

蓝宝石邻晶面衬底 MBE 生长 GaN 薄膜的 瞬态光电导弛豫特性研究*

苑进社^{1)†} 陈光德²⁾

1) 重庆师范大学物理学与信息技术学院, 重庆 400047)

2) 西安交通大学理学院, 西安 710048)

(2006 年 8 月 18 日收到, 2006 年 11 月 20 日收到修改稿)

在实验优化 MBE 工艺条件的基础上, 采用蓝宝石(0001)邻晶面衬底制备出了具有较高质量的 GaN 薄膜. XRD 分析表明邻晶面衬底生长的 GaN 薄膜晶体结构质量明显提高, AFM 表征结果显示邻晶面生长的样品表面形貌显著改善. 蓝宝石衬底 GaN 薄膜的瞬态光电导弛豫特性对比实验研究发现, 常规衬底生长的 GaN 薄膜光电导弛豫特性出现双分子复合、单分子复合和弛豫振荡三个过程, 持续时间分别为 0.91、7.7 和 35.5 ms. 蓝宝石邻晶面衬底生长的 GaN 薄膜光电导弛豫过程主要是双分子复合和单分子复合过程, 持续时间分别为 0.78 和 14 ms. 理论分析表明 MBE 生长 GaN 薄膜的持续光电导效应主要起源于本生位错缺陷引发的深能级.

关键词: 邻晶面蓝宝石衬底, GaN 薄膜, 瞬态光电导, 弛豫特性

PACC: 7865K, 7240, 8140T, 7155G

1. 引 言

目前, 投入商业和军事应用的紫外探测器, 主要有紫外真空二极管、紫外光电倍增管、成像型紫外变像管、紫外增强器、紫外摄像管和固体紫外探测器等, 其中常用的是光电倍增管和硅基紫外光电管. 硅基紫外光电管需要附带滤光片, 光电倍增管需要在高电压下工作, 而且体积笨重、效率低, 对于实际应用有一定的局限性. 因此, 人们开始关注宽带隙半导体固体紫外探测器. 为了避免使用昂贵的滤光器, 实现紫外探测器在太阳盲区下运行, SiC($E_g = 2.9$ eV)、金刚石薄膜($E_g = 5.4$ eV)和 GaN 基($E_g = 3.4$ — 6.2 eV)等宽带隙半导体紫外探测器, 引起世界各国重视, 其中 III-V 族氮化物半导体紫外探测器成为新的研究热点^[1]. GaN 基三元合金 $Al_xGa_{x-1}N$ 随 Al 组分的变化带隙在 3.4—6.2 eV 之间连续变化. 其带隙变化对应的波长范围 200—365 nm, 覆盖了地球上大气臭氧层吸收光谱区(230—280 nm), 是制作太阳盲区紫外探测器的理想材料之一^[2,3].

近年来, 尽管 GaN 基紫外光探测器的研发取得

较大进展, 但真正太阳盲区高速、高灵敏度、低噪声探测器尚未实现. 金属-半导体-金属(MSM)结构光导(PC)型 GaN 探测器已实现高增益、高响应率, 所面临的主要问题是长响应时间和较大的暗电流^[4,5]. 研究发现, PC 型 GaN 探测器较大的暗电流和较长的响应时间是由于较浅的多子陷阱、小的电子俘获截面和大的空穴俘获率或某种势垒导致了载流子的长寿命造成的. 同时发现这种记忆效应也就是持续光电导现象与材料生长过程中本生的某种缺陷导致的光致黄带发光现象具有相同的起源^[6].

GaN 外延薄膜材料与衬底材料的晶格失配, 导致其线位错缺陷密度高达 10^7 — $10^9/cm^3$. 这些缺陷造成二极管出现很大的漏电流, 在 10 V 偏压下, 暗电流密度达到 10^{-6} A/cm² 量级. 用侧向外延过生长(LEO)技术可使 GaN 中的位错密度减小, 从而可以改善器件质量. 用 LEO 技术研制的 pin 型探测器, 在 -5 V 偏下, 暗电流密度低于 10 nA/cm², 峰值响应率达 0.05 A/W, 响应时间低于 4.5 ns^[7]. LEO 技术适用于 MOVPE 系统, 对 MBE 生长系统并不适用. 采用邻晶面衬底使用 MBE 技术可减小 GaN 薄膜中的位错密度, 改善薄膜生长质量^[8]. 本文在实验优化 MBE

* 国家自然科学基金(批准号:10474078)资助的课题.

† E-mail: yuanjinshe@cqnu.edu.cn

工艺条件的基础上,采用蓝宝石(0001)邻晶面衬底制备出了具有较高质量的 GaN 薄膜.通过对比实验研究了常规蓝宝石衬底上和邻晶面蓝宝石衬底上 MBE 生长的 GaN 薄膜的光电导弛豫过程,并对 GaN 薄膜光电导瞬态特性进行了分析.结果发现,邻晶面蓝宝石衬底上 MBE 生长的 GaN 薄膜的光电导弛豫时间显著减小,响应速度明显提高.

2. 实 验

用射频等离子体辅助分子束外延系统,在实验优化 MBE 工艺条件的基础上,采用蓝宝石(0001)常规衬底和邻晶面衬底制备 GaN 薄膜.在整个外延层生长中,适时原位监测观察 RHEED 图形,全程记录 SE 谱线.在基本工艺条件框架内,不同衬底样品生长条件的选择主要是依据原位监测的信息资料随时调整.因此,每个样品具体工艺参数略有不同.样品 S_1 为常规蓝宝石(0001)面衬底, S_2 为偏离(0001)面的邻晶面蓝宝石衬底生长的 GaN 薄膜.样品晶体结构质量评价使用 PHILIPS X'pert X 射线衍射仪(XRD),样品的表面形貌分析用 SPI3800 Seiko Instrument 原子力显微分析(AFM)仪.通过标准的光刻工艺用镍金复合金属叉指电极和 MBE 不同衬底上生长的两种样品制备了 MSM 结构. Quantel YG980 系列 YAG 脉冲激光器三倍频光(355 nm)作激发光源,用蓄电池、取样电阻和 500 M 数字示波器组成 GaN 薄膜瞬态光电导特性实验系统.355 nm 三倍频光脉冲宽度 10 ns,重复频率 10 Hz,光斑尺寸约 5 mm².用同样的测试系统和方法在室温下对 MBE 不同衬底上生长的 GaN 薄膜的光电导弛豫特性进行了对比实验研究.

3. 实验结果分析

图 1、图 2 分别为常规蓝宝石衬底 S_1 和邻晶面蓝宝石衬底 S_2 样品的 X 射线衍射 ω - 2θ 摇摆曲线.图 3 邻晶面蓝宝石衬底 S_2 号样品的 2θ 扫描图. X 射线衍射分析表明,邻晶面蓝宝石衬底上生长的 GaN 薄膜的单晶体结构明显好于常规衬底生长的样品.常规衬底样品 S_1 的(002)双晶摇摆曲线半高全宽 FWHM 208 s,邻晶面生长的 S_2 样品 FWHM 为 83 s.邻晶面生长的样品晶体质量明显改善.由样品 S_2 的宽程 2θ 扫描图可见,邻晶面蓝宝石衬底 S_2 样品

为[0002]向 GaN 单晶薄膜,其峰位为 34.64°,同时可看到 41.75°蓝宝石[0006]向的衍射峰.

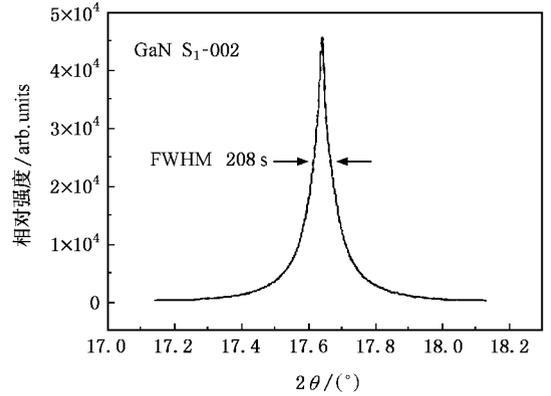


图 1 常规蓝宝石衬底 S_1 号样品的 X 射线衍射双晶摇摆曲线

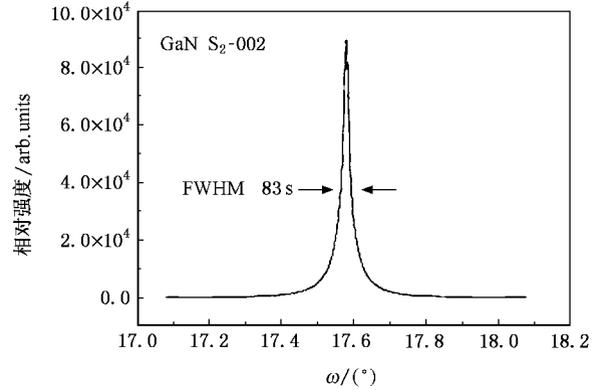


图 2 邻晶面蓝宝石衬底 S_2 号样品的 X 射线衍射双晶摇摆曲线

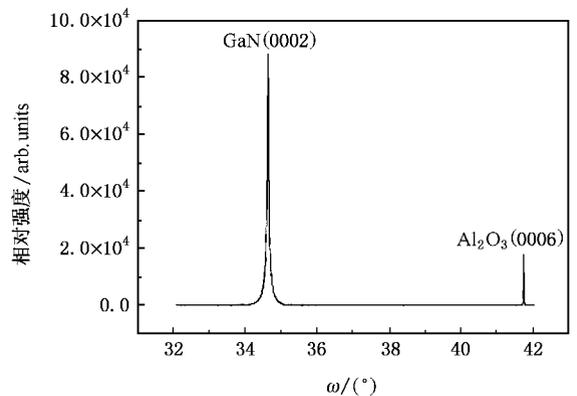


图 3 邻晶面蓝宝石衬底 S_2 号样品 2θ 扫描图

图 4 和图 5 分别为常规蓝宝石衬底 S_1 号样品和邻晶面蓝宝石衬底 S_2 号样品的 3 μm × 3 μm AFM 表面形貌图.由图 4 可以看出常规蓝宝石衬底上生

长的 GaN 单晶薄膜三维生长特征,而图 5 显示邻位面衬底上所生长的薄膜表面形貌具有台阶特征. S₂ 号样品 3 μm × 3 μm AFM 表面形貌扫描显示,表面粗糙度 RMS 为 0.91 nm,与 MOVPE 技术生长的 GaN 薄膜表面质量相当.表明用邻位面蓝宝石衬底生长 GaN 薄膜的单晶结构质量和表面平整度明显提高.

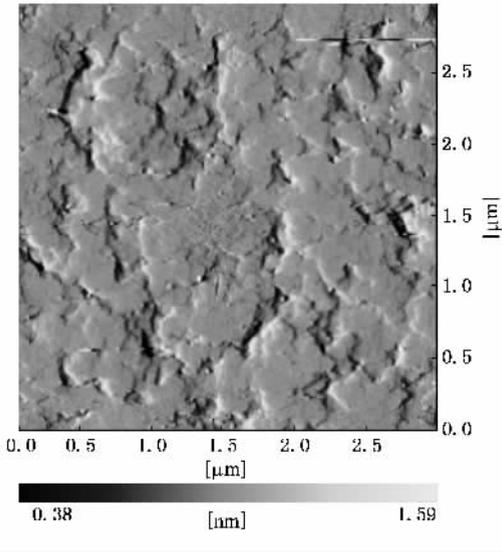


图 4 S₁ 号样品 3 μm × 3 μm AFM 表面形貌图

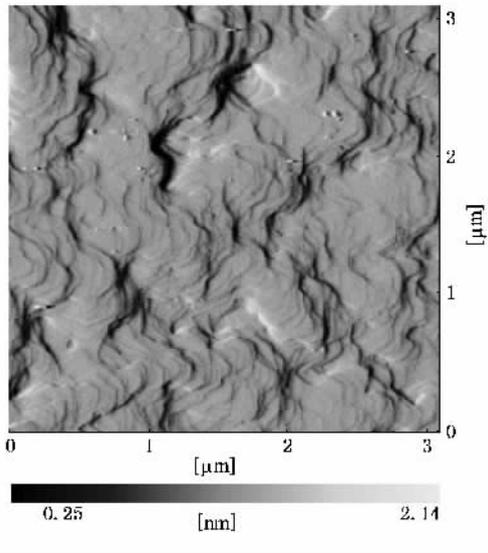


图 5 S₂ 号样品 3 μm × 3 μm AFM 表面形貌图

图 6 为频率 10 Hz 的 355 nm 光脉冲激发常规衬底生长 GaN 薄膜的瞬态光电导响应.由图 6 可以看出,355 nm 光激发下反映光电导响应的光电流近似直线的陡峭上升沿,和光脉冲同步每隔 0.1 出现光电流脉冲.同时可以看出,光电流幅值依次增大,表

明非平衡载流子的累积效应.

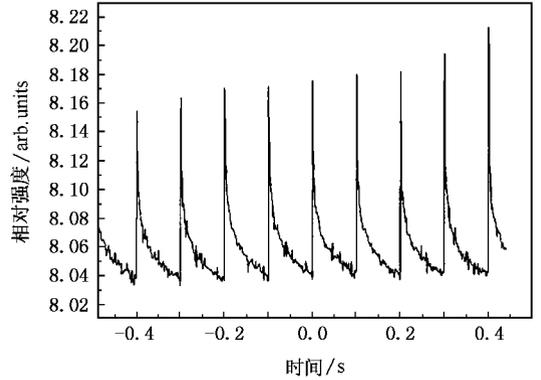


图 6 常规蓝宝石衬底生长 GaN 薄膜的瞬态光电导

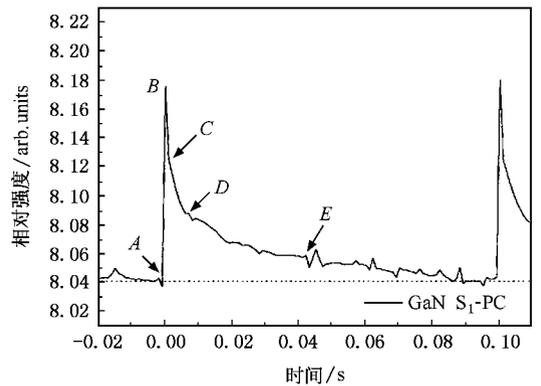


图 7 常规蓝宝石衬底生长 GaN 薄膜光电导弛豫特性

图 7 为选择的一个光脉冲激发下典型光电导弛豫过程,经测量上升时间为 0.94 ms,对应图中 A-B 段.光照停止后,光电导下降弛豫过程出现三个阶段,B-C 段急剧下降持续时间 0.91 ms,与上升沿持续时间相当.当光电导下降到约占峰值的 60% 时出现转折,见图中 C 点,下降变缓进入 C-D 段,持续时间约 7.7ms 到 D 点,此时 D 处对应的光电导值约占峰值的 30%.从 D 点开始光电导弛豫出现较复杂的衰减过程 D-E 段,衰减到峰值的 10% 为止(图中 E 点)D-E 段持续时间约 35.5 ms,这一现象就是持续光电导现象.

由载流子复合理论和光电导弛豫理论分析可知,B-C 段为双分子复合过程,C-D 段为单分子复合指数下降过程.D-E 段为载流子单分子复合和被陷载流子逸出竞争阶段,被陷电子先激发到导带后跃迁回价带与空穴复合,或跃迁到复合中心与被陷空穴复合.被陷载流子在逸出的过程中可能会出现多次被陷的现象,这将大大延缓光电导下降时间,出现

持续光电导现象.

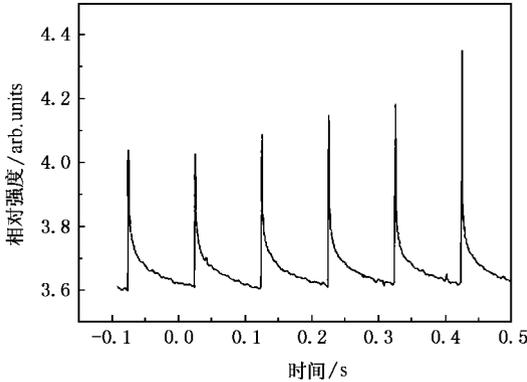


图 8 蓝宝石邻晶面衬底生长 GaN 薄膜光电导瞬态特性

图 8 为 355 nm 光脉冲激发邻晶面衬底生长 GaN 薄膜的瞬态光电导响应.由图可以看出,在脉冲光激发下反映光电导响应的光电流陡峭上升沿和光电流幅值依次增大的非平衡载流子的累积效应.

图 9 为选择的一个光脉冲激发下邻晶面生长 GaN 薄膜典型光电导弛豫过程,经测量上升时间为 0.92 ms,与常规衬底生长 GaN 薄膜相当,对应图中 A-B 段.光照停止后,光电导下降弛豫过程与常规衬底生长 GaN 薄膜的比较出现明显不同.光电导下降弛豫过程第一阶段 B-C 段持续时间 0.78 ms,光电导急速下降到峰值的 40%.然后进入第二阶段 C-D-E 段,经历 13 ms 后约下降到峰值的 12%.光电导衰减时间按下降到峰值的 10% 计算,常规衬底生长 GaN 薄膜的光电导下降时间约为 44 ms,其中双分子和单分子复合段合计 8.61 ms,陷阱效应导致的持续光电导延缓时间为 36 ms,占总衰减弛豫时间的 82%.邻晶面生长 GaN 薄膜光电导下降时间总计约为 15 ms,而且几乎不存在导致持续光电导的陷阱效应.

MBE 生长的非故意掺杂的 GaN 薄膜大多为 n 型或高阻半导体材料,常规衬底生长的薄膜中存在较高的位错密度.以这些材料为基础的 MSM 结构为多数载流子器件,对于光电导取决定作用的是非平衡电子浓度.正如本文中 S₁ 号样品实验结果,较高的位错密度形成空穴陷阱使非平衡空穴被陷在复合中心上等待与电子复合.由于多数载流子电子的稳态寿命大于少子空穴,非平衡多子浓度比无陷阱时高,光电导增量会比无陷阱时大,光电导增加显著.此外,由于陷阱的存在,载流子逸出陷阱的时间一般比较长,导致非平衡载流子的弛豫时间显著增加,出现持续光电导现象.实验结果表明在 GaN 能带结构

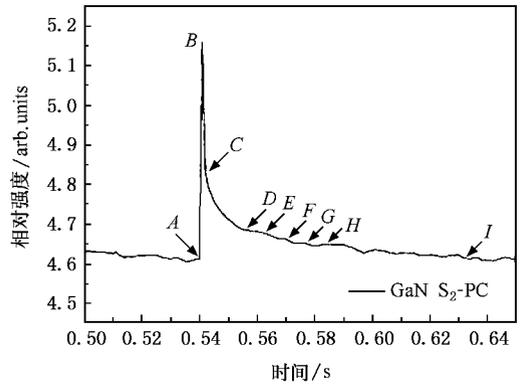


图 9 蓝宝石邻晶面衬底生长 GaN 薄膜光电导弛豫特性

中存在深能级或陷阱,这些深能级或陷阱可能是 GaN 薄膜中产生持续光电导现象(PPC)的主要原因.关于 PPC 效应的物理起源存在多种解释^[9,10],产生 PPC 效应的深能级或缺陷可能起源于^[11]1) 氢或氢的络合物,2) 浅施主产生的晶格弛豫,3) Ga 空位(V_{Ga}),4) 产生黄带发光的缺陷或杂质.类似实验现象文献已有报道^[11,12],未掺杂 n 型 GaN 样品的紫外光响应上升弛豫时间为 400 ms,下降弛豫时间为 2 s.在紫外光照射下 Mg 轻掺杂 n 型样品的紫外光响应上升弛豫时间为 58 ms,光电流衰减弛豫时间为 290 ms.n 型样品具有显著的紫外光响应,而且光响应弛豫时间也较短,在弱光范围,光响应随光强的变小呈线性减弱,且光响应的弛豫时间变长,光照停止后附加电导衰变持续时间典型值约为 10^4 s.

蓝宝石邻晶面衬底 MBE 生长 GaN 薄膜的瞬态光电导弛豫特性对比实验结果表明邻晶面生长 GaN 薄膜的光电导响应特性明显改善.MBE 邻晶面衬底生长的 GaN 薄膜位错密度大大减小,从而改善了薄膜晶体质量和表面形貌,使得光电导弛豫时间显著缩短.可以推断 GaN 薄膜中的持续光电导现象与薄膜中位错密度直接相关.同时发现 GaN 薄膜中的位错缺陷在带隙中形成的深能级可能是形成陷阱中心导致持续光电导效应的机理.

4. 结 论

在实验优化 MBE 工艺条件的基础上,采用蓝宝石(0001)邻晶面衬底制备出了具有较高质量的 GaN 薄膜.XRD 结果表明常规样品的(002)双晶摇摆曲线 FWHM 208 s,邻晶面生长的样品 FWHM 为 83 s,表明晶体结构质量明显提高.AFM 表征分析结果显示蓝

宝石邻晶面衬底生长的样品 $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ 表面形貌扫描显示,表面粗糙度 RMS 为 0.91 nm,进一步证实表面形貌明显改善.分子束外延在蓝宝石常规衬底和邻晶面衬底上制备的 GaN 薄膜的瞬态光电导弛豫特性对比实验研究发现,常规衬底生长的 GaN 薄膜光电导弛豫特性出现双分子复合、单分子复合和弛豫振荡三个过程,持续时间分别为 0.91, 7.7 和 35.5 ms.邻晶面衬底生长的 GaN 样品光电导衰减弛豫过程未观察到明显的弛豫振荡阶段,光电导弛豫

过程主要是双分子复合和单分子复合过程,持续时间分别为 0.78 和 14 ms.理论分析进一步确认常规衬底 GaN 样品中存在很强的陷阱效应导致持续光电导,这种陷阱效应是由薄膜的结构缺陷造成的,其中位错缺陷可能是主要原因.

感谢日本千叶大学 VBL 实验室吉川明彦教授对本工作给予的指导和提供的实验条件.

- [1] Razeghi M , Rogaiski A 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 7433
- [2] Munoz E , Monroy E , Pau J L , Calle F , Omnes F , Gibart P 2001 *J. Phys. :Condens. Matter* **13** 7115
- [3] He Z , Kang Y , Tang Y W , Li X , Fang J X 2006 *Chin. Phys.* **15** 1325
- [4] Carrano J C , Li T , Grudowski P A , Eiting C J , Dupuis R D , Campbell J C 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 6148
- [5] Hirsch M T , Wolk J A , Walukiewicz W , Haller E E 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 1098
- [6] Li J Z , Lin J Y , Jiang H X , Khan M A 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 2868
- [7] Parish G. , Keller S , Ibbetson J P , Marchand H , Fini P T , Fleischer S B , Denbaars S P , Mishra U K , Tarsa E J 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 247
- [8] Shen X Q , Shimizu M , Yamamoto T , Honda Y , Okumura H 2005 *Journal of Crystal Growth* **278** 378
- [9] Binet F , Duboz J Y , Rosencher E , Schoiz F , Harle V 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 1202
- [10] Jiang H X and Lin J Y 2000 M. O. Manasreh(Ed) *Elsevier Science B. V.* 170
- [11] Wang L S , Liu X L , Yue G Z , Wang X H , Wang D , Lu D C , Wang Z G 1999 *Chinese Journal of Semiconductor* **20** 371 (in Chinese) [汪连山、刘祥林、岳国珍、王晓晖、汪 度、陆大成、王占国 1999 半导体学报 **20** 371]
- [12] Zhang D H , Liu Y Y , Zhang D J 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1800(in Chinese) [张德恒、刘云燕、张德骏 2001 物理学报 **50** 1800]

Instantaneous relaxation of photoconductivity in GaN film grown on vicinal sapphire substrate by MBE *

Yuan Jin-She^{1,2)} Chen Guang-De²⁾

¹ *School of Physics and Information Technology, Chongqing Normal University, Chongqing 400047, China*

² *School of Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, Shaanxi 710048, China*

(Received 18 August 2006 ; revised manuscript received 20 November 2006)

Abstract

By optimizing the technique and conditions experimentally, we have grown GaN film on vicinal sapphire (0001) substrates by radio frequency plasma-assisted molecular beam epitaxy (MBE). It was found that the films grown on vicinal sapphire (0001) substrates have better quality than that grown on conventional substrate, as shown by XRD and AFM characterization. Through investigation of the instantaneous relaxation behaviors of photoconductivity in GaN films grown on vicinal and common sapphire substrates, three stages of carrier recombination in the conventional MBE GaN film were discovered. The stages consist of bimolecular, monomolecular and persistent recombination phases in which the relaxation times are 0.91, 7.7 and 35.5 ms, respectively. In comparison, only bimolecular and monomolecular recombination processes of photo-generated carriers were found in the GaN film grown on vicinal sapphire (0001) substrate, the relaxation time was measured to be 0.78 and 14 ms, respectively. Theoretical considerations directly show that the persistent conductivity mainly originates from the native dislocation defects in GaN film grown by MBE.

Keywords : vicinal sapphire substrate, GaN film, instantaneous photoconductivity, relaxation

PACC : 7865K, 7240, 8140T, 7155G

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10474078).