

PECVD法制备高结晶GaN薄膜及其光电响应性能

梁琦 杨孟骐 张京阳 王如志

PECVD-prepared high-quality GaN films and their photoresponse properties

Liang Qi Yang Meng-Qi Zhang Jing-Yang Wang Ru-Zhi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 097302 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211922

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211922>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

P-I-N型锡铅钙钛矿太阳能电池性能的限制因素及解决策略

Limiting factors and improving solutions of P-I-N type tin-lead perovskite solar cells performance

物理学报. 2021, 70(11): 118402 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201678>

化学气相沉积石墨烯薄膜的洁净转移

Clean transfer of chemical vapor deposition graphene film

物理学报. 2019, 68(9): 096801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190279>

纳米多孔氮化铌薄膜红外宽带光响应特性

Infrared broadband photoresponse characteristics of nanoporous NbN film

物理学报. 2022, 71(5): 058501 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211694>

化学气相沉积法制备大面积二维材料薄膜: 方法与机制

Chemical vapor deposition growth of large-areas two dimensional materials: Approaches and mechanisms

物理学报. 2021, 70(2): 026802 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201398>

高质量FeSe单晶薄膜的制备及相关性能表征

Preparation and characterization of high-quality FeSe single crystal thin films

物理学报. 2018, 67(20): 207416 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180940>

基于化学气相沉积方法的石墨烯-光子晶体光纤的制备研究

Synthesis of photonic crystal fiber based on graphene directly grown on air-hole by chemical vapor deposition

物理学报. 2020, 69(19): 194202 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200750>

PECVD 法制备高结晶 GaN 薄膜 及其光电响应性能*

梁琦 杨孟骐 张京阳 王如志†

(北京工业大学材料与制造学部, 新能源材料与技术研究所, 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100124)

(2021 年 10 月 16 日收到; 2021 年 12 月 30 日收到修改稿)

采用一种简单、绿色、低成本的等离子增强化学气相沉积 (PECVD) 法, 在 950 °C 下成功制备了高结晶质量的 GaN 薄膜. 为了提高 GaN 薄膜结晶质量和弄清 GaN 薄膜光响应机制, 研究了 GaN 缓冲层制备温度对 GaN 薄膜结晶质量和光电性能的影响. 研究表明, 随着 GaN 缓冲层制备温度的增加, GaN 薄膜的结晶质量先提高后降低, 在缓冲层温度为 875 °C 时, 结晶质量最高, 此时计算得出的总位错密度为 $9.74 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$, 载流子迁移率为 $0.713 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$. 经过退火后, GaN 薄膜的总位错密度降低到 $7.38 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$, 载流子迁移率增大到 $43.5 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, 此时 GaN 薄膜光响应度为 0.20 A/W, 光响应时间为 15.4 s, 恢复时间为 24 s, 可应用于紫外光探测器. 通过 Hall 测试和 X 射线光电子能谱仪分析得出, GaN 薄膜内部存在着 N 空位、Ga 空位或 O 掺杂, 它们作为深阱能级束缚和复合光生电子和空穴, 使得光响应度与偏压呈抛物线关系; 另外, 空位和 O 掺杂形成的深阱能级也是导致 GaN 薄膜的光电流响应和恢复缓慢的根本原因.

关键词: GaN 薄膜, 等离子增强化学气相沉积法, 结晶质量, 光响应度, 光响应机理

PACS: 73.61.Ey, 81.20.-n, 73.61.-r, 68.90.+g

DOI: 10.7498/aps.71.20211922

1 引言

GaN 是一种直接带隙半导体材料, 具有宽带隙、高电子迁移率、良好的高温环境稳定性等优点^[1], 已成为光电探测器^[2-4]、太阳能电池^[5]、发光二极管^[6,7]和激光器^[8]中应用最广泛的候选材料之一. 目前, 虽然 GaN 薄膜已投入到商业应用, 但是其内部的位错密度、应力和点缺陷仍然较高, 因此, 提高 GaN 薄膜的结晶质量, 一直是广大学者研究和努力的课题. 在开发的生产工艺中, 改善 GaN 薄膜结晶质量最常用的方法有两种: 第一, 衬底工程; 第二, 在衬底上外延缓冲层. 其中, 在生长衬底上制备缓冲层有效地克服了衬底与 GaN 晶格不匹配的限制, 将 GaN 薄膜推广到了 Si 衬底上的制

备, 使 GaN 薄膜的应用更为广泛.

改善 GaN 薄膜的缓冲层表面形貌, 能有效地改善 GaN 薄膜的结晶质量. 例如, Yang 等^[9]在 AlN 为缓冲层上制备了结晶质量良好的 GaN 薄膜, 研究得出, AlN 缓冲层厚度的增加, AlN 薄膜的表面粗糙度明显减小, 从而使得 GaN 薄膜表面粗糙度从 11.5 nm 减小到 2.3 nm, 氮化镓薄膜的结晶质量和表面形貌都得到了改善. Okuno 等^[10]采用金属有机化学气相沉积法在氧化铝衬底上首先生长 AlN 缓冲层, 然后在缓冲层上生长 GaN 薄膜, 研究表明, AlN 缓冲层的表面粗糙度小, GaN 薄膜的结晶质量会提高. 还有 Bak 等^[11]研究表明, 随着 AlN 缓冲层粗糙度变大, GaN 薄膜的结晶质量是先提高后降低的.

GaN 薄膜的缓冲层制备温度对缓冲层的结晶

* 国家自然科学基金 (批准号: 11774017) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wrz@bjut.edu.cn

和形貌有重要影响,从而决定了 GaN 薄膜的结晶质量. 例如, Tran 等^[12]采用金属有机化学气相沉积法在 AlN 缓冲层上制备了 GaN 薄膜, AlN 缓冲层的反应温度对 GaN 薄膜的结晶质量、表面粗糙度、内应力都有十分重要的影响;反应温度过高或过低都会降低 AlN 缓冲层的表面形貌和结晶,从而降低 GaN 薄膜的结晶质量. Huang 等^[13]研究了高温 AlN 缓冲层对 GaN 薄膜结晶质量的影响, AlN 缓冲层的生长温度越高, GaN 薄膜的位错密度越低,结晶质量越好.

一般, GaN 薄膜和缓冲层都是通过金属有机化学气相沉积法或者分子束外延法来制备,设备成本高、工艺复杂,且采用了有毒的金属气源和有腐蚀性的氨气作为原料. 然而,本研究组开发了一种绿色、简单、低成本的等离子增强化学气相法 (PECVD),首先采用催化剂成功制备了结构可控的 GaN 纳米线^[14,15],随着工艺的发展,我们能无催化剂成功制备结晶质量良好的 GaN 纳米线^[16,17],之后,在此基础上,采用此方法成功制备出了 GaN 薄膜^[8]. 本文采用了安全、简单、低成本的 PECVD 法来制备 GaN 缓冲层,并获得了高质量的 GaN 薄膜,同时详述了 GaN 薄膜紫外光探测器的光电响应机理,迄今,还没有人报道过 GaN 紫外光探测器的光电响应机制.

本文以清洁的 N_2 气为氮源,无毒的 Ga_2O_3 为镓源,通过 PECVD 法制备获得了高结晶质量的 GaN 薄膜,研究不同缓冲层制备温度对 GaN 薄膜的结晶质量和光电性能影响,同时探讨了 GaN 薄膜光探测器的光电响应机制. 在缓冲层制备温度为 875 °C 时, GaN 薄膜具有最优的结晶质量和紫外光探测性能,可应用于紫外光探测器.

2 实验方法

本实验是采用 PECVD 法在 $Al_2O_3(0001)$ 衬底上制备 GaN 薄膜. 将 0.5 g 质量分数比为 1:12 ($Ga_2O_3:C$) 的 Ga_2O_3+C 混合物置于刚玉坩埚中, $Al_2O_3(0001)$ 衬底 (1 cm × 2 cm) 倒扣在混合粉末正上方,然后将坩埚置于 PECVD 系统炉腔中央,关上腔门,将炉腔真空抽至 10 Pa,升温速率为 20 °C/min;升温阶段,通入 Ar 气 (纯度 99.99%), 气流量为 50 sccm (1 sccm = 1 mL/min), 温度达到 825—925 °C 开始保温,此时关闭 Ar 气,通入 N_2 气 (纯度 99.999%), 气流量为 150 sccm, 打开射

频,射频功率为 100 W,保温 2 h,此阶段为 GaN 缓冲层制备阶段;保温结束后继续升温至 950 °C,然后保温生长 2 h,此阶段为 GaN 薄膜生长阶段;待保温结束后,随炉冷却至室温. 退火工艺:在 1000 °C, N_2 气气氛条件下保温 1 h,然后随炉冷却.

采用 D8 Advance and Discover 型 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 仪对所有样品进行物相分析和 X 衍射摇摆曲线 (XRC) 分析,靶材为 Cu 靶 ($\lambda = 0.154178$ nm). 采用 Renishaw 型拉曼 (Raman) 光谱仪对样品进行拉曼图谱分析,激光器波长为 532 nm. 采用英国 thermo Fisher 公司生产的 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 对样品进行成分分析. 采用 UV-3101PC 型紫外-可见分光光度计对 GaN 薄膜进行光学带隙测试. 采用 HL5550 型 Hall 测试系统对 GaN 薄膜进行载流子迁移率和载流子浓度测试. 采用 KEITHLEY 2636B 型数字源表系统来对薄膜样品进行紫外光探测测试,紫外光探测的光源是采用 365 nm 的紫外光小灯珠,每个小灯珠在 5 V 电压下的光照强度为 0.25 mW/cm².

3 结果与讨论

本实验采用 GaN 作为缓冲层,在 GaN 缓冲层上生长 GaN 薄膜, GaN 缓冲层的反应温度为 825, 850, 875, 900 和 925 °C,通过调控 GaN 缓冲层的反应温度来研究 GaN 薄膜的结晶质量和光电性能. 图 1 为不同制备温度缓冲层的未退火 GaN 薄膜的 XRD 图谱. 根据标准 PDF 卡片,图 1 中的 XRD 衍射峰均为纤锌矿六方相 GaN 的衍射峰,各衍射峰分别对应为: (100), (101), (110), (112) 和 (201),结果表明不同反应时间条件下获得的产物均为纤锌矿六方相 GaN,且没有其他杂质存在. 同时,还可以观察到,不同缓冲层制备获得的 GaN 薄膜都呈现出 (100) 和 (101) 方向择优生长.

图 2 为不同制备温度缓冲层的未退火 GaN 薄膜的 XRC 半高全宽曲线. 从图 2 可以观察到,随着 GaN 缓冲层制备温度的增加,各 GaN 薄膜样品在 (100) 面和 (101) 面的 XRC 半高全宽都是先减小后增加,结果表明随着 GaN 缓冲层制备温度的增加, GaN 薄膜样品的结晶质量是先提高后降低的. 根据公式 $\rho_e = \frac{\beta_e^2}{4.35b_e^2}$ 和 $\rho_s = \frac{\beta_s^2}{4.35b_s^2}$,可计算出各 GaN 薄膜样品的刃位错和螺位错,其中, β_e 和

β_s 分别是 GaN 薄膜 (100) 和 (101) 面的摇摆曲线半高宽, b_e 和 b_s 分别为 GaN 薄膜刃位错和螺位错的伯氏矢量, 给定值大小分别为 0.3189 nm 和 0.5185 nm. 计算得出的结果如表 1 所列. 从表 1 可以看出, GaN 薄膜样品的位错密度随着缓冲层制备温度的增加, 先降低后增加, 当缓冲层制备温度为 875 °C 时, 总位错密度最低, 为 $9.74 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$.

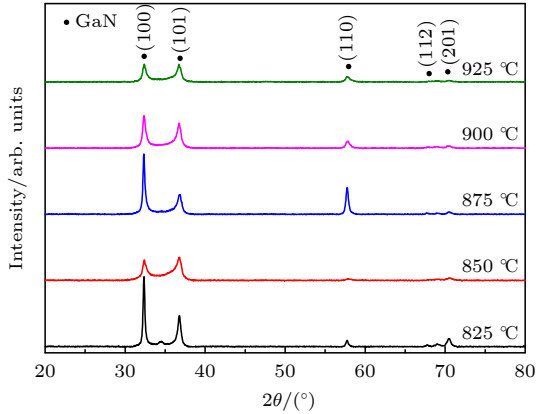


图 1 不同制备温度缓冲层的未退火 GaN 薄膜的 XRD 图谱
Fig. 1. The XRD pattern of unannealed GaN films with buffer layer fabricated at different temperature.

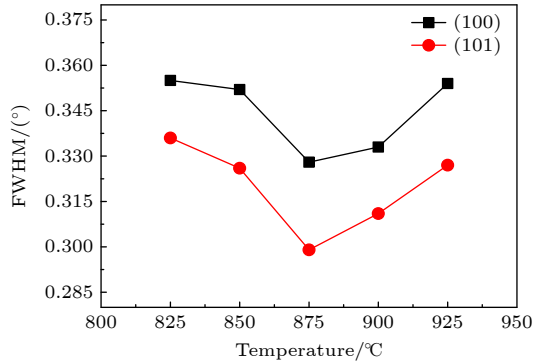


图 2 不同制备温度缓冲层的未退火 GaN 薄膜的 XRC 半高全宽曲线
Fig. 2. The FWHM of XRCs of unannealed GaN films with buffer layer fabricated at different temperature.

表 1 不同缓冲层制备温度下获得的 GaN 薄膜的位错密度计算值

Table 1. Dislocation density of GaN films with buffer layer fabricated at different temperature.

缓冲层制备温度/°C	刃位错密度/(10^9 cm^{-2})	螺位错密度/(10^9 cm^{-2})	总位错密度/(10^{10} cm^{-2})
825	8.68	2.94	1.16
850	8.53	2.77	1.13
875	7.41	2.33	0.974
900	7.64	2.52	1.02
925	8.63	2.79	1.14

图 3 为不同制备温度缓冲层的未退火 GaN 薄膜的 Raman 光谱图. 各未退火 GaN 薄膜样品的 $E_2(\text{high})$ 声子散射峰都对应为 574 cm^{-1} , 通过经验公式 $\sigma = \Delta\omega/4.3 \text{ (cm}^{-1} \cdot \text{GPa}^{-1})$ 计算得出内应力大小为 1.4 GPa [18]. 研究表明, GaN 薄膜 Raman 光谱的 $E_2(\text{high})$ 声子散射峰半高全宽与其结晶质量有关, $E_2(\text{high})$ 声子散射峰半高全宽越宽, GaN 薄膜结晶质量越差[19–21]. 因此, 列出了各未退火 GaN 薄膜样品的 $E_2(\text{high})$ 声子散射峰半高全宽, 具体数值见表 2. 根据表 2 的对应关系可以看出, 随着 GaN 薄膜缓冲层温度的增加, $E_2(\text{high})$ 声子散射峰半高全宽先从 18.3 cm^{-1} 减小到 10 cm^{-1} , 然后增加到 25.2 cm^{-1} . 这说明 GaN 薄膜随着缓冲层制备温度的增加, 结晶质量先增加, 然后降低.

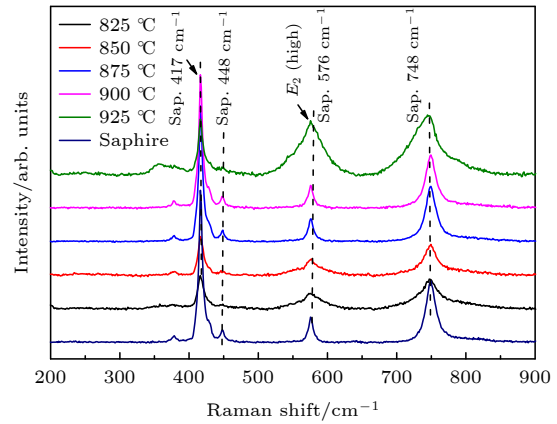


图 3 不同制备温度缓冲层的未退火 GaN 薄膜的 Raman 光谱图
Fig. 3. Raman spectra of unannealed GaN films with buffer layer fabricated at different temperature.

表 2 不同制备温度缓冲层的未退火 GaN 薄膜相对应的 $E_2(\text{high})$ 声子散射峰半高全宽

Table 2. The full width at half maximum of $E_2(\text{high})$ phonon scattering peak of unannealed GaN films with buffer layer at different temperature.

	缓冲层制备温度/°C				
	825	850	875	900	925
半高全宽/ cm^{-1}	18.8	13.3	10	12.5	25.2

图 4 为未退火 GaN 薄膜的缓冲层制备温度与电子浓度和迁移率的关系曲线. 可以看出, 随着缓冲层制备温度的增加, 载流子迁移率先增大后减小, 在温度为 875 °C 时载流子迁移率达到最大, 为 $0.713 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 载流子浓度是随着缓冲层制备温度的增加, 先减小后增加的. 载流子迁移率的

大小主要受到位错散射、杂质散射、声子散射、声波散射和压电散射的影响^[22]. 当杂质含量或者载流子浓度低时, III-V 半导体具有高的载流子迁移率. 原因在于: 电离的杂质和声子相互作用导致了载流子散射, 从而影响了载流子迁移率^[23]. 载流子迁移率与氮空位散射紧密相关, 氮空位的存在, 使 GaN 薄膜成为了 n 型半导体, 随着氮空位的增加, 载流子迁移率降低; 另外, 镓空位或镓空位复合体增加, 也能降低载流迁移率, 它们一般存在于位错的边缘, 作为电子俘获陷阱而常使位错线带负电荷, 并在其周围形成空间电荷, 散射穿过位错的电子, 从而降低迁移率^[23–25]. Lee 等^[26] 研究指出, GaN 薄膜的载流子迁移率改善, 原因是由于补偿受体的减少导致, 特别是镓空位和镓空位复合体. Jeong 等^[24] 研究表明, 当载流子浓度小于 10^{18} cm^{-3} 时, 位错散射为主要降低迁移率的原因; 当载流子浓度大于 10^{18} cm^{-3} 时, 杂质离子散射为主要降低迁移率的原因. 如图 4 所示, 本实验中的 GaN 薄膜载流子浓度均小于 10^{18} cm^{-3} , 结果表明, GaN 薄膜的低迁移率主要是由于大量位错导致. 而且, 随着缓冲层制备温度的增加, 载流子迁移率先增大后减小, 说明 GaN 薄膜样品的结晶质量先增加后降低, 正好与上述的 Raman 结果相对应.

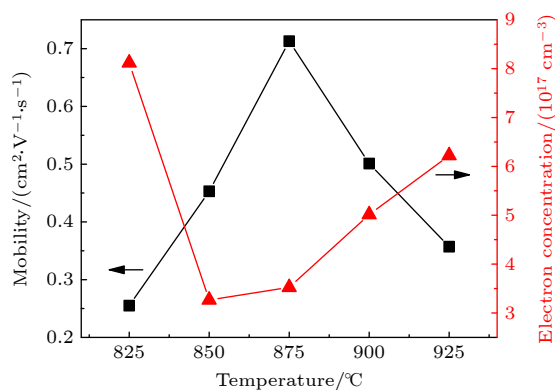


图 4 未退火 GaN 薄膜的缓冲层制备温度与电子浓度和迁移率的关系曲线

Fig. 4. Electron concentration and mobility of unannealed GaN films with buffer layer at different temperature.

为了改善 GaN 薄膜的结晶质量, 对样品进行了 1000 °C 退火处理. 图 5 为退火 GaN 薄膜的缓冲层制备温度与迁移率的关系曲线. 可以看出, 随着缓冲层制备温度的增加, GaN 薄膜的迁移率先从 $5.35 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 增加到 $43.5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 然后又降低到 $8.31 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 迁移率降低导致原因可

能是由于氮、镓空位和位错引起. 经过退火后, 载流子迁移率整体提高的原因可能是镓空位和位错密度降低所导致. 空位和位错等缺陷的存在, 使其周围形成空间电荷, 散射穿过的电子, 从而降低迁移率.

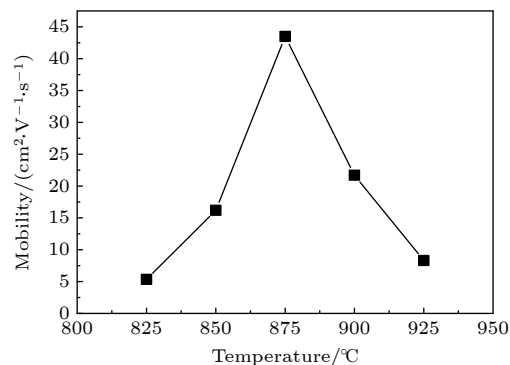


图 5 退火 GaN 薄膜的缓冲层制备温度与迁移率的关系曲线

Fig. 5. Mobility of annealed GaN films with buffer layer at different temperature.

缓冲层制备温度为 875 °C 的 GaN 薄膜经过 1000 °C 退火, 其 Hall 测试结果与未退火样品进行比较, 对比如表 3 所列. 经过退火后, GaN 薄膜的载流子迁移率明显升高, 电阻率降低, 这是位错密度减少的体现, GaN 薄膜结晶质量提高.

表 3 缓冲层制备温度为 875 °C 的 GaN 薄膜退火前后的 Hall 数据对比

Table 3. Hall value of unannealed and annealed GaN films with buffer layer at 875 °C.

	电阻率 $/(\Omega \cdot \text{cm}^{-1})$	迁移率 $/(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	载流子浓度 $/(\text{cm}^{-3})$
退火前	24.86	0.713	3.524×10^{17}
退火后	5.254	43.5	3.907×10^{17}

随后, 对缓冲层制备温度为 875 °C 的 GaN 薄膜退火样品进行了 XRC 测试. 图 6 为缓冲层制备温度为 875 °C 的退火 GaN 薄膜的 XRC 图. 可以看出, 退火 GaN 薄膜在 (100) 面和 (101) 面的 X 衍射摇摆曲线半高全宽大小分别为 0.28° 和 0.276° , 根据经验公式 $\rho_e = \frac{\beta_e^2}{4.35b_e^2}$ 和 $\rho_s = \frac{\beta_s^2}{4.35b_s^2}$ 可以计算得出刃位错密度和螺位错密度大小分别为 $5.4 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ 和 $1.98 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$, 总位错密度为 $7.38 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$. 相比于未退火样品, 位错密度明显减少, 这说明经过退火后, GaN 薄膜的结晶质量明显提高, 该结论与 Hall 测试结论相一致.

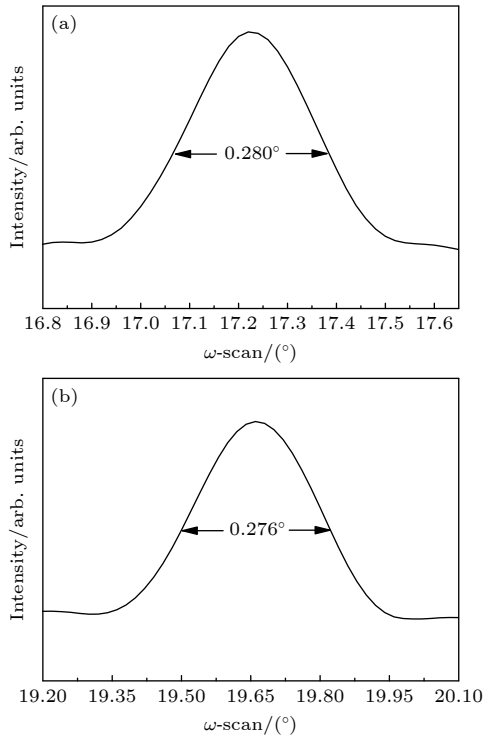


图6 缓冲层制备温度为 875 °C 的退火 GaN 薄膜的 XRC 图谱 (a) (100) 面; (b) (101) 面

Fig. 6. The XRCs of annealed GaN film with buffer layer at 875 °C: (a) (100); (b) (101).

我们也对缓冲层制备温度为 875 °C 的 GaN 薄膜进行了 Raman 测试, 测试获得的 Raman 图谱如图 7 所示. 退火 GaN 薄膜样品的 $E_2(\text{high})$ 声子散射峰对应为 573 cm^{-1} , 根据经验公式计算得出内应力大小为 1.16 GPa, 相比于对应的未退火 GaN 薄膜样品, 内应力明显减小, 经过退火后应力得到释放. 另外, 还可以得出, 退火 GaN 薄膜样品的 $E_2(\text{high})$ 声子散射峰半高宽为 5.7 cm^{-1} , 相比于未退火 GaN 薄膜样品, 半高全宽明显减小, 结晶质量显著提高. 可以看出, 获得的 Raman 结果与 XRC 测试分析得到的结论相一致.

图 8 为缓冲层制备温度为 875 °C 的退火 GaN 薄膜的微观区域 SEM 图. 由图 8(a) 可知, GaN 薄膜表面没有针孔存在, 表面平坦、光滑, 粗糙度小. 图 8(b) 为 GaN 薄膜的截面图, 缓冲层与 GaN 薄膜生长层总厚度为 $1.8 \mu\text{m}$, GaN 薄膜内部也没有孔隙存在, 生长密实, 断口整齐, 也说明了 GaN 薄膜具有光滑平坦的表面. 结果表明, GaN 薄膜具有光滑平坦的表面和良好结晶质量. 图 8(c) 为缓冲层制备温度为 875 °C 的退火 GaN 薄膜样品的实物图. 样品为淡黄色, 薄膜表面光滑, 无针孔和黑点.

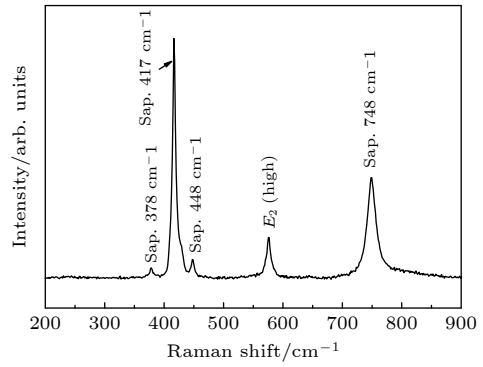


图7 缓冲层制备温度为 875 °C 的退火 GaN 薄膜的 Raman 光谱图

Fig. 7. Raman spectra of annealed GaN film with buffer layer at 875 °C.

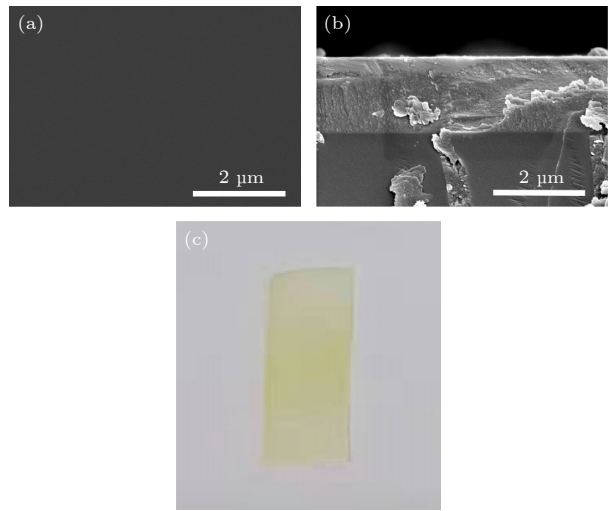


图8 缓冲层制备温度为 875 °C 的退火 GaN 薄膜的微观区域 SEM 图和实物图 (a) 表面 SEM 图; (b) 截面 SEM 图; (c) 退火 GaN 薄膜样品的实物图

Fig. 8. SEM images and picture of annealed GaN film with buffer layer at 875 °C: (a) SEM image of surface; (b) cross sectional SEM image; (c) the picture of annealed GaN film sample.

为了进一步对 GaN 薄膜内的元素进行分析, 研究了 GaN 薄膜的 XPS 图谱. 如图 9 所示, 各能带峰是宽化的或者非对称的, 表明各能带都是由多个峰组成, 因此对各能带峰进行了分峰拟合. 如图 9(a) 所示, 显示了 0—1300 eV 范围内结合能全谱图, 其包含 Ga, C, N 和 O 元素能带峰. 图 9(b) 为 N 1s 能带峰谱图, 各峰对应应在 394.58, 396.23 和 397.48 eV 处. 其中, 在 396.23 eV 结合能的 N 是以 GaN 结合形式存在, 397.48 eV 结合能的 N 是以 N-H₂ 结合形式存在, 还有 394.58 eV 峰对应的 N 是与 Ga LMM 有关^[27]. 图 9(c) 为 Ga 2p_{3/2} 能带峰谱图, 两个拟合峰对应应在 1117.67 和 1118.22 eV

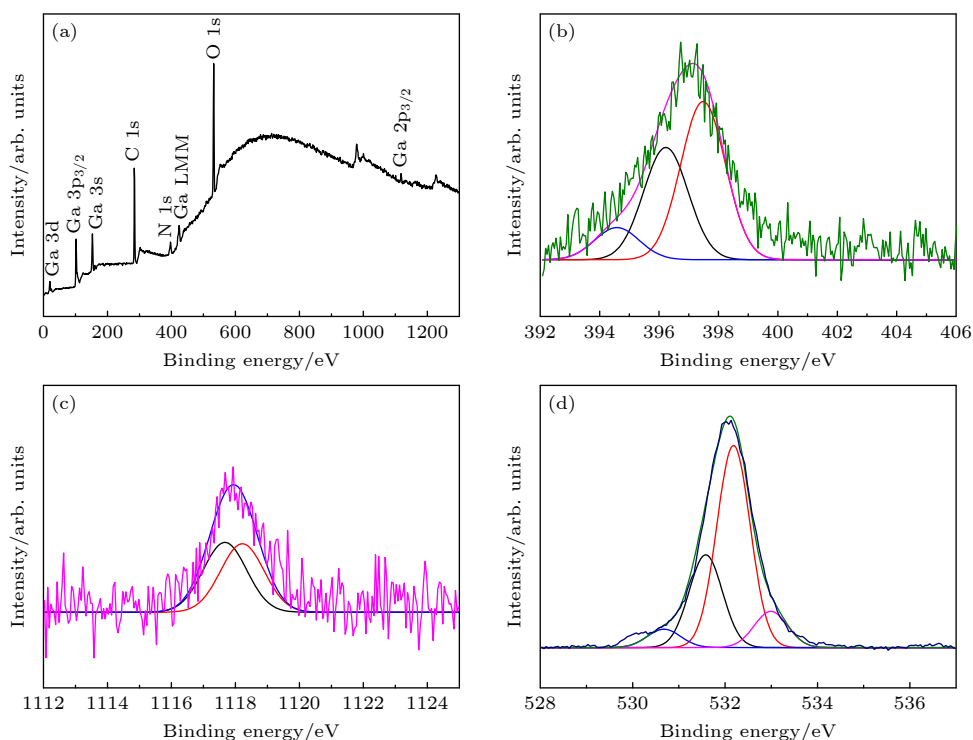


图 9 GaN 薄膜的 XPS 图谱 (a) 全谱; (b) N 1s 带; (c) Ga 2p_{3/2} 带; (d) O 1s 带

Fig. 9. XPS spectra of annealed GaN film with buffer layer at 875 °C: (a) General scan spectrum; (b) N 1s band; (c) Ga 2p_{3/2} band; (d) O 1s band.

处, 该结合能分别说明 Ga 分别与 N 键合和与 O 元素结合 [28]. 图 9(d) 为 O 1s 能带峰谱图, 各拟合峰对应在 530.68, 531.58, 532.18 和 532.99 eV. 其中 531.58, 532.18 和 532.99 eV 结合能说明 O 元素是以化学吸附氧的形式存在, O 元素在 530.68 eV 的结合能对应于晶格氧 [29]. 将 Ga、化合物 N 和晶格 O 的能带进行量化处理, 获得的原子比为 1:0.922:0.495, 结果表明 GaN 内部是存在着 Ga 空位. XPS 图谱的结果表明, GaN 薄膜中存在着 O 掺杂和 Ga 空位.

图 10 为 GaN 薄膜的紫外-可见吸收光谱图. 从图 10 可以看出, GaN 薄膜在紫外光区具有明显的光吸收, 吸收边在 370 nm 处, 说明 GaN 薄膜是紫外光响应的宽带隙半导体. 根据紫外带隙转化公式 $(\alpha h\nu)^n = h\nu - E_g$, n 取决于半导体的跃迁特性, 当半导体为直接带隙时, $n = 2$, 当半导体带隙为间接带隙时, $n = 1/2$. 这里, α 为薄膜的吸收系数, α 为吸光度与薄膜厚度 d 之比; h 为普朗克常量, ν 为入射光频率, $h\nu$ 的值为 $1240/\lambda$, λ 表示波长; E_g 为 GaN 薄膜的带隙. 因此, GaN 薄膜的紫外带隙转化公式可改写成 $(\alpha h\nu)^2 = h\nu - E_g$, 以 $(\alpha h\nu)^2$ 为纵坐标, 以 $h\nu$ 为横坐标作图, 然后作抛物线的切

线, 切线与横坐标的截距即为 E_g . 从图 10 的插图可直接得出截距值, 即 GaN 薄膜的光学带隙为 3.35 eV, 与 GaN 块体材料的理论值 3.39 eV 基本一致.

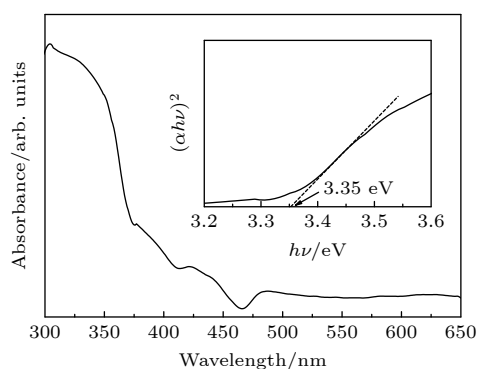


图 10 GaN 薄膜的 UV-Vis 吸收光谱.

Fig. 10. UV-Vis absorption spectrum of GaN film.

接着, 将退火的 GaN 薄膜样品制备成紫外光探测器. 图 11 为退火 GaN 薄膜紫外探测器的 $I-V$ 曲线. 这是在没有光照条件下的 $I-V$ 变化关系图, 该 $I-V$ 变化关系呈曲线, 表明金属电极与半导体之间的接触为肖特基接触. 暗电流是由于 GaN 薄膜中的缺陷导致 [30,31], 从图 11 可以看到, 在 10 V

偏压下的暗电流为 246 μA , 在微安尺度大小, 结果表明 GaN 薄膜光探测器中具有较低的缺陷密度.

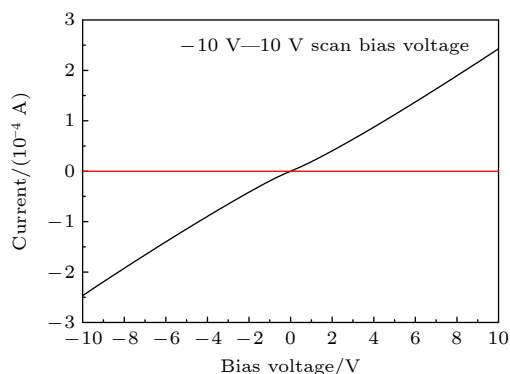


图 11 退火 GaN 薄膜紫外探测器的 I - V 曲线.

Fig. 11. The I - V curve of annealed GaN film ultraviolet photodetector.

图 12(a) 为 GaN 薄膜紫外光探测器在不同光照强度下的光电流. 从图 12(a) 可观察到, 随着光照强度的增加, 电流 I 值逐渐增大, 从 5.5 μA 增加至 20 μA . 该光探测器受到的光照面积为 0.2 cm^2 , 因此, 可以计算出对应的光照功率 P (光照强度与光照面积的乘积) 分别为 0.04, 0.06, 0.08 和 0.1 mW , 通过公式 $I/P = R$ (响应度) 可得, 光响应度大小分别为 0.138, 0.162, 0.180 和 0.200 A/W , 变化趋势如图 12(b) 所示. 结果表明, GaN 薄膜光探测器的光响应度随着光照强度的增加而增大, 增加趋势是: 光照功率与光响应度呈线性关系.

图 13(a)—(h) 为退火 GaN 薄膜紫外探测器在不同偏压下的电流. 随着偏压从 0 增加至 3 V, 光探测器的光电流逐渐增加, 光电流大小从 0 增加至 14.0 μA . 采用的光照强度为 0.5 mW/cm^2 , 通

过公式 $I/P = R$ (响应度) 可计算的出光响应度, 0—3 V 偏压下的光响应度也是随着偏压增加而逐渐增加 (如图 13(i) 所示), 大小分别为 0, 0.025, 0.035, 0.048, 0.058, 0.08, 0.114 和 0.144 A/W . 理论情况下, 光电流只会受到光照能量的大小的影响, 光生电子和空穴数量增多, 光电流会变大; 偏压只会加速光生电子和空穴的分离, 并不会导致光生电子和空穴数量增加, 因此, 偏压增大并不会导致光电流增加. 然而, 在我们的工作中, 却出现了偏压增大光电流随之增加的情况, 这可能是因为: GaN 薄膜内部存在着氮、镓空位和氧掺杂等点缺陷, 这些缺陷作为 GaN 薄膜的深阱能级, 俘获和复合光生电子和空穴, 导致实际的光生电子和空穴数量减少; 当 GaN 薄膜紫外光探测器电极两端加载偏压时, 首先, 偏压提供了一定的激发能量, 使束缚和复合在深阱能级的光生电子和空穴激发出来, 减少深阱能级对光生电子和空穴的复合和束缚; 其次, 偏压也加速光生电子和空穴的快速分离, 运动速率加快, 减小了深阱能级俘获光生电子和空穴的概率, 从而导致光生电子和空穴数量增加. 随着偏压增加, 提供的激发能量也随之增大, 深阱能级对光生电子和空穴的俘获量随之减少, 从而导致光生电子和空穴数量随之增加, 光电流增加. 因为理论上的光生电子和空穴量不变, 所以施加偏压增加, 光电流会达到饱和值; 施加偏压时, 光电流的增量会一直在发生变化, 是以一个抛物线的形式, 增量在减小, 如图 13(i) 所示. 当偏压过大时, 光电流几乎不会增加.

表 4 为本工作 GaN 薄膜紫外光探测器光响应度与其他文献的对比 [4,32–36]. 从表 4 可以看到,

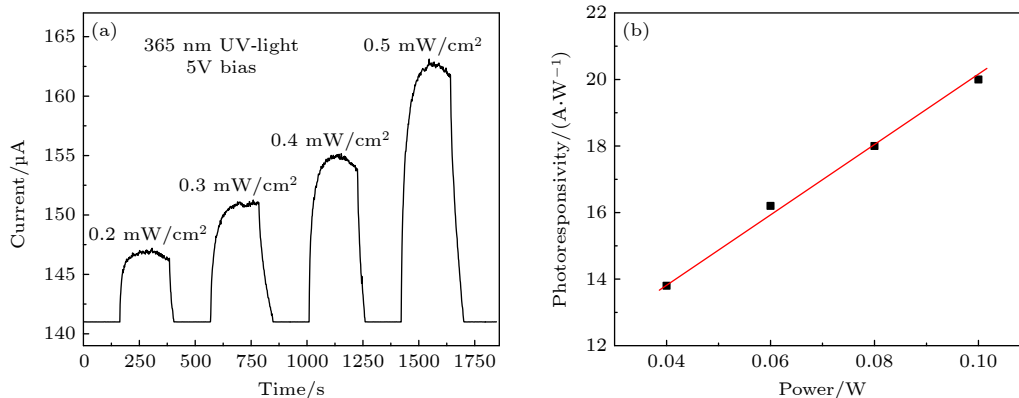


图 12 (a) 退火 GaN 薄膜紫外探测器在不同光照强度下的光电流; (b) 功率与光响应度的关系曲线

Fig. 12. (a) Photocurrent of GaN film ultraviolet photodetector at different illumination intensity; (b) the power versus photoresponsivity curve of GaN film ultraviolet photodetector.

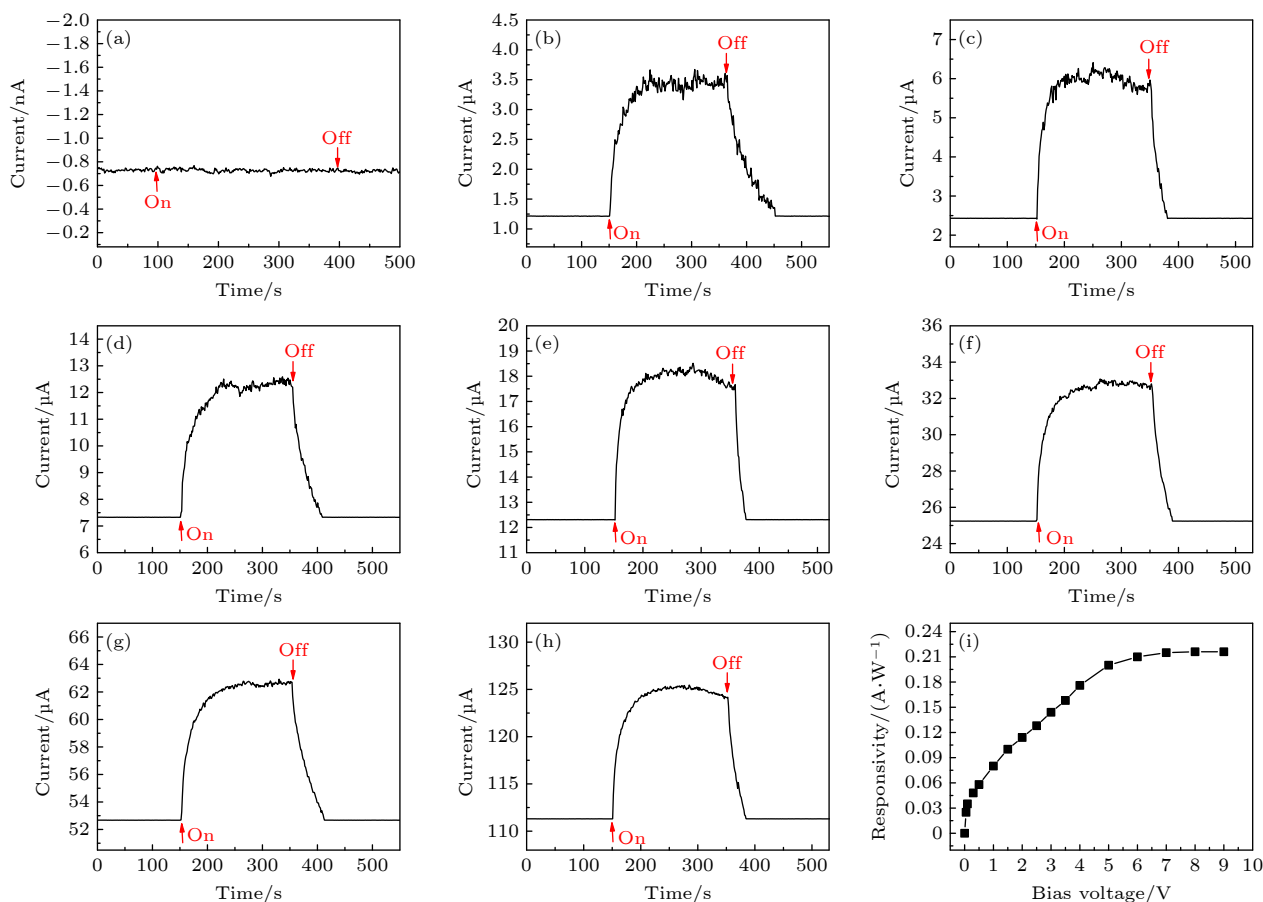


图 13 退火 GaN 薄膜紫外探测器在不同偏压下的电流以及光响应度 (a) 0 V; (b) 0.05 V; (c) 0.1 V; (d) 0.3 V; (e) 0.5 V; (f) 1 V; (g) 2 V; (h) 3 V; (i) 不同偏压对应的光响应度大小

Fig. 13. Current of annealed GaN films ultraviolet photodetector at different bias voltage: (a) 0 V; (b) 0.05 V; (c) 0.1 V; (d) 0.3 V; (e) 0.5 V; (f) 1 V; (g) 2 V; (h) 3 V. (i) The responsivity of photodetector at different bias voltage.

采用简单、绿色的等离子增强化学气相沉积法制备 GaN 薄膜, 具有制备上的优势, 同时该 GaN 薄膜紫外光探测器的光响应度较高, 光探测性能较好, 具有应用于紫外光探测器的潜力。

表 4 本工作 GaN 薄膜紫外光探测器光响应度与其他文献的对比

Table 4. Responsivity of GaN film ultraviolet photodetector in literature.

GaN 薄膜制备方法	偏压/V	光响应度/(A·W ⁻¹)	文献
金属有机化学气相沉积法	0	0.03	[4]
金属有机化学气相沉积法	5	0.108	[32]
金属有机化学气相沉积法	2.5	0.37	[33]
氢化物外延法	5	0.3	[34]
分子束外延法	4	0.1	[35]
分子束外延法	1	1.88	[36]
等离子增强化学气相沉积法	5	0.20	本工作

图 14(a) 为退火 GaN 薄膜紫外探测器的电流与时间的关系曲线。如图 14(a) 所示, 图中显示了

5 V 偏压下的光电流, 大小为 20 μ A, 采用的光照强度为 0.5 mW/cm², 通过公式 $I_{\text{photo}}/P = R$ (响应度) 可得, 响应度大小为 0.20 A/W。连续测试了 3 个光电流开关循环, 图中表现出了相当稳定的电流响应。在光照的激发下, 光电流首先是快速上升然后逐渐趋于饱和, 上升缓慢。在关闭光照的时候, 电流也是先快速下降, 然后逐渐缓慢下降, 趋于饱和。导致这样的原因可能是由于: 在光照打开时, 大量电子被激发到导带, 光电流迅速产生, 从而光电流快速上升, 之后, 由于 GaN 薄膜内部 N 和 Ga 空位等杂质缺陷形成的深阱能级会逐渐俘获电子, 光电流上升缓慢, 直至达到最大电流, 从而导致光电流逐渐趋于饱和; 在光照停止后, 没有电子-空穴对产生, 光电流迅速下降, 之后, 由于 GaN 薄膜内部的深阱能级逐渐释放电子, 从而导致光电流缓慢下降。为了定量描述光电流上升、下降与时间的关系, 有如下表达式 [37]:

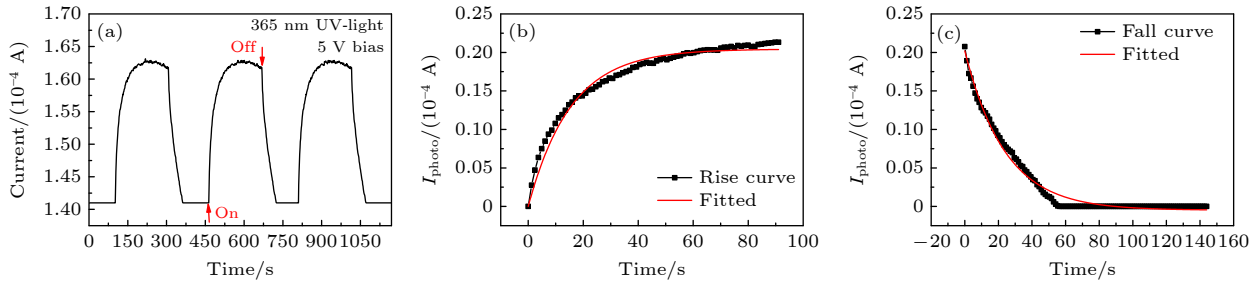


图 14 退火 GaN 薄膜紫外探测器 (a) 电流与时间的关系曲线; (b) 时间与光电流上升的曲线; (c) 时间与光电流下降的曲线
Fig. 14. (a) Current versus time curve of annealed GaN film ultraviolet photodetector; (b) the time versus rise current curve of annealed GaN film ultraviolet photodetector; (c) the time versus fall current curve of annealed GaN film ultraviolet photodetector.

上升阶段:

$$I(t) = I_{\text{dark}} + A \left[1 - e^{-\frac{(t-t_0)}{\tau}} \right]. \quad (1)$$

下降阶段:

$$I(t) = I_{\text{dark}} + Ae^{-\frac{(t-t_0)}{\tau}}. \quad (2)$$

这里 I_{dark} 是暗电流, A 是度量常数, τ 是时间常数, t_0 是初始时间. 为了简化拟合关系, 可以将 (1) 式进行简单的变换, 则有

上升阶段:

$$I(t) - I_{\text{dark}} = A \left[1 - e^{-\frac{(t-t_0)}{\tau}} \right], \quad (3)$$

$$I_{\text{photo}} = A \left(1 - e^{-bt'} \right), \quad b = \frac{1}{\tau}, \quad t' = t - t_0. \quad (4)$$

同理, 也可以将 (2) 式进行变换, 则有

下降阶段:

$$I(t) - I_{\text{dark}} = Ae^{-\frac{(t-t_0)}{\tau}}, \quad (5)$$

$$I_{\text{photo}} = Ae^{bt'}, \quad b = -\frac{1}{\tau}, \quad t' = t - t_0. \quad (6)$$

按照 (4) 式和 (6) 式将上升时段的数据和下降时段的数据进行处理: 对于电流, 分别减去暗电流, 只描绘出光电流; 对于时间, 分别减去初始时间, 只描绘出开始上升和下降的时间, 以此为起点, 获得的光电流与时间的对应关系如图 14(b) 与图 14(c). 同时, 采用 (4) 式和 (6) 式对上升时段和下降时段进行曲线拟合, 拟合结果如图 14(b) 与图 14(c) 红线. 从图 14(b) 与图 14(c) 可以明显看出, (4) 式和 (6) 式对上升电流曲线和下降电流曲线的拟合结果较好, 通过这个拟合结果, 可以求出光电流的上升响应时间和下降恢复时间, 分别为 15.4 s 和 24 s. 该 GaN 薄膜紫外光探测器具有这样一个长的光电流下降时间的原因, 是由于 GaN 薄膜内部存在大

量 N 空位或 Ga 空位等杂质缺陷形成的深阱能级导致.

另外, 也对 GaN 薄膜紫外光探测器的外量子效率和探测率进行了计算, 外量子效率和探测率的公式分别为: $\text{EQE} = \frac{hc}{e\lambda} R$ 和 $D^* = \frac{RA^{1/2}}{\sqrt{2eI_{\text{dark}}}}$, 式中 c 为光速; e 为电子电量; λ 为入射波长 (365 nm); A 为光照面积, $A = 0.20 \text{ cm}^2$; R 为光响应度, $R = 0.20 \text{ A/W}$; 暗电流 I_{dark} 为 $1.41 \times 10^{-4} \text{ A}$. 通过计算可得出, 外量子效率 EQE 为 68%, GaN 薄膜紫外光探测器的探测率 D^* 为 $1.34 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$.

4 结 论

采用简单、绿色、低成本的 PECVD 制备方法, 以 Al_2O_3 为衬底, $\text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{C}$ 为镓源, 成功制备了高结晶质量的 GaN 薄膜. 为了提升 GaN 薄膜的结晶质量和光电性能, 通过改变 GaN 薄膜缓冲层制备温度, 从而有效地调控了 GaN 薄膜的结晶质量. 随着 GaN 薄膜缓冲层温度增加, GaN 薄膜结晶质量先提高后降低, 在 875 °C 时结晶质量最高, 总位错密度为 $7.38 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$, 载流子迁移率为 $43.5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; 紫外-可见吸收光谱结果表明 GaN 薄膜的吸收边为 370 nm, 其光学带隙为 3.35 eV; 此时 GaN 薄膜光响应度为 0.20 A/W, 光响应时间为 15.4 s, 恢复时间为 24 s, 外量子效率 EQE 为 68%, 探测率 D^* 为 $1.34 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$, 其可应用于紫外光探测器. GaN 薄膜探测器的光响应度随偏压呈曲线变化, 原因是由于 GaN 薄膜内部的 N 空位、Ga 空位或 O 掺杂产生的深阱能级所致; 空位和 O 掺杂形成的深阱能级也是导致 GaN 薄膜光探测器光响应和恢复缓慢的根本原因. 我们开发的 PECVD 法为高质量 GaN 薄膜的制备

提供一条可行的途径, GaN 薄膜光电响应机理的理解为 GaN 薄膜的广泛应用提供了理论基础.

参考文献

- [1] Liu L, Xia S, Diao Y, Lu F, Tian J 2020 *Solid State Ionics* **350** 115327
- [2] Wang X, Zhang Y, Chen X, He M, Liu C, Yin Y, Zou X, Li S 2014 *Nanoscale* **6** 12009
- [3] Zhang X, Liu Q, Liu B, Yang W, Li J, Niu P, Jiang X 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 4319
- [4] Peng M, Liu Y, Yu A, Zhang Y, Liu C, Liu J, Wu W, Zhang K, Shi X, Kou J, Zhai J, Wang Z L 2016 *ACS Nano* **10** 1572
- [5] Chen X Y, Yip C T, Fung M K, Djurisić A B, Chan W K 2010 *Appl. Phys. A* **100** 15
- [6] Li Y, Wang W, Li X, Huang L, Lin Z, Zheng Y, Chen X, Li G 2019 *J. Alloys Compd.* **771** 1000
- [7] Deng G, Zhang Y, Yu Y, Yan L, Li P, Han X, Chen L, Zhao D, Du G 2018 *Superlattice. Microstruct.* **116** 1
- [8] Liang Q, Wang R Z, Yang M Q, Ding Y, Wang C H 2020 *Thin Solid Films* **710** 138266
- [9] Yang W J, Wang W L, Liu Z L, Li G Q 2015 *Mater. Sci. Semicond. Process.* **39** 499
- [10] Okuno K, Oshio T, Shibata N, Honda Y, Yamaguchi M, Tanaka S, Amano H 2013 *Phys. Status Solidi C* **10** 369
- [11] Bak S J, Mun D H, Jung K C, Park J H, Bae H J, Lee I W, Ha J S, Jeong T, Oh T S 2013 *Electron. Mater. Lett.* **9** 367
- [12] Tran B T, Chang E Y, Lin K L, Luong T T, Yu H W, Huang M C, Chung C C, Trinh H D, Nguyen H Q, Nguyen C L, Luc Q H 2012 *ECS Trans.* **50** 461
- [13] Huang W C, Chu C M, Wong Y Y, Chen K W, Lin Y K, Wu C H, Lee W I, Chang E Y 2016 *Mater. Sci. Semicond. Process.* **45** 1
- [14] Zhao J W, Zhang Y F, Li Y H, Su C H, Song X M, Yan H, Wang R Z 2015 *Sci. Rep.* **5** 17692
- [15] Ji Y H, Wang R Z, Feng X Y, Zhang Y F, Yan H 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 24804
- [16] Feng X Y, Wang R Z, Liang Q, Ji Y H, Yang M Q 2019 *Cryst. Growth. Des.* **19** 2687
- [17] Liang Q, Wang R Z, Yang M Q, Wang C H, Liu J W 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 087801 (in Chinese) [梁琦, 王如志, 杨孟骐, 王长昊, 刘金伟 2020 物理学报 **69** 087801]
- [18] Ramesh C, Tyagi P, Bhattacharyya B, Husale S, Maurya K K, Kumar M S, Kushvaha S S 2019 *J. Alloys Compd.* **770** 572
- [19] Popovici G, Xu G Y, Botchkarev A, Kim W, Tang H, Salvador A, Morkoç H, Strange R, White J O 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 4020
- [20] Eekey L, Gfug U V, Holst J, Hoffmann A, Kaschner A, Siegle H, Thomsen C, Schineller B, Heime K, Heuken M, Schön O, Beccard R 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 5828
- [21] Greenlee J D, Feigelson B N, Anderson T J, Tadjer M J, Hite J K, Mastro M A, Eddy C R, Hobart K D, Kub F J 2014 *J. Appl. Phys.* **116** 063502
- [22] Huang Y, Chen X D, Fung S, Beling C D, Ling C C, Wei Z F, Xu S J, Zhi C Y 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 1120
- [23] Hwang C Y, Schurman M J, Mayo W E 1997 *J. Electron. Mater.* **26** 243
- [24] Jeong J K, Choi J H, Hwang C S, Kim H J, Lee J H, Lee J H, Kim C S 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 2575
- [25] Ng H M, Doppalapudi D, Moustakas T D, Weimann N G, Eastman L F 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 821
- [26] Lee J H, Hahm S H, Lee J H, Bae S B, Lee K S, Cho Y H, Lee J L 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 917
- [27] Wang Y Q, Wang R Z, Zhu M K, Wang B B, Wang B, Yan H 2013 *Appl. Surf. Sci.* **285** 115
- [28] Lee C T, Lin Y J, Lin C H 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 3825
- [29] Gui Y, Yang L, Tian K, Zhang H, Fang S 2019 *Sens. Actuators, B* **288** 104
- [30] Sun X, Li D, Jiang H, Li Z, Song H, Chen Y, Miao G 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 121117
- [31] Jhou Y D, Chang S J, Su Y K, Lee Y Y, Liu C H, Lee H C 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 103506
- [32] Golgir H R, Li D W, Keramatnejad K, Zou Q M, Xiao J, Wang F, Jiang L, Silvain J F, Lu Y F 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 21539
- [33] Müller A, Konstantinidis G, Androulidaki M, Dinescu A, Stefanescu A, Cismaru A, Neculoiu D, Pavelescu E, Stavriniadis A 2012 *Thin Solid Films* **520** 2158
- [34] Xie F, Lu H, Xiu X, Chen D, Han P, Zhang R, Zheng Y 2011 *Solid State Electron.* **57** 39
- [35] Osinsky A, Gangopadhyay S, Yang J W, Gaska R, Kuksenkov D, Temkin H, Shmagin I K, Chang Y C, Muth J F, Kolbas R M 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 551
- [36] Pant R, Shetty A, Chandan G, Roul B, Nanda K K, Krupanidhi S B 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 16918
- [37] Mukundan S, Mohan L, Chandan G, Roul B, Krupanidhi S B 2014 *J. Appl. Phys.* **116** 204502

PECVD-prepared high-quality GaN films and their photoresponse properties*

Liang Qi Yang Meng-Qi Zhang Jing-Yang Wang Ru-Zhi†

(Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Education Ministry of China, Institute of New Energy Materials and Technology,
Faculty of Materials and Manufacturing, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

(Received 16 October 2021; revised manuscript received 30 December 2021)

Abstract

In this study, the high-quality GaN films are prepared by a simple, green and low-cost plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) method at 950 °C, with Ga₂O₃ and N₂ serving as a gallium source and a nitrogen source, respectively. In order to improve the crystal quality of GaN films and ascertain the photoresponse mechanism of GaN films, the effect of the preparation temperature of GaN buffer layer on the crystal quality and photoelectric properties of GaN thin films are investigated. It is indicated that with the increase of the buffer temperature of GaN films, the crystal quality of GaN films first increases and then decreases, and the highest crystal quality is obtained at 875 °C. When buffer layer temperature is 875 °C, the calculated total dislocation density is $9.74 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$, and the carrier mobility is $0.713 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. The crystal quality of GaN film after being annealed is improved. The total dislocation density of GaN film decreases to $7.38 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$, and the carrier mobility increases to $43.5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. The UV-Vis absorption spectrum results indicate that the optical band gap of GaN film is 3.35 eV. The scanning electron microscope (SEM) results indicate that GaN film (buffer layer temperature is 875 °C) has smooth surface and compact structure. The Hall and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) results indicate that there are N vacancies, Ga vacancies or O doping in the GaN film, which act as deep level to capture photogenerated electrons and holes. With the bias increasing, the photoresponsivity of the GaN film photodetector gradually increases and then reaches a saturation value. This is due to the deep levels produced by vacancy or O doping. In addition, photocurrent response and recovery of GaN film are slow, which is also due to the deep levels formed by vacancy or O doping. At 5-V bias, the photoresponsivity of GaN film is 0.2 A/W, rise time is 15.4 s, and fall time is 24 s. Therefore, the high-quality GaN film prepared by the proposed green and low-cost PECVD method present a strong potential application in ultraviolet photodetector. The PECVD method developed by us provides a feasible way of preparing high-quality GaN films, and the understanding of the photoresponse mechanism of GaN films provides a theoretical basis for the wide application of GaN films.

Keywords: GaN film, plasma chemical vapor deposition, crystal quality, photoresponsivity, photoresponse mechanism

PACS: 73.61.Ey, 81.20.-n, 73.61.-r, 68.90.+g

DOI: 10.7498/aps.71.20211922

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11774017).

† Corresponding author. E-mail: wrz@bjut.edu.cn