

GaAs(001) 衬底上 MOCVD 生长的立方相 GaN 外延薄膜的光学性质研究*

孙小玲 杨 辉 李国华 郑联喜 李建斌 王玉田 王占国

(中国科学院半导体研究所 北京 100083)

摘要 本文报道了利用 MOCVD 方法, 在 GaAs 衬底(001) 面制备的立方 GaN 薄膜的光学性质. 利用光致发光(PL) 光谱的半高宽确定制备的样品具有不同的晶体质量. 利用喇曼散射(RS) 光谱研究了立方 GaN 薄膜中的光学声子模式. 横向(TO) 和纵向(LO) 声子在立方 GaN 中的散射峰分别位于 552cm^{-1} 和 739cm^{-1} . 另外还观察到来自界面无序层的 TO_B 和 LO_B . 根据喇曼频移和选择定则可识别 GaN 中的相组成. 其来自六方相 GaN 的 E_2 声子模, 可作为识别立方 GaN 中六方相的标志. 随着退火温度的升高, 样品中的界面层的效应减弱, 六方相增加.

PACC: 7280, 8130, 6170A, 3250F, 3220F

1 引言

以 GaN 为基本材料的 III-V 族氮化物是宽带隙半导体中最有前景的材料. 优异的光电特性及稳定的物理性能, 吸引了科学工作者的注意力, 用来研制 GaN 基可见光区短波段和紫外波段的光电器件^[1-3]. GaN 具有两种晶体结构, 即常温下稳定的六方纤锌矿结构和亚稳态的立方闪锌矿结构, 都是直接跃迁型的半导体材料, 带隙分别为 3.4eV 和 3.21eV.

GaN 中的发光峰主要来自带边或激子峰, 因此制作光电器件的关键是要弄清楚能带结构, 然而长期以来, 这一直是一个有争议的问题. 已经有不少作者对 GaN 的光学性质作过专门研究, 但这些研究多集中在六方 GaN 薄膜上, 对立方 GaN 的研究开展的较少. 主要原因是立方相是一种亚稳相, 获得高质量的立方 GaN 较为困难. 容易形成与六方相的混合相^[8-10].

与六方相相比, 立方相存在许多优点^[4-7]: (1) 以 GaAs 为衬底生长立方 GaN, 制作发光二极管(LED) 容易制成垂直结构, 后部工艺完全可以与成熟的 GaAs 制备工艺兼容; 制作激光器(LDs) 时, 外延层易沿 GaAs 衬底(110) 面解理, 容易形成激光器的谐振腔镜面; (2) 高度的结晶对称性减小了光学声子的散射, 可望有较高的迁移率; (3) 立方 GaN 的带隙比

* 国家“863”高技术计划资助项目

孙小玲 女, 1973 年出生, 博士生, 目前从事 GaN 材料与器件研究

杨 辉 男, 1961 年出生, 研究员, 目前从事半导体材料与器件研究

王占国 男, 1938 年出生, 中国科学院院士, 目前从事半导体材料与器件研究

1998-10-08 收到, 1998-12-03 定稿

六方 GaN 略小,更接近于蓝光区,有利于形成绿光区的 InGaN 合金; (4) 立方 GaN 更容易进行 P 型掺杂^[8].

本文采用光致发光和喇曼光谱研究了立方 GaN 的光学性质,解释了喇曼光谱中出现的声子模,提出了鉴定立方 GaN 中六方相混相的方法

2 实验和结果

在 GaAs(001) 衬底上用 MOCVD 方法生长立方 GaN 薄膜 Ga 源和 N 源分别为三甲基 Ga(TM Ga)和 NH₃、H₂ 作为载气.先在 550 左右生长 GaN 缓冲层,然后升至 850 生长 GaN 薄膜.样品 A、B 和 C 的缓冲层的生长时间分别为: 5、7 和 10min.利用室温下的光致发光谱和喇曼散射光谱研究了退火前后样品的光学性质. PL 测量系统由单色仪、光电倍增管和 He-Cd 激光器组成.激发光源为 325nm 紫外线.喇曼散射是在 Jobin-Yvon T6400 喇曼光谱仪上进行的,激发光源为 514.5nm Ar⁺ 激光,喇曼散射配置为 K_L(α, α_s)K_S, K_L、K_S 分别表示光的入射和出射方向. α、α_s 分别表示入射电磁波场和散射电磁波场的偏振矢量.本实验中采用背散射配置,在散射光收集光路上未加检偏器,所以是 z(x, x+y)z⁻ 配置.

2.1 光致发光光谱

图 1 为室温下测试的 PL 光谱.从图上看,所有样品光致发光都是典型的立方相近带边跃迁峰,峰位在 386nm (3.21eV).这三组样品 PL 谱峰的半峰宽有所差异,其半峰宽分别为 70meV, 90meV, 111meV.从半峰宽来看,样品的质量 A 最好, B 次之, C 最差.

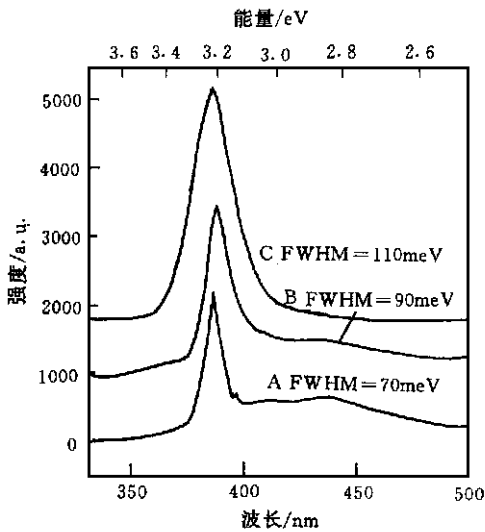


图 1 室温下所测三组样品 A、B、C 的光致发光谱

2.2 喇曼光谱

立方 GaN 是具有闪锌矿结构的半导体材料,属于 T_d(43m) 点群.每个原胞中有两个原子,六个声子支,在近布里渊区 Γ 点处,声学声子具有 T₁=Γ₂₅对称性,光学声子具有 T₂=Γ₁₅对称性.根据群论选择定则,立方 GaN 的喇曼激活声子模式为: TO 声子和 LO 声子,具有较高的频移.六方 GaN 是简单的单轴对称性结构,属于 C_{6v}(C_{63mc}) 点群,喇曼激活声子模式为: A₁(Z) + E₁(x, y) + 2E₂.在背散射条件下,对立方 GaN 来说,在(001)晶面,LO 声子是喇曼激活的.对六方相 GaN 来说,在(0001)晶面, E₂, A₁(LO) 声子是喇曼激活的.

图 2 为室温下测试的三组不同质量样品 (A、B、C) 的喇曼散射光谱.样品 A 中,喇曼光谱的主要谱峰是位于 552cm⁻¹ 的 TO 声子模和 740cm⁻¹ 处的 LO 声子,且强度较强,半高宽较窄.在 TO 声子的右肩有来自 E₂ 峰的微弱信息,说明六方相的含量极低,样品为较为纯净的立方相 GaN.样品 B 中,主要谱峰是位于 552cm⁻¹ 的 TO 声子模,可以观察到来自 740cm⁻¹ 处的 LO 声子^[4],但强度较弱.样品 C 中的谱峰较多,主要的谱峰是位于 ω₃-552cm⁻¹ 的 TO 声子模.另外还看到位于 ω₁-506.4cm⁻¹, ω₂-537cm⁻¹, ω₄-565cm⁻¹, ω₅-670cm⁻¹ 处的四个谱峰. ω₄ 为来自六方 GaN 的 E₂ 峰^[12]. ω₁ 目

前还不能给出很好的解释, ω_2 和 ω_5 可归于 GaN/GaAs 无序界面层的 TO_B 和 LO_B 峰^[13]. LO 声子模通常在立方相 GaN (001) 面背散射配置的喇曼光谱中是激活的, 但在该样品中没有出现, 主要原因是该样品的质量较差, 背景载流子浓度较高, 而在较高的背景载流子浓度下, LO 声子和等离子激元发生耦合. 六方相 GaN 的 E_2 峰强度对相体积的含量较为敏感, 因此可用于表示六方相的含量. 该样品中的 E_2 峰 (565cm^{-1}), 强度也较弱. 说明六方相的含量很少. 从喇曼光谱同样可以看出, 样品 A 的晶体质量最好, 样品 B 的质量比 A 差, 但优于 C, 样品 C 的质量最差.

3 讨论

3.1 等离子激元和纵光学声子模耦合

从喇曼选择定则来看, 在非偏振条件下, 声子都应该是喇曼激活的, 但样品 A 中没有出现 LO 声子的原因是等离子激元和纵光学声子模耦合的结果. 在 $\hbar\omega_p \approx \hbar\omega_{\text{LO}}$ 的情况下, 等离子激元和极性半导体晶体中的 LO 声子模都具有纵极化模的性质, 它们都引起纵极化电场, 当两种运动模式频率接近时, 通过它们产生的极化或消极化电场, 可以强烈地相互耦合, 类似于声子极化激元的情况. 可以从介电常数出发来研究这种耦合模的频率特征和色散关系, 而不涉及这种耦合的微观机制. 计及极性光学模声子和等离子激元两者对介电函数的贡献. 谐振子模型情况下, 有:

$$\begin{aligned} \epsilon(q, \omega) &= \epsilon_{\infty} + \frac{[\epsilon(0) - \epsilon_{\infty}]\omega_{\text{LO}}^2}{\omega_{\text{LO}}^2 - \omega^2} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \epsilon_{\infty} \\ &= \frac{c^2 q^2}{\omega^2} \end{aligned} \quad (1)$$

式中 ω_p 是等离子激元的频率. 当 $q=0$ 时, 即布里渊区原点附近, 这时(1)式右边等于零, 由此可以解得:

$$\omega_{\pm}^2(q=0) = \frac{1}{2}(\omega_p^2 + \omega_{\text{LO}}^2) \pm \frac{1}{2}[\omega_{\text{LO}}^4 + \omega_p^4 + 2\omega_{\text{LO}}^2\omega_p^2 \left(1 - 2\frac{\epsilon_{\infty}}{\epsilon(0)}\right)]^{1/2} \quad (2)$$

(2)式表明, 等离子激元-LO 声子耦合模的频率和载流子浓度(通过 ω_p)有关. 当自由载流子浓度 n 很小时, 即 ω_p 很小时, 耦合模下支的频率 $\omega_{-} \approx \omega_{\text{LO}}$. LO 模频率高于 TO 模频率的物理起因在于库仑相互作用, 当 n 很大时, 自由载流子屏蔽了离子间的库仑相互作用, 导致 $\omega_{\text{LO}} \approx \omega_{\text{TO}}$, 从而上述耦合模下支的频率 $\omega_{-} \approx \omega_{\text{TO}}$, 而耦合模上支的频率 $\omega_{+} \approx \omega_p$ ^[16]. 因此在质量较差的样品中, 载流子浓度过高, 电子迁移率过低时, LO 声子模趋向于 TO 模的频率, 或向高频方向移动, 在我们所测的喇曼光谱中观察不到^[14]. TO 声子在立方相材料的(001)面背散射条件下本应是禁戒的, 出现的原因是因为 GaN 样品是透明的, 光子在样品中多次反射, 出现前散射的结果^[4].

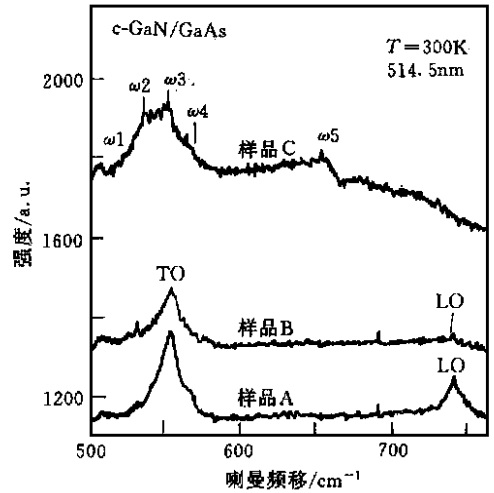


图2 室温下所测三组样品 A, B, C 的喇曼散射光谱

因为晶体质量和自由载流子浓度是密切相关的,样品C的晶体质量差,自由载流子浓度大,迁移率较低,所以观察不到LO声子,而样品B中虽然可以观察到,但其强度较低,样品A质量最好,声子强度最大,这与我们的实验结果是符合的

3.2 来自界面层(BL)的 TO_B 和 LO_B 声子

在样品C中,我们观察到有两个不同于另外两组样品的喇曼频移峰位,这些谱峰可能来自GaN/GaAs上非常薄的无序界面层,在该层中,晶体原子排列的周期性受到严重破坏,原来晶体中的喇曼选择定则不再适用,所有的声子都变成红外和喇曼激活的,半导体中界面层的频移要比中心区低的多,与Mirjalili等^[13]的计算结果相比,符合得较好。

GaN和GaAs的晶格失配高达20%,这么大的失配会造成GaN薄膜中大量的失配位错,在低温生长缓冲层时,形成了无序层,使应变获得最大限度的弛豫;在高温生长外延层时,随着厚度的增加,GaN还会产生逐步弛豫, Mirjalili等^[13]提出一个界面层的介电常数模型:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon \left[1 + \frac{\omega_{lo}^2(BL) - \omega_{to}^2(BL)}{\omega_{to}^2(BL) - \omega^2 - ir(BL)\omega} \right] \quad (3)$$

式中 $\omega_{lo}(BL)$ 、 $\omega_{to}(BL)$ 是界面层的LO和TO声子频移; ϵ 是高频介电常数,界面层中的阻尼常数比中心区的阻尼常数要高40%,这与晶格排列无序导致谱峰的展宽是一致的,随着薄膜晶体质量变好,Berremann模式 $[\omega_{lo}(BL)]$ 的耦合消失,在样品A、B中观察不到来自界面层的LO和TO声子,另外,退火可以改善晶体的质量,图3是样品C在不同温度下退火的喇曼散射谱,其中C1是未经处理的样品,C2、C3、C4分别是在800、900、1000下退火30min的样品,根据图3中对几个谱峰进行洛仑兹拟合的结果表明,样品C经过退火之后,来自界面层的声子强度减弱^[15]。

3.3 来自六方相的 E_2 声子

喇曼散射光谱中,立方GaN中的TO和LO声子模的频移不同于六方相的声子模,六方相中的 E_2 声子模在立方相中不会出现,可用于区别立方相^[11,12],喇曼散射的强度可以用下面的公式表示:

$$\Phi_k = 4\pi\Phi_0 S_k N H L \sin^2 \left[\frac{\alpha}{2} \right] \quad (4)$$

式中 Φ_k 是收集到的喇曼散射光通量(正比于喇曼强度); Φ_0 是激发光的光通量; S_k 是喇曼散射系数; H 是样品的有效长度; N 是单位体积内的分子数; L 是考虑到折射率和样品内场效应等因素影响的系数; α 是散射光对聚焦透镜的半张角,由(4)式可知,喇曼散射峰的强度跟样品的相含量成正比,因此可用强度来表示含量, E_2 声子作为六方相GaN出现的标志,它在晶体质量较好的纯净立方GaN中不出现,但在样品C中有一定的强度,对样品C进行高温退火处理,随退火温度的升高,其 E_2 声子的散射强度增强,说明样品C中六方相含量增加,见图3,图4是样品A退火后的喇曼散射谱,其中A1是未经处理的样品,A2、A3、A4的分别在800、900、1000下退火30分钟,从该图来看, E_2 的强度随退火温度的升高,没有发生明显变化,造成这种差别的原因是,样品C在生长过程中,由于生长条件发生微扰,立方GaN的BCABC₂排列局部变成BABAB排列,即出现六方相的小晶粒,在立方晶粒与六方晶粒的交界处,晶格排列无序,温度升高,原子迁移激活,首先是六方晶粒与立方晶粒横向无序排列的原子,向稳态六方晶粒迁移,使六方的晶粒长大,然后也可能有部分处于

立方排列的原子转变为六方排列,使六方晶粒进一步长大,从而造成六方相的含量增加。在 A 样品中,晶体质量较好,六方相含量较低,缺少六方相晶粒,混相晶界不多,因此高温退火对其影响不大。

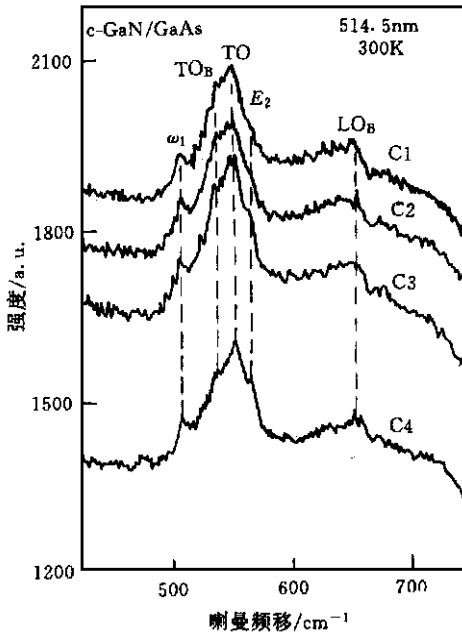


图 3 室温下样品 C 在不同温度下退火后所测的喇曼散射光谱
C1 没有经过退火处理, C2, C3, C4 分别在 800、900、1000 下退火半小时。

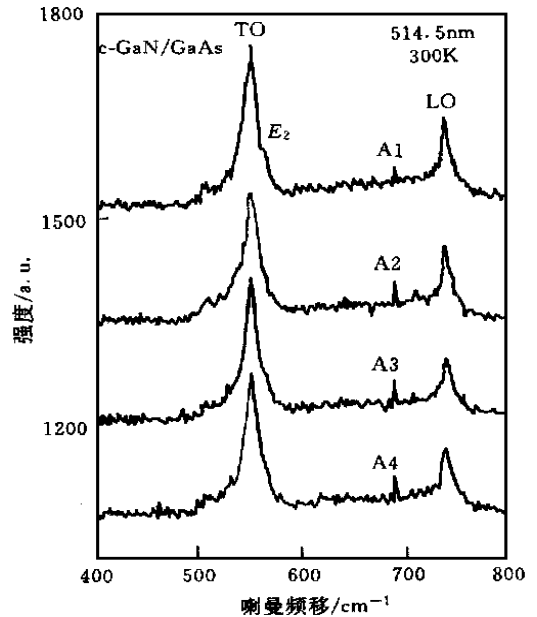


图 4 室温下样品 A 在不同温度下退火后所测的喇曼散射光谱
A1 没有经过退火处理, A2, A3, A4 分别在 800、900、1000 下退火半小时。

4 结论

我们利用 MOCVD 方法在 GaAs(001) 衬底制备了高质量的立方 GaN 薄膜。利用光致发光光谱确定禁带宽度为 3.21 eV。用喇曼散射光谱研究了立方相 GaN 薄膜中的光学声子模式,观察到了横向(TO)和纵向(LO)声子在立方 GaN 中的散射峰分别位于 552cm^{-1} 和 740cm^{-1} 。解释了在某些样品中 LO 模弱或不出现的原因。讨论了晶体质量较差的样品中来自界面层的 TO_B 和 LO_B 声子模。六方相 GaN 中出现的 E_2 声子模,可作为识别立方 GaN 中六方相混相的标志。退火使界面层效应减弱。随着退火温度的升高,在晶体质量较差来自六方相的 E_2 声子模的强度增强,立方相 GaN 部分转变为六方相。而晶体质量较好的样品不发生相变。

参 考 文 献

- [1] Shuji Nakamura and Gerhard Fasol, "The Blue Laser Diode", Springer, 1997.
- [2] H. Okumura, K. Ohta, G. Feuillet *et al.*, J. Crystal Growth, 1997, **178**: 113~133.
- [3] H. Yang, O. Brandt and K. Ploog, Phys. Stat. Sol. (B), 1996, **194**: 109.

- [4] O. Brandt, Hui Yang, H. Kostial *et al* , Appl Phys Lett , 1996, **69**: 2707.
- [5] M. E Lin, G. Xue, G. L. Zhou *et al* , Appl Phys Lett , 1993, **63**: 932
- [6] Doyeol Ahn and Seoung-Hwan Park, Appl Phys Lett , 1996, **69**: 3303
- [7] Jun Wu, Hiroyuki Yaguchi *et al* , Jpn. J. Appl Phys , 1997, **36** Part1, No 7A: PP4241~ 4245.
- [8] S. Stite and H. Morkoc, J. Vac. Sci Technol B, 1992, **10**(4): 1237.
- [9] De-Sheng Jiang, M. Ram steiner and K. H. Ploog, Appl Phys Lett , 1998, **72**(3): 365
- [10] Hajime Abe, Hiroshi Harima, Shin-ichi Nakashima *et al* , Jpn. J. Appl Phys , 1996, **35**: 5955~ 5963
- [11] M. Gehler, M. Ram steiner, O. Brandt *et al* , Appl Phys Lett , 1995, **67**(6): 733
- [12] H. Siegle, L. Eckey, A. Hoffman *et al* , Solid State Commun. , 1995, **96**(12): 943~ 949.
- [13] G. Mirjalili, T. J. Parker, S. Farjami Shayesteh *et al* , Phys. Rev. B, 1998, **57**(8): 4656
- [14] T. Kozawa, T. Kachi, H. Kano *et al* , J. Appl Phys , 1995, **77**(9): 4389
- [15] X. L. Sun, Hui Yang, L. X. Zheng, Appl Phys Lett , to be published
- [16] 沈学础, 半导体光学性质, 北京: 科学出版社, 1992, 第四章

Study of Optical Characteristics of Cubic GaN Grown on GaAs (001) by MOCVD

Sun Xiaoling, Yang Hui, Li Guohua, Zheng Lianxi,
Li Jianbin, Wang Yutian, Wang Zhanguo

(Institute of Semiconductors, The Chinese Academy of Sciences Beijing 100083)

Received 8 October 1998, revised manuscript received 3 December 1998

Abstract We report the optical characterization of the cubic GaN film grown on GaAs (001) by MOCVD. The FWHMs of the PL spectra show that the c-GaN samples have different crystal quality. Raman spectra are used to study the optical phonon modes in the c-GaN epitaxy layer. TO and LO phonon peaks are found at 552cm^{-1} and 739cm^{-1} , respectively. Besides these emissions, we also observe the TO_B and LO_B phonons attributed to the boundary layer in sample C. The E_2 phonon from hexagonal phase can be used to identify the hexagonal phase. Annealed at higher temperature, the boundary layer effect decreases while the quantity of hexagonal phase increases in sample C.

PACC: 7280, 8130, 6170A, 3250F, 3220F