

GaN 厚膜中的质子辐照诱生缺陷研究*

张明兰^{1)2)†} 杨瑞霞¹⁾ 李卓昕³⁾ 曹兴忠³⁾ 王宝义³⁾ 王晓晖²⁾

1) (河北工业大学信息工程学院, 天津 300401)

2) (中国科学院半导体研究所半导体材料科学重点实验室, 北京 100083)

3) (中国科学院高能物理研究所核分析技术重点实验室, 北京 100049)

(2012 年 12 月 17 日收到; 2013 年 1 月 25 日收到修改稿)

本文采用正电子湮没谱研究质子辐照诱生缺陷, 实验发现: 能量为 5 MeV 的质子辐照在 GaN 厚膜中主要产生的是 Ga 单空位, 没有双空位或者空位团形成; 在 10 K 测试的低温光致发光谱中, 带边峰出现了“蓝移”, 辐照后黄光带的发光强度减弱, 说明黄光带的起源与 Ga 空位 (V_{Ga}) 之间不存在必然的联系, 各激子发光峰位置没有改变, 仅强度随质子注量发生变化; 样品 (0002) 面双晶 XRD 扫描曲线的半峰宽在辐照后明显增大, 说明质子辐照对晶格的周期性产生了影响, 薄膜晶体质量下降.

关键词: GaN, 缺陷, 质子, 辐照

PACS: 71.55.Eq, 61.80.-x, 78.70.Bj, 78.20.-e

DOI: 10.7498/aps.62.117103

1 引言

氮化镓 (GaN) 属于直接带隙半导体材料, 禁带宽度大、耐高温、抗腐蚀, 是制备高性能光、电器件的理想材料. 由于抗辐射能力强, GaN 基器件可以用于外太空、石油钻井平台等高温、强辐射环境中. 随着研究工作的不断深入, 材料生长技术日趋成熟, 器件制备也取得了突破性的进展, 并且在相关领域得到了应用. 外太空中普遍存在的宇宙射线、高能质子、电子、 γ 射线等对器件的可靠性构成了严重威胁. 近年, 国际上一些主要的研究机构纷纷开展了 GaN 基材料和器件的辐照效应研究, 如位于俄亥俄州的美国空军研究所^[1] 和俄亥俄州立大学自 2005 年就开始研究 GaN 基器件的辐照效应、日本法政大学的 Kuriyama 小组^[2] 致力于 GaN 基材料的中子辐照效应研究、俄罗斯稀土金属研究所的 Polyakov 小组^[3] 也是最早开展此类研究的机构之一. 本文作者在国内最早开展了 GaN 基材料的中子辐照效应研究^[4]. 质子作为范·艾伦带的主

要成分, 是半导体器件在外太空中面临的主要威胁之一, 质子与 GaN 材料的作用包括电离过程和位移过程, 前者属于瞬时过程, 后者会在材料中形成晶格缺陷, 属于永久性损伤, 是引起半导体器件性能退化的主要因素, 研究 GaN 材料的质子辐照效应, 对提高器件的抗辐射能力具有重要意义.

正电子湮没谱对材料结构和空位型缺陷非常敏感, 属于无损测试技术, 通过测试材料正电子寿命的变化情况, 可以得到材料结构、缺陷类型和浓度等重要信息^[5]. 由于 GaN 材料中 Ga, N 的位移阈能都比较大, 质子辐照在材料中主要产生点缺陷, 如空位或空位团. 本文采用常规正电子湮没寿命谱研究 HVPE 方法生长的 GaN 厚膜中质子辐照诱生缺陷, 在 10K 低温下测试样品的光致发光谱 (PL), 研究质子辐照对缺陷发光特性产生的影响, 通过双晶 XRD 测试研究辐照前后晶格完整性的变化情况.

2 实验部分

实验中使用的 n 型非故意掺杂 GaN 样品是在 C 面蓝宝石衬底上用氢化物气相外延 (hydride

* 高等学校博士学科点专项科研基金 (批准号: 20111317120005)、河北省高等学校科学技术研究重点项目 (批准号: ZD2010124) 和国家自然科学基金 (批准号: 61076004) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: zhml@hebut.edu.cn

vapour phase epitaxy, HVPE) 设备生长的, 生长过程以 N_2 作为载气, 生长区温度控制在 $1050^\circ C$ 左右, 总厚度约 $60 \mu m$. 样品的 Hall 迁移率约 $95 \text{ cm}^2/V \cdot s$, 背景电子浓度接近 10^{19} cm^{-3} .

质子辐照实验是在北京大学核物理与核技术国家重点实验室进行的. 图 1 是用 SRIM 软件模拟得到的质子在 GaN 中的射程与入射能量的关系, 随着入射能量增大, 射程近似线性增长. 考虑到实际的 GaN 基器件有效厚度通常都只有几个 μm , 如蓝宝石衬底上 AlGaIn/GaN HEMT 有效厚度仅 $3 \mu m$ 左右, 而外太空中同步卫星轨道附近的质子能量通常大于 4 MeV , 由图 1 可知, 其射程远远超出了器件的有效厚度, 为了更真实地反映器件中的实际情况, 我们在实验中使用的质子能量是 5 MeV , 这样可以保证 $60 \mu m$ 厚的 GaN 受到均匀的辐照, 实验是在室温下进行的. 文中将未辐照、注量为 10^{12} cm^{-2} 和 $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 的样品依次标为 A, B, C.

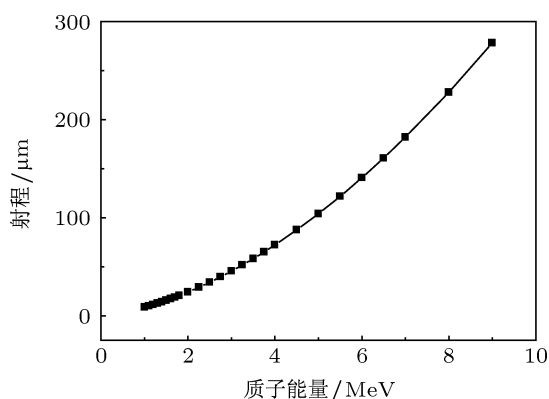


图 1 GaN 中入射质子能量与射程的关系

正电子湮没寿命谱测试是在中科院高能物理所自建的快-慢符合常规正电子寿命谱仪上进行的, 该谱仪的正电子源是以 Kapton 薄膜为衬底的 ^{22}Na , 源强约 $0.5 \times 10^6 \text{ Bp}$, 时间分辨率约 196 ps , 每个谱累积计数 2×10^6 . 根据下式可以计算出正电子在材料中的入射深度:

$$a \approx 16 \frac{\rho}{E_{\text{max}}^{1.4}}, \quad (1)$$

式中 a 是正电子平均射程的倒数 (cm^{-1}), E_{max} 是正电子的最大能量 (MeV), ρ 是靶材料的体密度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$). GaN 的体密度约为 6.1 g/cm^3 , ^{22}Na 源发出的正电子最大能量为 0.545 MeV , 代入 (1) 式可得正电子在 GaN 中的最大入射深度为 $43.8 \mu m$, 小于薄膜厚度 $60 \mu m$, 所以质子辐照产生的缺陷在正电子可以探测的范围之内.

3 结果与讨论

理想的正电子寿命谱可以分解为多个指数成分, 每个指数成分对应一种俘获中心, 通过对寿命谱解谱, 可以得到各个俘获中心的寿命值 [5], 本实验中使用的解谱软件为国际通用的软件包 Lifetime 9.0, 采用三寿命自由拟合方法, 扣除源成分 :382 ps, 拟合结果如表 1 所示, τ_1, τ_2, τ_3 表示 3 个寿命成分, I_1, I_2, I_3 分别是它们各自对应的强度.

表 1 正电子寿命谱解谱结果

样品	τ_1/ps	$I_1/\%$	τ_2/ps	$I_2/\%$	τ_3/ps	$I_3/\%$
A	101.4 ± 3.6	38.70	178.6 ± 2.1	60.30	2132.00 ± 53	1.030
B	112.3 ± 1.8	57.00	200.7 ± 3.7	41.60	1998.00 ± 60	1.439
C	108.5 ± 1.0	49.73	201.7 ± 1.6	49.21	2146.00 ± 84	1.057

室温下, GaN 材料的体寿命实验值 $\tau_b = 160 \text{ ps}$, 理论计算值为 131 ps [6], 表 1 中缺陷寿命 τ_2 的值均大于体寿命, 并且随着质子注量有所增大. 在化合物半导体中, 缺陷寿命和体寿命的比值是确定材料中缺陷类型的依据 [7], 样品 A 中 $1.1 < \tau_2/\tau_b = 1.12 < 1.3$, 说明未经辐照的 GaN 样品中存在单空位. 研究表明: 在 HVPE 方法生长的 GaN 中, $V_{\text{Ga}}\text{-O}_N$ 复合缺陷的形成能远小于孤立 V_{Ga} 的形成能, 所以 V_{Ga} 通常以 $V_{\text{Ga}}\text{O}_N$ 复合缺陷的形式存在, 并且这种复合型缺陷会大量聚集在刃位错周围 [8], 这说明样品 A 中测得的缺陷寿命 τ_2 是 $V_{\text{Ga}}\text{O}_N$ 复合缺陷的寿命. 经质子辐照后, B 和 C 中的缺陷寿命明显增大, τ_2/τ_b 依次上升为 1.25 和 1.26, 但其数值仍小于 1.3, 说明辐照诱生缺陷也是单空位, 没有双空位或更大的空位团形成. 质子与 GaN 作用后形成的单空位主要是 V_{Ga} 和 V_{N} , 其中 V_{N} 带正电, 不能俘获正电子, 而 V_{Ga} 是带负电的施主态, 所以能俘获正电子的一定是 V_{Ga} . 表 1 中的缺陷寿命 τ_2 与文献报道的孤立 V_{Ga} 寿命的理论值非常接近, 但小于实验值 ($235 \pm 5 \text{ ps}$) [6], 我们认为在辐照后的 GaN 样品中, 除了位移过程中产生孤立的 V_{Ga} 充当正电子俘获中心之外, 样品中固有的 $V_{\text{Ga}}\text{O}_N$ 复合缺陷形成了另外一部分俘获中心, 后者的寿命小于前者, τ_2 是这两种俘获的平均效果, 所以实验中得到的寿命值小于孤立 V_{Ga} 的寿命. 由文献 [5] 可知: 半导体材料的正电子寿命不会超过 500 ps , 而 τ_3 远大于这个值, 说明材料中形成了电子偶素.

图 2 是 10 K 低温下测得样品的 PL 谱, 在 3.47 eV 左右出现了尖锐的带边发光峰, 插图中是归一化处理之后的带边峰, 显然, 质子辐照后, 带边峰出现了明显的“蓝移”, Wang 等人在中子辐照后的 GaN 中也观察到了类似的现象^[9], 关于这一现象的起因目前还没有明确的解释. 以 2.2 eV 为中心出现的是黄光带, 长期以来, 相当一部分研究者认为 V_{Ga} 或者由它构成的复合缺陷就是产生黄光带的缺陷中心, Saarinen 等人还曾经在黄光带的发光强度和 V_{Ga} 浓度之间建立起了线性关系^[10]. 但不久之后, Armitage 等人就通过实验发现^[11]: 在 V_{Ga} 浓度极低的 C 掺杂半绝缘 GaN 样品中存在很强的黄光带, 这说明黄光带不是 V_{Ga} 产生的, 结合 Ogino 等人关于黄光带起源的假设^[12], Armitage 认为光黄带是由 C 杂质缺陷产生的, Lyons 等人通过理论计算进一步证实了上述实验结论正确性^[13]. 从图 2 可知, 无论质子辐照前后, 样品的 PL 谱中都存在黄光带, 从前文的正电子寿命分析结果知道: 在质子辐照后的 GaN 样品中出现了大量 V_{Ga} , 如果黄光带的起源是与 V_{Ga} 相关的, 那么辐照后黄光带应该增强, 实际情况则与此相反, 说明 Armitage 等人的假设是成立的, 黄光带与 V_{Ga} 之间不存在必然的联系, 它应该与 C 杂质缺陷是相关的. GaN 材料中纵向光学支声子 (LO) 的能量约 92 meV, 所以 3.39 eV 附近出现的发光峰是自由激子峰 (3.482 eV) 的 1 级声子伴线; 3.29 eV 对应的是浅施主 - 受主对 (DAP) 跃迁产生的发光峰, 3.2 eV 和 3.12 eV 附近出现的是该发光峰的第 1 和第 2 级 LO 声子伴线^[14]. 这些谱线和黄光带除了发光强度略有变化之外, 发光峰的位置在辐照前后基本上保持不变, 说明质子辐照对样品中固有缺陷的影响很小, 只是由于辐照诱生的非辐射复合中心增多, 固有缺陷的发光强度减弱了.

图 3 是样品 (0002) 面的双晶 XRD ω - 2θ 联动扫描曲线, 该曲线的半峰宽与材料中的缺陷和晶体质量密切相关, 从图中可以看出: 质子辐照后, 样品 (0002) 面的衍射峰半峰宽明显增大, 其数值依次为 505, 660, 695 arcsec, 说明质子辐照诱生缺陷破坏了晶格的完整性, 导致薄膜晶体质量下降.

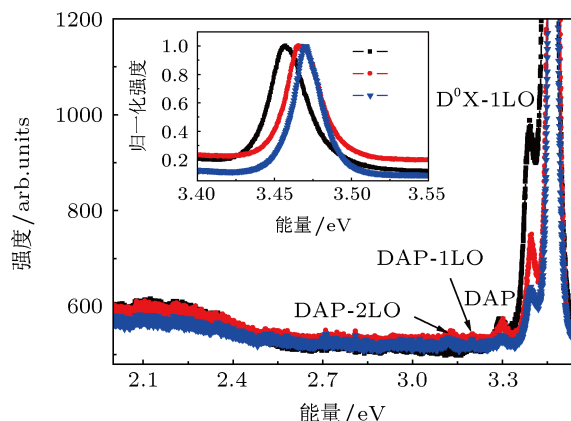


图 2 低温 PL 谱 (测试温度 10 K)

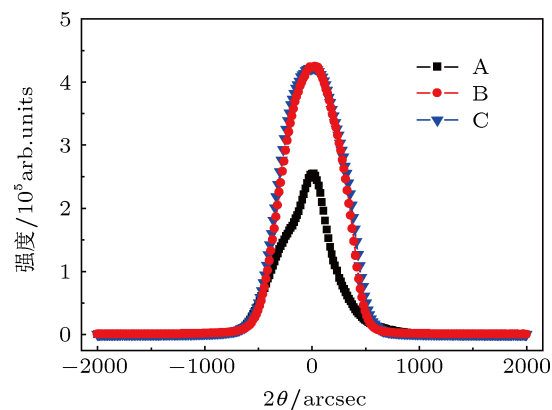


图 3 (0002) 面 ω - 2θ 联动扫描曲线

4 结论

用能量为 5MeV 的质子对 HVPE 方法生长的 GaN 厚膜进行了辐照, 正电子湮没寿命谱分析结果显示: 辐照诱生缺陷以 V_{Ga} 构成的单空位为主, 没有双空位或空位团形成. 低温 PL 谱中黄光带的发光强度在辐照后减弱, 意味着 V_{Ga} 不是产生黄光带的缺陷中心, 除了带边峰出现“蓝移”之外, 黄光带和其他 LO 声子伴线的位置在辐照前后没有变化, 说明辐照对 GaN 厚膜中固有缺陷没有产生影响, 辐照诱生的非辐射复合中心使固有缺陷的发光强度下降. 辐照后样品的 (0002) 面 XRD 衍射峰的半高宽明显增大, 薄膜晶体质量变差.

感谢北京大学核物理与核技术国家重点实验室开放课题对研究工作的支持.

- [1] Kim Nam Hyeong 2009 *Ph. D. Dissertation* (Ohio: Ohio State University)
- [2] Kuriyama K, Ooi M, Onoue A, Kushida K, Okada M, Xu Q 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 132109
- [3] Polyakov Y, Lee In-Hwan, Smirnov N B, Govorkov A V, Kozhukhova E A, Kolin N G, Korulin A V, Boiko V M, Pearton S J 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 123703
- [4] Zhang M L, Wang X L, Xiao H L, Wang C M, Ran J X, Tang J, Hu G X 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 1045
- [5] Wang S J, Chen Z Q, Wang B, Wu Y C, Fang P F, Zhang Y X 2008 *Applied Positron Spectroscopy* (Hubei: Science and Technology Press) p33 (in Chinese) [王少阶, 陈志权, 王波, 吴亦初, 方鹏飞, 张永学 2008 应用正电子谱学 (湖北: 湖北科学技术出版社) 第 33 页]
- [6] Hautakangas S, Makkonen I, Ranki V, Puska M J, Saarinen K, Xu X, Look D C 2006 *Phys. Rev. B* **73** 193301
- [7] Hautojärvi P 1995 *Materials Science Forum* **175-178** 47
- [8] Oila J, Kivioja J, Ranki V, Saarinen K, Look D C, Molnar R J, Park S S, Lee S K, Han J Y 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 3433
- [9] Wang R X, Xu S J, Fung S, Beling C D, Wang K, Li S, Wei Z F, Zhou T J, Zhang J D, Huang Ying, Gong M 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 031906
- [10] Saarinen K, Laine T, Kuisma S, Nissilä J, Hautojärvi P, Dobrzynski L, Baranowski J M, Pakula K, Stepniewski R, Wojdak M, Wyszomolek A, Suski T, Leszczynski M, Grzegory I, and Porowski S 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 3030
- [11] Armitage R, Hong William, Yang Qing, Feick H, Gebauer J, Weber E R, Hautakangas S, Saarinen K 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 3457
- [12] Ogino T, Aoki M 1980 *Jpn. J. Appl. Phys.* **19** 2395
- [13] Lyons J L, Janotti A, Van de Walle C G 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 152108
- [14] Paskova T, Arnaudov B, Paskov P P, Goldys E M, Hautakangas S, Saarinen K, Södervall U, Monemar B 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 033508

Study on proton irradiation induced defects in GaN thick film*

Zhang Ming-Lan^{1)2)†} Yang Rui-Xia¹⁾ Li Zhuo-Xin³⁾ Cao Xing-Zhong³⁾
Wang Bao-Yi³⁾ Wang Xiao-Hui²⁾

1) (College of Information Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China)

2) (Key Laboratory of Semiconductor Materials Science Institute, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

3) (Key Laboratory of Nuclear Analysis Techniques, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(Received 17 December 2012; revised manuscript received 25 January 2013)

Abstract

Proton-irradiation-induced defects threaten seriously the stable performance of GaN-based devices in harsh environments, such as outer space. It is therefore urgent to understand the behaviors of proton-irradiation-induced defects for improving the radiation tolerance of GaN-based devices. Positron annihilation spectroscopy (PAS) has been used to study proton-induced defects in GaN grown by HVPE. The result shows that V_{Ga} is the main defects and no $(V_{\text{Ga}}V_{\text{N}})$ or $(V_{\text{Ga}}V_{\text{N}})_2$ is formed in 5 MeV proton-irradiated GaN. Photoluminescence (PL) spectrum is carried out at 10K. After irradiation, the band edge shows a blue-shift, but the donor-acceptor pair (DAP) emission band and its LO-phonon replicas is kept at the original position. The intensity of yellow luminescence (YL) band is decreased, which means that the origin of YL band has no relation with V_{Ga} . The increased FWHM of GaN (0002) peak in proton-irradiated GaN indicates a degradation of crystal quality.

Keywords: GaN, defect, proton, irradiation

PACS: 71.55.Eq, 61.80.-x, 78.70.Bj, 78.20.-e

DOI: 10.7498/aps.62.117103

* Project supported by the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20111317120005), the Key Program for Science and Technology Research of Higher Education Institution of Hebei province, China (Grant No. ZD2010124), and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61076004).

† Corresponding author. E-mail: zhml@hebut.edu.cn