys.*, 2017, 80(10): 106501.
- [2] 严嘉彬, 孙志航, 房力, 等. 基于外延层转移的超薄垂直结构深紫外 LED [J]. *发光学报*, 2023, 44(2): 321-327. YAN J B, SUN Z H, FANG L, *et al.* An ultra-thin vertical deep ultraviolet LED realized by epilayer transfer [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(2): 321-327. (in Chinese)
- [3] AMANO H, KITO M, HIRAMATSU K, *et al.* P-type conduction in Mg-doped GaN treated with low-energy electron beam irradiation (LEEBI) [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1989, 28(12A): L2112-L2114.
- [4] NAKAMURA S, MUKAIT T, SENOH M, *et al.* Thermal annealing effects on P-type Mg-doped GaN films [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1992, 31(2B): L139-L142.
- [5] KHAN A, BALAKRISHNAN K, KATONA T. Ultraviolet light-emitting diodes based on group three nitrides [J]. *Nat. Photon.*, 2008, 2(2): 77-84.

- [6] LIANG Y H, TOWE E. Progress in efficient doping of high aluminum-containing group III-nitrides [J]. *Appl. Phys. Rev.*, 2018, 5(1): 011107.
- [7] KNEISSL M, SEONG T Y, HAN J, *et al.* The emergence and prospects of deep-ultraviolet light-emitting diode technologies [J]. *Nat. Photon.*, 2019, 13(4): 233-244.
- [8] CHEN K, ZHAO J G, DING Y, *et al.* Effects of Mg-doping temperature on the structural and electrical properties of nonpolar *a*-plane p-type GaN films [J]. *Chin. Phys. B*, 2023, 33(1): 016801.
- [9] 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): 878-880.
- [10] OBLOH H, BACHEM K H, KAUFMANN U, *et al.* Self-compensation in Mg doped p-type GaN grown by MOCVD [J]. *J. Cryst. Growth*, 1998, 195(1-4): 270-273.
- [11] MATTILA T, NIEMINEN R M. Point-defect complexes and broadband luminescence in GaN and AlN [J]. *Phys. Rev. B*, 1997, 55(15): 9571-9576.
- [12] REBOREDO F A, PANTELIDES S T. Novel defect complexes and their role in the *p*-type doping of GaN [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, 82(9): 1887-1890.
- [13] LYONS J L, VAN DE WALLE C G. Computationally predicted energies and properties of defects in GaN [J]. *npj Comput. Mater.*, 2017, 3(1): 12.
- [14] LYONS J L, JANOTTI A, VAN DE WALLE C G. Effects of hole localization on limiting *p*-type conductivity in oxide and nitride semiconductors [J]. *J. Appl. Phys.*, 2014, 115(1): 012014.
- [15] HORITA M, TAKASHIMA S, TANAKA R, *et al.* Hall-effect measurements of metalorganic vapor-phase epitaxy-grown *p*-type homoepitaxial GaN layers with various Mg concentrations [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2017, 56(3): 031001.
- [16] MOHAMMAD S N, BOTCHKAREV A E, SALVADOR A, *et al.* Proposed explanation of the anomalous doping characteristics of III-V nitrides [J]. *Philos. Mag. B*, 1997, 76(2): 131-143.
- [17] OKUMURA H, MARTIN D, MALINVERNI M, *et al.* Backward diodes using heavily Mg-doped GaN growth by ammonia molecular-beam epitaxy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2016, 108(7): 072102.
- [18] YANG J, ZHAO D G, JIANG D S, *et al.* Investigation on the compensation effect of residual carbon impurities in low temperature grown Mg doped GaN films [J]. *J. Appl. Phys.*, 2014, 115(16): 163704.
- [19] NAKAMURA S. Nobel lecture: background story of the invention of efficient blue InGaN light emitting diodes [J]. *Rev. Mod. Phys.*, 2015, 87(4): 1139-1151.
- [20] ZHANG C Y, ZHOU X L, KONG T, *et al.* Thermo-plasmonic assisted structural optimization of micro/nanocrystals based on single-particle spectroscopy [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2024, 12(8): 2849-2858.
- [21] NAKAMURA S, IWASA N, SENOH M, *et al.* Hole compensation mechanism of P-type GaN films [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1992, 31(5R): 1258-1266.
- [22] NAGAMORI M, ITO S, SAITO H, *et al.* Optimum rapid thermal activation of Mg-doped p-type GaN [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2008, 47(4S): 2865-2867.
- [23] LIN C F, CHENG H C, CHANG C C, *et al.* Properties of Mg activation in thermally treated GaN:Mg films [J]. *J. Appl. Phys.*, 2000, 88(11): 6515-6518.
- [24] ARIFF A, ZAINAL N, HASSAN Z. Annealing effects on polycrystalline GaN using nitrogen and ammonia ambients [J]. *Superlattices Microstruct.*, 2016, 97: 193-201.
- [25] GRECZYNSKI G, HULTMAN L. A step-by-step guide to perform X-ray photoelectron spectroscopy [J]. *J. Appl. Phys.*, 2022, 132(1): 011101.
- [26] NI R X, CHEN X, YAN J C, *et al.* Reducing stimulated emission threshold power density of AlGaN/AlN multiple quantum wells by Nano-trench-patterned AlN template [J]. *J. Alloys Compd.*, 2019, 777: 344-349.
- [27] METZGER T, HÖPLER R, BORN E, *et al.* Defect structure of epitaxial GaN films determined by transmission electron microscopy and triple-axis X-ray diffractometry [J]. *Philos. Mag. A*, 1998, 77(4): 1013-1025.
- [28] BILLEB A, GRIESHABER W, STOCKER D, *et al.* Microcavity effects in GaN epitaxial films and in Ag/GaN/sapphire structures [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, 70(21): 2790-2792.
- [29] HUMS C, FINGER T, HEMPEL T, *et al.* Fabry-Perot effects in InGaN/GaN heterostructures on Si-substrate [J]. *J. Appl. Phys.*, 2007, 101(3): 033113.

- [30] DEMCHENKO D O, DIALLO I C, RESHCHIKOV M A. Magnesium acceptor in gallium nitride. II. Koopmans-tuned Heyd-Scuseria-Ernzerhof hybrid functional calculations of its dual nature and optical properties [J]. *Phys. Rev. B*, 2018, 97(20): 205205.
- [31] XU C L, LIU K Z, YU Z H, *et al.* 193 nm laser annealing on p-GaN with enhanced hole concentration and wall-plug-efficiency in deep ultraviolet LED [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2023, 123(18): 182103.
- [32] MAHBOOB I, VEAL T D, MCCONVILLE C F, *et al.* Intrinsic electron accumulation at clean InN surfaces [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 92(3): 036804.
- [33] GUO L, WANG X Q, ZHENG X T, *et al.* Revealing of the transition from n- to p-type conduction of InN: Mg by photoconductivity effect measurement [J]. *Sci. Rep.*, 2014, 4(1): 4371.
- [34] PONCÉ S, JENA D, GIUSTINO F. Hole mobility of strained GaN from first principles [J]. *Phys. Rev. B*, 2019, 100(8): 085204.
- [35] CHEN L C, CHEN F R, KAI J J, *et al.* Microstructural investigation of oxidized Ni/Au Ohmic contact to p-type GaN [J]. *J. Appl. Phys.*, 1999, 86(7): 3826-3832.
- [36] HO J K, JONG C S, CHIU C C, *et al.* Low-resistance ohmic contacts to p-type GaN achieved by the oxidation of Ni/Au films [J]. *J. Appl. Phys.*, 1999, 86(8): 4491-4497.
- [37] 王雪, 刘乃鑫, 王兵, 等. AlGaIn 基深紫外 LED 的 NiAu 透明电极及其接触特性 [J]. *发光学报*, 2023, 44(5): 898-903.
WANG X, LIU N X, WANG B, *et al.* Ohmic contact characteristics of AlGaIn-based deep-ultraviolet light-emitting-diodes with NiAu transparent electrode [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(5): 898-903. (in Chinese)
- [38] GRODZICKI M, MAZUR P, CISZEWSKI A. Changes of electronic properties of p-GaN(0 0 0 1) surface after low-energy N^+ -ion bombardment [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2018, 440: 547-552.
- [39] MAHAT M R, TALIK N A, RAHMAN M NABD, *et al.* Electronic surface, optical and electrical properties of p-GaN activated *via in-situ* MOCVD and *ex-situ* thermal annealing in InGaIn/GaN LED [J]. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 2020, 106: 104757.
- [40] LIN Y J, CHU Y L. Effect of reactive ion etching-induced defects on the surface band bending of heavily Mg-doped p-type GaN [J]. *J. Appl. Phys.*, 2005, 97(10): 104904.
- [41] MOON Y T, KIM D J, PARK J S, *et al.* Recovery of dry-etch-induced surface damage on Mg-doped GaN by NH_3 ambient thermal annealing [J]. *J. Vacuum Sci. Technol. B*, 2004, 22(2): 489-491.
- [42] ZHAO Y F, GAO H W, HUANG R, *et al.* Precise determination of surface band bending in Ga-polar n-GaN films by angular dependent X-ray photoemission spectroscopy [J]. *Sci. Rep.*, 2019, 9(1): 16969.
- [43] GRODZICKI M. Properties of thin film-covered GaN(0001) surfaces [J]. *Mater. Proc.*, 2020, 2(1): 30.
- [44] BUI K M, IWATA J I, KANGAWA Y, *et al.* Reaction pathway of surface-catalyzed ammonia decomposition and nitrogen incorporation in epitaxial growth of gallium nitride [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2018, 122(43): 24665-24671.



蒋宗霖(1999-),男,重庆人,硕士研究生,2021年于北京邮电大学获得学士学位,主要从事氮化物材料制备技术,深紫外LED材料生长和器件制备技术的研究。

E-mail: jiangzl@semi.ac.cn



魏学成(1977-),男,山东莱芜人,博士,副研究员,2007年于中国科学院半导体研究所获得博士学位,主要从事宽禁带半导体发光材料与器件的研究。

E-mail: xcwei@semi.ac.cn



王军喜(1975-),男,陕西西安人,博士,研究员,2003年于中国科学院半导体研究所获得博士学位,主要从事Ⅲ族氮化物发光材料与器件的研究。

E-mail: jxwang@semi.ac.cn