

N 型 GaN 的持续光电导*

汪连山 刘祥林 岳国珍¹ 王晓晖 汪 度 陆大成 王占国

(中国科学院半导体研究所材料科学实验室 北京 100083)

(¹ 中国科学院半导体研究所表面物理实验室 北京 100083)

摘要 本文报道了金属有机物化学气相外延(MOVPE)生长的未人为掺杂和掺 Si n-GaN 的持续光电导(Persistent Photoconductivity—PPC). 在不同温度下观察了光电导的产生和衰变行为. 实验结果表明, 未人为掺杂和掺 Si n-GaN 的持续光电导和黄光发射可能起源于深能级缺陷, 这些缺陷可以是 V_{Ga} 空位、 N_{Ga} 反位或者 $V_{Ga}-Si_{Ga}$ 络合物. 和未人为掺杂样品 A 相比, 样品 B 中因 Si 的并入导致 GaN 中的深能级缺陷增加, 提高了 GaN 中黄光发射, 使持续光电导衰变减慢, 但实验未发现黄光的加强和光电导衰变特性与两样品生长温度有明显关系. 随测量温度的增加, 持续光电导衰变加快, 衰变曲线能用扩展指数定律进行拟合.

PACC: 7240, 8105E, 7155E

1 引言

GaN 及其合金是最有前景的 III-V 族半导体材料之一. 其能带隙宽度为 1.95eV (InN) $\sim 3.4\text{eV}$ (GaN) $\sim 6.2\text{eV}$ (AlN), 可用于制作从可见光到紫外波段的发光器件^[1]. III-V 族氮化物因其高温稳定性和高饱和迁移速率, 也能用于制作高温下使用的大功率电子器件^[2]. 由于实际应用前景和市场需求, III-V 族氮化物越来越受到人们的注意. 缓冲层技术的利用和工艺条件的优化^[3,4], 促使氮化物材料和器件迅速发展, GaN 基蓝绿色发光二极管已经商品化^[5], 长寿命室温连续激射的二极管激光器已取得重大突破^[6]. 然而仍有许多与材料、器件密切相关的问题有待解决, 比如目前仍不能获得大尺寸的体材料; GaN 薄膜的黄光发射机理仍不清楚; 高质量 GaN 薄膜和器件制作在蓝宝石(0001)面上, 晶格失配和热失配造成的位错密度最小也高达 10^8cm^{-2} . 从器件角度, 要求材料中的缺陷应尽可能地低, 因此研究 GaN 薄膜中的缺陷性质、形成机理和控制方法具有重要意义. 光生载流子的产生、复合、输运与材料中的深能级缺陷有密切关系, 光电导是研究载流子产生和陷阱过程的有用工具之一. 本文就是通过研究 GaN 的持续光电导, 探讨深能级缺陷与黄光发射和光电导衰减的关系.

* 国家“863”高技术计划资助项目

汪连山 男, 1963 年出生, 博士生, 从事 GaN 及其合金的 MOVPE 生长和材料物理特性研究
1998-01-04 收到, 1998-05-12 定稿

2 实验

本实验中的N型 GaN 样品(未人为掺杂和掺 Si)是利用金属有机物气相外延制备的衬底是蓝宝石的(0001)面 三甲基镓、氨气和硅烷(70ppm,用氢气稀释)分别为镓、氮和硅的源材料,氮氢混和气体为载气 生长条件见表 1.采用范得堡(Van der Pauw)法对样品进行霍耳测量,钢点做欧姆接触 对光电导的测量,为保持良好的热接触,样品放在圆形紫铜板样品架上,样品架的温度用热电偶和数字温控仪控制,8520A 数字万用表测量样品两端的电阻,与它相连的计算机采集数据 整个样品架放在有光学窗口的不锈钢避光暗盒中 卤钨灯作为激发光源 在实际测量中,样品温度恒定 为使不同温度下测得的数据有相同初始条件,在每次测量前,样品在室温 300K 下,至少静置 12 小时,对每一测量温度,样品达到新的暗电导平衡值后,才打开照射光源

表 1 未掺杂和掺 Si 的 GaN 薄膜生长条件

样品	GaN 缓冲层	GaN 外延层	氨气流量	三甲基镓流量	硅烷流量	载气流量
未掺样品A	250nm, 510	1.2 μ m, 1080	4.5ml/min	13.5ml/min		1H ₂ + 2N ₂
掺 Si 样品B	250nm, 510	1.2 μ m, 1020	4.5ml/min	13.5ml/min	5ml/min	1H ₂ + 2N ₂

3 实验结果与讨论

蓝宝石衬底(0001)面上用金属有机物气相外延在优化条件下获得的 GaN 薄膜是无色透明的,具有光滑的表面 未人为掺杂的 GaN 外延薄膜,通常是N型、纤锌矿结构 本文研究的 GaN 薄膜是未人为掺杂样品A 和掺 Si 样品B,室温霍耳测量表明,A 样品的载流子浓度是 $3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$,电子迁移率是 $190 \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$,掺 Si 样品B 的载流子浓度是 2×10^{18}

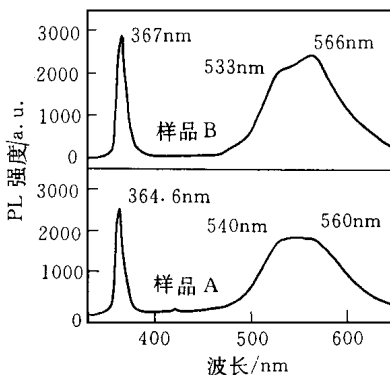


图 1 未人为掺杂和掺 Si GaN 薄膜的室温光致发光谱 除带边外,它们都存在黄绿光发射

cm^{-3} ,迁移率为 $188 \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$. 我们用波长为 325nm、功率 20mW 的 He-Cd 激光器测量它们的室温光致发光谱,如图 1 所示 对 A 样品,其带边在 365nm,540nm 的绿光和 560nm 的黄光有重叠(能量在 2.2~ 2.3eV),带边峰半高宽为 6.5nm,黄光发射强度是带边发射的 71%,而对 B 样品,带边位于 367nm 附近,重叠的黄绿光峰较明显,566nm 的发射是主峰,峰肩位于 533nm(两者能量在 2.19~ 2.32eV),带边峰半高宽为 9.2nm,566nm 的发射强度为带边发射的 83%,因此掺 Si 样品中的黄光发射增强 黄绿光发射与能带隙中的深能级缺陷有关(如原生缺陷或杂质的深能级,见下面的讨论).

光电导是研究半导体材料中的深能级缺陷和能带结构的手段之一.持续光电导(PPC)是用光诱导自由载流

子浓度发生变化, 当样品受光照射时, 光电导增加, 而停止光照时, 光电导衰变要持续较长时间才能恢复到初始的暗电导值 GaN 薄膜在光照下和撤去光照后, 光电导表现出复杂的行为 图 2 和图 3 分别为在温度 303K 和 373K 时未人为掺杂和掺 Si 样品的光电导产生和衰变过程 由图可见, 两样品的光电导有某些相似行为: (1) 当光从光学窗口照射样品时, 光

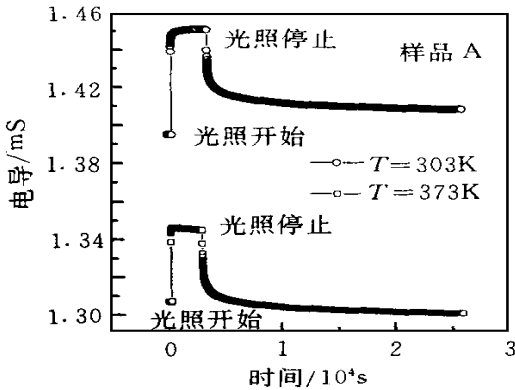


图 2 未人为掺杂 N-GaN 薄膜光电导的产生和衰变过程

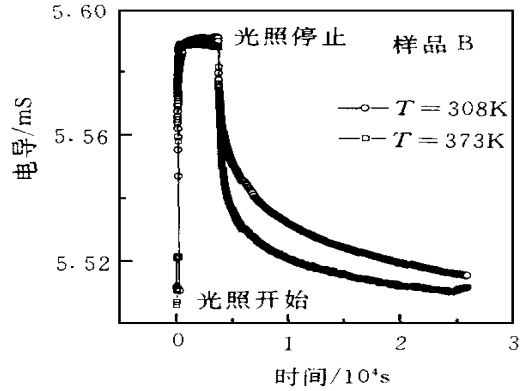


图 3 N-GaN Si 薄膜光电导的产生和衰变过程

照引起的光生载流子增加, 电导显著增加, 然而, 电导的变化(光照产生的光电导或附加电导)仅为平衡暗电导的 1.5% ~ 4%, 并逐渐趋于饱和; (2) 撤去照射光源盖住光学窗口后, 附加电导衰变持续较长时间, 典型值为 $\sim 10^4$ 秒; (3) 和低测量温度相比, 增加温度, 衰变加快 另一方面两样品光电导行为也存在某些差别: (1) 对未掺杂 GaN, 在温度高于 303 K 时, 暗电导随温度增加而减少, 与变温霍尔效应的测量结果一致 对 N-GaN Si, 增加温度, 暗电导变化不显著; (2) 与未掺杂样品 A 相比, 可以发现掺 Si 样品 B 的衰变明显慢于不掺杂样品 A (见图 4), 这是因为掺 Si 导致样品能带隙中深能级陷阱浓度增高 从室温 Hall 测量来看, 两样品的迁移率接近, 因此生长温度的不同没有造成输运性质的明显差别 但在掺 Si 时, 因 Si 占 Ga 位, Si 的引入造成了晶格缺陷(特别是深能级缺陷)增加, 从而掺 Si 样品表现为较慢的 PPC 衰变特性和较强的黄光 从生长热力学来看, 在高温下 N_2 在 GaN 表面上的蒸气压相当高, 降低生长温度有利于 N 原子的并入, 而降低温度伴随氨气(NH_3)裂解效率大大降低, 相反影响 N 原子的并入, 比如在其它生长条件相同的情况下, 1050 时生长的样品不透明, 表面粗糙, 表现为高的背景电子浓度和低的迁移率及较强的黄光, 这是因为低温生长的 GaN 晶体中的原生缺陷浓度较高, 因此 MOVPE 生长 GaN 通常在高温下进行, 我们的实验发现重掺 Si 对样品质量影响较大, 特别是黄光明显增强, 而实验未能观察到在 1080 和 1120 生长

照引起的光生载流子增加, 电导显著增加, 然而, 电导的变化(光照产生的光电导或附加电导)仅为平衡暗电导的 1.5% ~ 4%, 并逐渐趋于饱和; (2) 撤去照射光源盖住光学窗口后, 附加电导衰变持续较长时间, 典型值为 $\sim 10^4$ 秒; (3) 和低测量温度相比, 增加温度, 衰变加快 另一方面两样品光电导行为也存在某些差别: (1) 对未掺杂 GaN, 在温度高于 303 K 时, 暗电导随温度增加而减少, 与变温霍尔效应的测量结果一致 对 N-GaN Si, 增加温度, 暗电导变化不显著; (2) 与未掺杂样品 A 相比, 可以发现掺 Si 样品 B 的衰变明显慢于不掺杂样品 A (见图 4), 这是因为掺 Si 导致样品能带隙中深能级陷阱浓度增高 从室温 Hall 测量来看, 两样品的迁移率接近, 因此生长温度的不同没有造成输运性质的明显差别 但在掺 Si 时, 因 Si 占 Ga 位, Si 的引入造成了晶格缺陷(特别是深能级缺陷)增加, 从而掺 Si 样品表现为较慢的 PPC 衰变特性和较强的黄光 从生长热力学来看, 在高温下 N_2 在 GaN 表面上的蒸气压相当高, 降低生长温度有利于 N 原子的并入, 而降低温度伴随氨气(NH_3)裂解效率大大降低, 相反影响 N 原子的并入, 比如在其它生长条件相同的情况下, 1050 时生长的样品不透明, 表面粗糙, 表现为高的背景电子浓度和低的迁移率及较强的黄光, 这是因为低温生长的 GaN 晶体中的原生缺陷浓度较高, 因此 MOVPE 生长 GaN 通常在高温下进行, 我们的实验发现重掺 Si 对样品质量影响较大, 特别是黄光明显增强, 而实验未能观察到在 1080 和 1120 生长

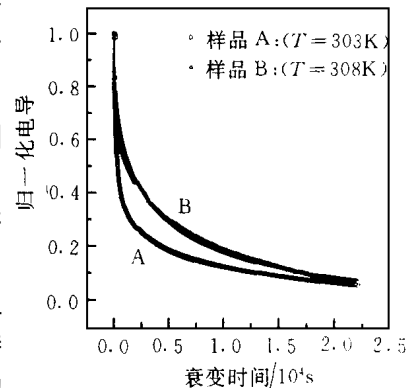


图 4 未掺杂和 N-GaN Si 薄膜的持续光电导衰变在暗电导被扣除后, 光电导被归一化图中实线是采用扩展指数规律进行最小平方拟合得到的结果

不掺杂样品在材料质量上有明显差别,这与文献中的报道相符^[7]。

实验中照射在样品上的光密度为 100 mW/cm^2 。观察还发现,如果增加光照强度,光电导会增加,因为增加光强,载流子的激发率增加了。在某一确定温度下,光电导衰变不遵循简单的指数定律,是半导体持续光电导的一个显著特点。PPC 的衰变行为能用扩展指数函数描述^[8]

$$G_{\text{PPC}}(t) = G_{\text{PPC}}(0) \exp\left(-\left(t/\tau_{\text{p}}\right)^{\beta}\right)$$

这里 $G_{\text{PPC}}(0)$ 是在撤去光照时刻的光电导值; τ_{p} 是衰变时间常数; β 是衰变指数。考虑到持续光电导衰变是非指数的,衰变常数定义为光电导衰变到初始值 $G_{\text{PPC}}(0)$ 的 30% 时所需要时间。图 4 是两样品在温度为 303K 和 308K 时,扣除暗电导并归一化后获得的衰变曲线。图中实线是用扩展指数函数进行最小平方拟合得到的,与实验结果相吻合。其中样品 A, 303K 时, τ 和 β 分别为 825s 和 0.3, 而样品 B, 308K 时, τ 和 β 分别为 3180s 和 0.48。温度高达 373K 时光电导衰变仍能很好地被拟合。研究持续光电导衰变常数 τ 对温度依赖关系 $\tau = \tau_0 \exp(\Delta E/kT)$, 可得到载流子的俘获势垒 ΔE , 对 A 样品是 74meV, 对 B 样品是 140meV。两样品俘获势垒的差别,将影响深能级陷阱对载流子的俘获速率,从而使两样品的持续光电导表现出不同的衰变特性。

如上所述,持续光电导衰变依赖于温度,增加温度,衰变时间变短。这表明 N 型 GaN 中的杂质或缺陷能级具有双稳态性质(即亚稳态和稳定态,属能带隙中的局域态)。当停止光照,光生载流子要回到原来的状态,这个过程是由电离杂质对这些载流子的俘获实现的,俘获了载流子的电离杂质变成中性杂质,中性杂质开始并不是处于稳定态,而是处于亚稳态,当它向稳定态弛豫时,要克服二者间的势垒,这个过程导致持续光电导。从微观起源来看,由于亚稳态和稳定态之间存在势垒,持续光电导衰变快慢应由杂质或缺陷能级从亚稳态到稳定态的弛豫速率和自由载流子的俘获速率决定。GaN 所表现出的衰变行为与 AlGaAs 的 DX 中心引起的 PPC 极为相似,即 PPC 效应是由双稳态杂质引起的^[9]。

PPC 效应的出现意味着 GaN 的能带结构中存在深能级或缺陷。值得指出的是 N 型未掺杂 GaN 样品 A 是在 Si 源安装之前生长的,不会存在 Si 的沾污,因此 Si 沾污在 A 样品中引入深能级的可能性可以排除。对未掺杂样品 A,产生 PPC 效应的深能级或缺陷可能是, (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) 产生黄光的缺陷或杂质。但对 B 样品而言,除上述可能性外,还应考虑因 Si 掺杂引进的深能级缺陷。多晶硅半导体中的氢会引起暗载流子表现出亚稳态行为,理论上已经提出 GaN 中的氢或氢的络合物具有负 U 的特性,类似于 AlGaAs 中的 DX 中心,具有亚稳性和 PPC 效应^[10]。虽然 MOVPE 制备的 GaN 大都是在富氢气氛下进行的,但 Neugebauer 等人的理论表明^[11],在 N 型 GaN 中氢的扩散势垒较高($\sim 4.1\text{eV}$),氢并入效率相当低,在室温下,氢及氢相关络合物不可能产生结构弛豫,因此氢或氢络合物不可能是 N 型 GaN 中产生 PPC 效应的杂质或缺陷,这与我们用二次离子质谱 (SIMS) 未探测到两样品中含有氢的结果相一致。此外,在 GaN 中导致 N 型导电性的浅施主 (SD) (本征的或非本征的,如氮空位,残余施主等,这个问题目前有争议) 的热电离能和光电离能几乎相同^[12],这表明由浅施主产生的晶格弛豫很小,它也不可能产生 PPC 效应。这样在 N 型未掺杂 GaN 中 PPC 效应的出现似乎与空穴陷阱或参与黄光发射的深能级缺陷相关。事实上,空穴陷阱容易获得空穴,而难于获得电子,按照这种观点,象这种空穴陷阱是空位,而 Ga 空位极可能是其被选者。理论上预言在 N-GaN 中,

中性 Ga 空位是三重占有态, 靠近价带, 但它能接受三个电子, 成为三重受主, 带三个负电荷, 一旦俘获一个空穴, Ga 空位只带二个负电荷, 但它仍将排斥电子, 当电荷改变时, 会发生结构弛豫, 产生一离价带顶约 1.1eV 的深能级^[13], 当发生这种弛豫时, 可能会导致持续光电导, 此外 Ga 空位也可以导致 N 型 GaN 出现黄光^[14]。

文献中把能量为 2.2~ 2.3eV 的深能级发射称为黄光带, N 型 GaN 中的 PPC 效应和黄光可能来源于相同的深能级缺陷, 这与 Chen 等人的研究^[8]相一致 因为所有未掺杂和掺 Si 的、但有黄光的 N-GaN 样品中, 观察到了 PPC 效应, 正如 Li 等人的发现, 无黄光的样品不能观察到 PPC 效应^[15], 这样我们认为 PPC 和黄光与相同的缺陷有关 Mattila 从理论上提出氮反位缺陷 (N_{Ga}) 可能是造成黄光的原因^[16], 然而 GaN 中黄光的来源仍有争议, Oginio 则提出黄光与 Ga 空位和碳占氮位的络合物 ($V_{Ga}-C_N$) 相关^[17], 而 Zhang 等的实验发现是 Ga 空位造成黄光发射^[18]. Neugebauer 等研究了 $V_{Ga}-C_N$ 络合物, 他们发现这种络合物不稳定, 具有负的结合能^[14]. 考虑到络合物的形成一般应由静电力来决定, 带负电的受主和带正电的施主彼此吸引, 通过形成络合物而获得能量, 因为 V_{Ga} 和 C_N 两者都是受主, 它们以带负电的形态出现, 彼此排斥, 在能量上不稳定 另外在 N 型 GaN 中, C 在能量上稳定存在的形式是碳占氮位 (C_N), 为浅受主, 因此不可能参与黄光发射 Neugebauer 等从缺陷形成能来考虑, Ga 空位及其络合物 (如 V_{Ga} , $V_{Ga}-Si_{Ga}$) 极可能是参与黄光发射的深能级缺陷 然而我们仅从 PPC 效应和光致发光不能准确识别参与黄光发射的深能级缺陷是 N_{Ga} 反位还是 V_{Ga} 空位或络合物 但我们知道的是, 在 GaN 的生长中采用含 Si 的物质 (如 SiH_4 , $SiCl_4$) 掺杂, 并入的 Si 杂质提高了 GaN 中的黄光^[19~ 21], 这说明黄光与 Si 并入造成的晶格缺陷有关, 可以推测的是, 在掺 Si 的情况下, Si 占 Ga 位, 必然会抑制 N 反位缺陷, 这样掺硅 GaN 中观察的黄光不应该与氮反位缺陷 (N_{Ga}) 有关, 而 V_{Ga} 空位-络合物极可能是掺 Si 样品中的深能级缺陷, 黄光是浅施主到 Ga 空位-络合物的深能态复合跃迁, 当深能级缺陷发生结构弛豫时, 就会导致持续光电导 对不掺 Si 样品而言, 如果 N_{Ga} 反位也是参与黄光发射的深能级缺陷, 黄光是 N_{Ga} 反位的深能态到价带的复合跃迁 图 5 是黄光发射和 PPC 效应的试验性能带结构模型

最后我们需要指出的是, 无论在本底载流子浓度

较低的未人为掺杂 N-GaN 中, 还是在掺 Mg 但有黄光的 N-GaN 样品中都能观察 PPC 效应, 这说明 GaN 能带隙中的深能级具有复杂性, 值得深入研究

4 结论

我们研究了未人为掺杂和 N-GaN Si 的持续光电导效应 光电导衰变行为表明在 GaN 的能带隙中存在双稳态深能级杂质或缺陷, 这种深能级缺陷可以是 N_{Ga} 反位, V_{Ga} 空位或 $V_{Ga}-Si$ 络合物, 它也是造成黄光的微观来源 实验观察发现, 和未人为掺杂的样品 A 相比, 在样品 B 中因 Si 的并入导致 GaN 中的深能级缺陷增加, 加强了 GaN 中的黄光发射, 并

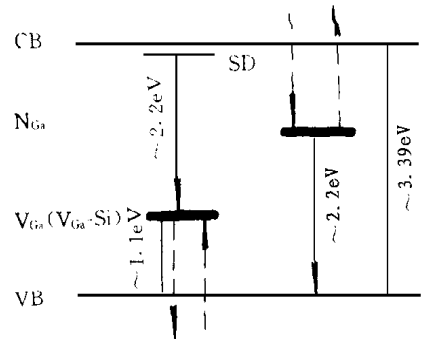


图 5 黄光发射和 PPC 效应的试验性能带结构模型
图中实线箭头表示黄光发射, 而虚线箭头表示光生载流子产生和陷阱过程

使持续光电导衰变减慢,但实验未发现黄光的加强和光电导衰变特性与样品生长温度有什么明显的关系。在所研究的温度范围内(303~373K),光电导衰变曲线能较好地用扩展指数定律拟合。随测量温度增加,衰变加快。PPC效应的出现说明GaN中的深能级具有复杂性,值得进一步研究。

致谢 作者感谢王万年老师在霍尔测量方面所给予的帮助

参 考 文 献

- [1] S. Strite and H. Morkoc, *J. Vac. Sci. Tech.*, 1992, **B10**: 1237.
- [2] J. I. Pankove, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1990, **162**: 517.
- [3] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1986, **48**: 353.
- [4] S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1991, **30**: L1705.
- [5] S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh, *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **64**(13): L1687.
- [6] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama *et al.*, *The Second International Conference on Nitride Semiconductors*, 1997, Oct. 27~31, Tokushima, Japan, P444.
- [7] K. Doverspike, L. B. Rowland, D. K. Gaskill *et al.*, *J. Electron. Mater.*, 1995, **24**: 269.
- [8] H. M. Chen, Y. F. Chen, M. C. Lee *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 1997, **82**: 899.
- [9] Michèle T. Hirsch, J. A. Wolk *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**: 1098.
- [10] J. Neugebauer and C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. Lett.*, 1995, **24**: 4452.
- [11] J. Neugebauer and C. G. Van de Walle, *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**: 1829.
- [12] B. K. Meyer, D. Volm, A. Graber *et al.*, *Solid State Commun.*, 1995, **95**: 597.
- [13] J. Neugebauer and C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B*, 1994, **50**: 8067.
- [14] J. Neugebauer and C. G. Van de Walle, *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**: 503.
- [15] J. Z. Li, J. Y. Lin, H. X. Jiang *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**: 1474.
- [16] T. Mattila, A. P. Seitsonen and R. M. Nieminen, *Phys. Rev. B*, 1996, **54**: 1474.
- [17] T. Ogino and M. Aoki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1980, **19**: 2395.
- [18] X. Zhang, P. Kuang, A. Saxler *et al.*, *Acta Phys.*, 1995, **A88**: 601.
- [19] J. I. Pankove and J. A. Hutchby, *J. Appl. Phys.*, 1976, **47**: 5387.
- [20] S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1993, **32**: L16.
- [21] S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1992, **31**: 2883.

Persistent Photoconductivity in N-GaN

Wang Lianshan, Liu Xianglin, Yue Guozhen¹, Wang Xiaohui,
Wang Du, Lu Dacheng, Wang Zhanguo

*(Laboratory of Semiconductor Materials Science, Institute of Semiconductors,
The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083)*

(¹Laboratory of Surface Physics, Institute of Semiconductors, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083)

Received 4 January 1998, revised manuscript received 12 May 1998

Abstract This paper presents the persistent photoconductivity effect in unintentional doped and Si doped n-GaN grown by metalorganic vapour phase epitaxy (MOVPE). We have observed the photoconductivity build-up and its decay behavior at different temperatures. Experimental results establish that the persistent photoconductivity and yellow luminescence for unintentional doped and Si doped n-GaN may originate from the deep defects associated with Ga vacancy (V_{Ga}), N antisite (N_{Ga}) or Ga vacancy complex ($V_{Ga}-Si_{Ga}$) induced by dopants. Compared to the unintentional doped sample A, the introduction of Si dopant for sample B gives an increase of deep-level defects in GaN films, and strengthens the yellow luminescence and makes the photoconductivity decay slower. However, we have not observed the obvious evidence of which the yellow luminescence enhancement and photoconductivity decay characteristics are related with the growth temperature for both samples. With increasing the measurement temperature, the decay rate of persistent photoconductivity becomes quicker, and the decay curves can be well fitted by an extended exponential law.

PACC: 7240, 8105E, 7155E