

用 MOCVD 方法制备的 n 型 GaN 薄膜紫外光电导^{*}

张德恒 刘云燕 张德骏

(山东大学物理系, 济南 250100)

(2000 年 9 月 24 日收到, 2001 年 4 月 18 日收到修改稿)

报道了用 MOCVD 方法制备的非掺杂的和 Mg 弱掺杂的 n 型 GaN 薄膜的紫外光电导特性. 结果表明这些 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.

关键词: GaN, MOCVD, 光电导, 光响应

PACC: 7855, 7865

1 引 言

GaN 和 III 族氮化物作为第三代半导体材料的典型代表是近年来光电子材料领域研究的重要课题. GaN 材料的一个重要应用是制造高性能的紫外光探测器. 紫外光电导探测器可应用于科研、军事、太空、环保和许多工业领域, 对紫外光探测器的研究具有重要的意义. 与其他材料的紫外光探测器相比, GaN 紫外光探测器有其独特的优点: 1) GaN 是宽带隙材料 ($E_g = 3.4\text{ eV}$), 用它制造的紫外光探测器对波长大于 365 nm 的可见光和红外光是不敏感的, 而对于波长小于 365 nm 的紫外光却有显著的光响应. 这对于在可见光和红外光背景中探测紫外辐射是非常重要的. 2) GaN 是直接带隙材料, 具有好的光学性质, 与禁带宽度相近的 SiC 紫外光探测器相比, GaN 紫外光探测器具有更高的灵敏度. 3) GaN 具有好的热稳定性和化学稳定性. 这使得 GaN 紫外光探测器能在恶劣的环境中工作, 像火焰燃烧监视器、火箭羽烟探测器. 能满足航空航天、汽车、石油化工等工业的要求. 另外, GaN 具有高的辐射电阻、易制成欧姆接触和异质结结构. 这对制造复杂结构的器件非常重要^[1-2]. 因此, 对 GaN 紫外光探测器的研究具有重要的意义. GaN 紫外光探测器被认为是和蓝光发光二极管、蓝光激光器同样重要的 GaN 器件.

根据基本工作方式的不同, 可以将半导体光探

测器分为光电导探测器(无结器件)和光生伏特探测器(结型器件). 光电导探测器的内部的光电子增益较高, 在同样的紫外光照射下, 它比光生伏特探测器有大得多的响应电流. 是一种有发展前途的探测器. 研究 GaN 的紫外光电导特性不但是研制紫外光电导探测器的基础, 而且还可从中获得材料能带结构的信息. 本文报道了用 MOCVD 方法制备的未掺杂的和 Mg 弱掺杂的 n 型 GaN 薄膜的紫外光电导特性.

2 实 验

本文所用样品由北京大学物理系提供. 样品的制备过程已经报道^[3-4]. GaN 薄膜都是在压力可控的 MOCVD 设备中生长的, 该反应器采用射频电源加热衬底. 分别用高纯 $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ (TMGa) 和 NH_3 作为 Ga 源和 N 源, 对于 Mg 掺杂的薄膜采用 Cp_2Mg 作为 Mg 源. 用高纯氢气作为携带气体. 选用蓝宝石作为制备 GaN 薄膜的衬底材料. 样品的沉积过程, 首先对衬底进行 1100℃ 的高温处理, 然后在 550℃ 下在衬底上生长 25 nm 厚的 GaN 缓冲层, 再在 1030℃ 高温下生长 GaN 外延层.

GaN 薄膜中 Mg 掺杂浓度是用日产 JCSA-733 电子探针 X 射线显微分析仪测量的. 样品的结构特性是用 RIGAKU D-MAR- γA 型 X 射线衍射仪测量的. 薄膜的表面形貌用 HITACHWAS-520 型扫描电子显

^{*} 山东省自然科学基金(批准号: Y96A12016)资助的课题.

微镜进行拍片观测.晶体结构用 JEM-100CX 透射电镜进行测量.霍耳效应是用伯乐公司(BIO-RAD)生产的 HL5500 霍耳效应测量仪测量的 ,该仪器采用 van der Pauw 法.

为更好地进行光电流测量 ,采用叉指式接触电极.叉指式电极的结构如图 1(a).图中暗的部分为样品 ,亮的部分为叉指电极 ,指长 1 mm 宽 16 μm ,指

间距离 24 μm .为制备出良好的欧姆接触 ,先在样品上蒸发上 200 nm 的钛层 ,然后再蒸发上 100 nm 的铝层.(b)图为样品的结构图.测量光电流时 ,用 1.5V 干电池作电源 ,光源分别为汞灯和功率约为 3 mW/cm^2 的紫外灯管.光电流与暗电流用 HP-34970A 数据采集系统测量和记录 ,最小取样间隔为 1 ms.

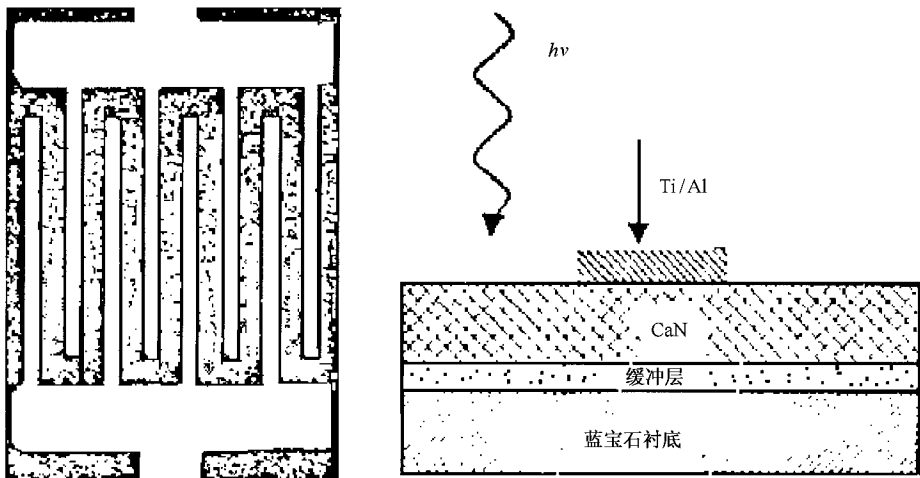


图 1 叉指电极及样品结构图

3 结果与讨论

X 射线衍射实验表明所研究的样品为纤锌矿六角结构 ,且沿 c 轴择优取向.因为样品的 X 射线衍射谱中都只出现(0002)衍射峰.其位置分别位于 $2\theta = 34.63^\circ$ 和 34.60° .这两个样品透射电镜衍射图分别由图 2(a)(b)给出.图样上都只出现衍射光斑点 ,这说明样品为单晶结构.扫描电镜对样品外部形貌观测结果表明 ,这两个样品表面光滑.这说明样品具有好的结构特性.

未掺杂 n 型 GaN 样品的紫外光响应特性如图 3.该光响应上升弛豫时间为 400 ms ,下降弛豫时间为 2 s.目前 ,对 n 型 GaN 紫外光响应进行了一些研究 ,但其参数分离性较大.最好的 n 型 GaN 在 4V 偏压下 ,光响应可达 4500A/W ,响应时间在 ms 数量级^[5].但也有非常弱光电导和非常长的弛豫时间的报道^[6].

在紫外光照射下 Mg 掺杂的重量百分比为 0.0038% 的轻掺杂 n 型样品的紫外光响应由图 4 给出.该样品暗电流为 1.66 mA ,光电流为 2.0 mA ,上升弛豫时间为 58 ms ,光电流衰减弛豫时间为 290 ms.

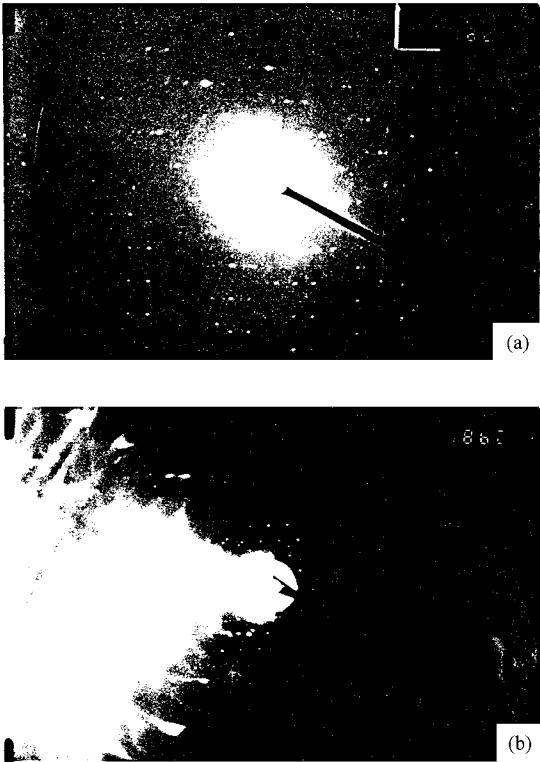


图 2 样品透射电镜电子衍射图 (a)对应为没有 Mg 掺杂的样品 (b)对应样品中 Mg 掺杂的重量百分比为 0.0038%

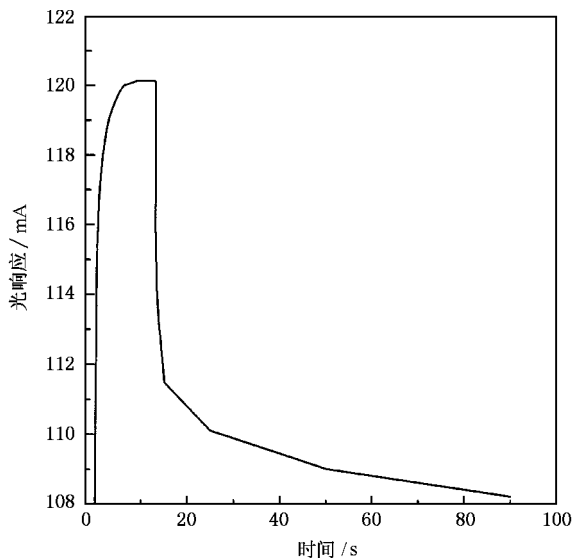


图 3 未掺杂 n 型 GaN 样品的紫外光响应

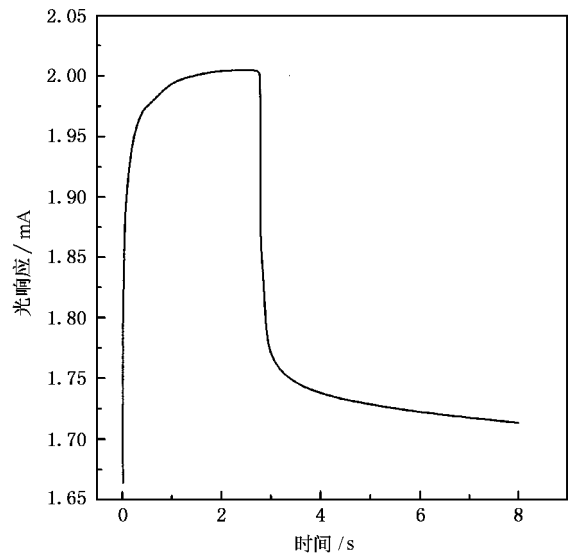


图 4 在紫外光照射下轻掺杂样品的光响应

GaN 光电导具有持续性(PPC-persistent photoconductivity)效应,此效应增加了光响应时间,使紫外光探测器的性能变坏.其弛豫时间决定于样品的制备方法、制备条件及所掺杂杂质的类型与浓度.对 PPC 效应的物理机制已进行了许多研究,但仍有不同意见.Qiu 等人^[7]认为 n 型 GaN 光电导的弛豫特性来自于空穴在带隙态中的被俘获和随后的复合.在 n 型 GaN 中,在价带以上有一宽的带尾态,光激发产生的非平衡空穴会迅速被这些态俘获.因此,只有光生电子对光电导有贡献.被俘获空穴经过一段时间才会从陷阱中心释放出来与导带电子复合.因此,光

电导弛豫时间决定于空穴弛豫时间.在随后的研究中,Qiu 等人^[8]又指出,空穴陷阱中心主要是 Ga 空位, Ga 空位带三价负电,俘获一个空穴后仍带二价负电,对电子仍是排斥的,所以不会俘获电子.陈志中等人^[9]认为由于氮空位的存在而在禁带中形成了两个电子陷阱能级,这两个能级靠近导带.光电导弛豫是由于电子陷阱,而不是由于空穴陷阱.因为如果空穴陷阱起作用的话,载流子复合就在导带电子和价带空穴间进行,载流子寿命将很长,但据报道^[10]载流子寿命是几百 ps 数量级.

Yi 等人^[11]研究了未掺杂和 Mg 掺杂 n 型 GaN 的能带结构,发现在未掺杂 GaN 能带中的 1.0, 1.4 和 3.25 eV 处存在能级.其中 1.0 和 1.4 eV 处存在的能级是由于深能级中心的电子发射到导带形成的. Götze 等人^[12]也曾观察到在 1.0 和 1.4 eV 处的深能级中心,它们是由于陷阱造成的,但陷阱形成的原因还不清楚.在用 MOCVD 方法生长的 GaN 样品中的发光谱也可以观察到 3.25 eV 处的能级,这可能是由于薄膜生长中,残留的大量受主造成的^[13,14]. Yi 等人^[11]发现少量的 Mg 掺杂能导致 1.4 eV 深能级消失,而在 1.0, 1.2 和 3.1 eV 处形成一系列陷阱能级.陷阱浓度分别在 10^{13} , 10^{14} 和 10^{15} cm^{-3} 数量级范围.当掺杂浓度再增加时,1.0 和 1.2 eV 处能级消失,会在 1.8 eV 处产生新的深能级陷阱,浓度在 10^{15} cm^{-3} 数量级,同时,3.1 eV 处陷阱浓度增加.因此,在禁带中,不同掺杂量形成不同的陷阱能级.

陷阱中心能显著地俘获一种过剩载流子.其俘获过程对于光电导和它的衰变过程可产生重要影响.轻度 Mg 掺杂 n 型 GaN 样品的光电导特性与陷阱有关.在这些样品中空穴是少数.由于陷阱浓度在 $10^{13} \sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 范围,空穴浓度小于陷阱浓度,此时会有大量少数被陷阱俘获.由于多数(电子)稳态寿命大于少数,过剩多数浓度可比无陷阱时高出许多倍,电导增量会比无陷阱时大得多,因此光电导会显著增加.但是,由于陷阱的存在,载流子自陷阱释放出来的时间一般比较长,因此过剩载流子的弛豫时间也会显著增加.

我们还测量了图 4 所示轻度 Mg 掺杂样品的光强与光电流的关系.其结果由图 5 给出.从图可看出,在低光强范围内光电流随光强线性增加,随着光强的上升,光电流增速变缓,最后趋于饱和. Binet 等人^[15]指出,当光强超过一定强度时,光电流会随光强的增加而减少.光电流开始减小时所需的饱和光

强由于样品生长条件不同而不同.他们测量发现,当所加电压为 4V 时,光响应与入射光功率密度关系曲线出现两个不同的区域,在低入射光功率密度区域,光电流随功率密度线性增加,呈现出一常数的光响应,在高入射功率密度区,光响应随功率密度的增加而减少,呈 $P^{-1/2}$ 之关系,他们所测的饱和光强是 $4\text{mW}/\text{cm}^2$.由于我们所用的紫外光源光强变化范围较小,没有发现光响应随功率密度的增加而减少.

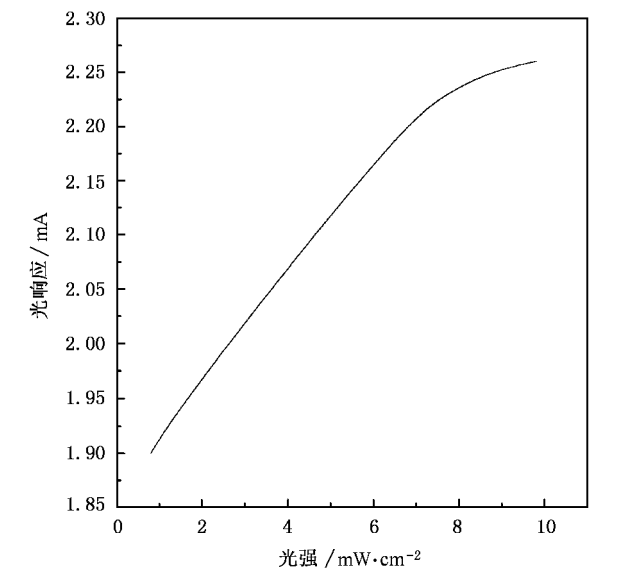


图 5 Mg 掺杂的重量百分比为 0.0038% 的样品的光强与光电流的关系

样品的光响应弛豫时间还与光的强度有关.我们还研究了以上两个样品在单色光 (365 nm) 照射下的光响应,其结果分别由图 6 和图 7 给出.单色光的强度远比紫外线灯弱.从图中看出,单色光照射时弛豫时间延长了许多.这些结果与 Bient 等人^[15]的报道是一致的.弛豫时间随光强的变化是由于光生载流子不同的复合制造成的.在弱光范围内单分子复合占主导地位,所以暂态光响应的衰减基本上取指数形式,衰减时间比较长.当光强度变大时,复合是双分子复合,衰减时间就比较短.

4 结 论

在紫外光的照射下用 MOCVD 方法制备的非掺杂的和 Mg 弱掺杂的 n 型 GaN 薄膜具有显著的紫外

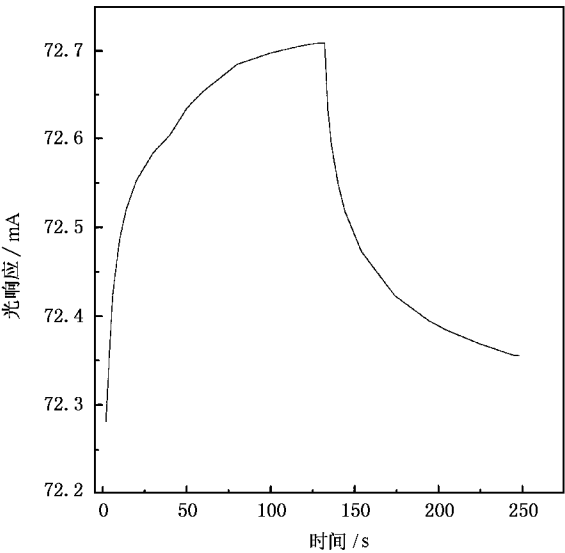


图 6 在 365 nm 单色光照射下没有 Mg 掺杂的样品的光响应

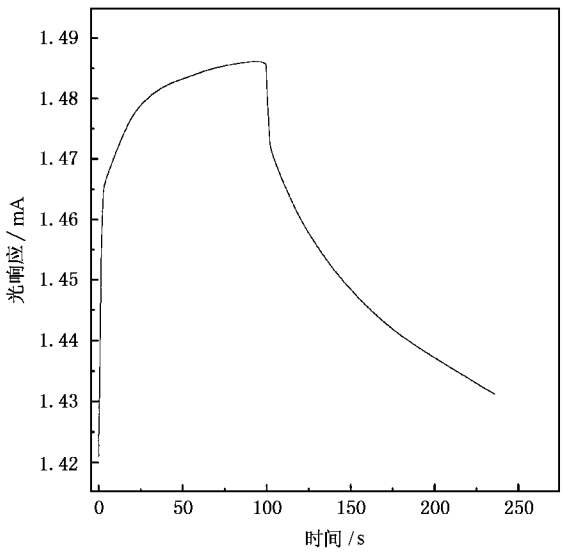


图 7 在 365 nm 单色光照射下 Mg 掺杂的重量百分比为 0.0038% 的样品的光响应

光响应而且弛豫时间也较短.在弱光范围,光响应随光强的减弱呈线性减小,且弛豫时间变长.这些未掺杂或轻掺杂的 n 型 GaN 样品适合于制造用作低频紫外光探测器.

北京大学张国义教授,张酣教授给我们提供了样品,在此表示衷心地感谢.

[1]

M. Razeghi , A. Rogalski . , *J. Appl. Phys.* , **79**(1996) , 7433.

[2]

De-heng Zhang , Yun-yan Liu , *Physics* , **29**(2)(2000) , 81(in Chinese] 张德恒、刘云燕 , *物理* , **29**(2)(2000) , 81].

[3]

G. Y. Zhang , Y. Z. Tong , Z. J. Yang , S. X. Jin , J. Li , Z. Z. Gan , *Appl. Phys. Lett.* , **71**(23)(1997) , 3376.

[4]

Xiang-jun Mao *et al.* , *Chinese Journal of Semiconductors* , **20**(8) (1999) , 639(in Chinese] 毛祥军、杨志坚、李 景、屈建勤、张国义等 , *半导体学报* , **20**(8)(1999) , 639].

[5]

M. Asif Khan , J. N. Kuznia , D. T. Olson *et al.* , *Appl. Phys. Lett.* , **60**(1992) , 2329.

[6]

Lian-shan Wang *et al.* , *Chinese Journal of Semiconductors* , **20**(5) (1999) , 371(in Chinese] 汪连山、刘祥林、岳国珍、王晓晖、汪 度、陆大成、王占国 , *半导体学报* , **20**(5)(1999) , 371].

[7]

C. H. Qiu , W. Melton , M. W. Leksono *et al.* , *App. Phys. Lett.* , **69**(9)(1996) , 1282.

[8]

C. H. Qiu , J. I. Pankove , *Appl. Phys. Lett.* , **70**(15)(1997) , 1983.

[9]

Zhi-zhong Chen *et al.* , *Chinese Journal of Semiconductors* , **20**(1) (1999) , 62 (in Chinese] 陈志忠、沈 波、杨凯等 , *半导体学报* , **20**(1)(1999) , 62].

[10]

G. D. Chen , M. Smith *et al.* , *Appl. Phys. Lett.* , **68**(20)(1996) , 2784.

[11]

Gyu-Chul Yi , Bruce W. Wessels , *Appl. Phys. Lett.* , **68**(26) (1996) , 3769.

[12]

W. Götz , N. M. Johnson , R. A. Street , H. Amano , I. Akasaki , *Appl. Phys. Lett.* , **66**(1995) , 2712.

[13]

G. C. Yi , B. W. Wessels , *Mater. Sci. Forum.* , **49**(1995) , 196.

[14]

E. R. Glaser , T. A. Kennedy , K. Doverspike *et al.* , *Phys. Rev.* , **B51**(1995) , 13326.

[15]

F. Binet , J. Y. Duboz , E. Rosencher , *Appl. Phys. Lett.* , **69**(9) (1996) , 1202.

THE UV PHOTOCONDUCTIVITY OF n-TYPE GaN FILMS

DEPOSITED BY MOCVD^{*}

ZHANG DE-HENG LIU YUN-YAN ZHANG DE-JUN

(Department of Physics , Shandong University , Jinan 250100 , China)

(Received 24 September 2000 ; revised manuscript received 18 April 2001)

ABSTRACT

This paper studies the UV photoconductivity for non-doped and weakly Mg doped n-type GaN films deposited by MOCVD. It was observed that these n-type samples have notable UV photoresponse and the relaxation time of the photoresponse is relatively short. In the weak intensity range , the photoresponse decreases linearly with the light intensity and the relaxation time of the photoresponse becomes larger.

Keywords : GaN , MOCVD , photoconductivity , photoresponse

PACC : 7855 , 7865

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Shandong Province , China (Grant No. Y96A12016).