

生长在尖晶石衬底上的 GaN 外延层的喇曼散射研究*

李国华 韩和相 丁 琨 汪兆平

(半导体超晶格国家重点实验室 中国科学院半导体研究所 北京 100083)

段树坤

(集成光电子学国家实验室 中国科学院半导体研究所 北京 100083)

摘要 在室温下测量了用 MOVPE 方法生长在尖晶石 ($MgAl_2O_4$) 衬底上的 GaN 外延层的一阶喇曼光谱. 应用各种背散射和 90° 散射配置, 测得了除低频 E_2 模外所有 GaN 的喇曼活性光学声子模. 并且在 $X(Z,X)Z$ 和 $X(Y,Y)Z$ 配置下观测到了由 A_1 和 E_2 模混合形成的准 TO 和准 LO 模. 所得结果与群论选择定则预计的一致.

PACC: 7830, 7865

1 引言

近年来 GaN 的研究得到国内外的广泛重视. 这主要是由于它在光电子器件特别是蓝绿光发光管和激光器方面的应用前景. 通常用蓝宝石作为外延生长 GaN 的衬底, 近年来也有一些实验室用尖晶石 ($MgAl_2O_4$) 作为衬底, 并在 (111) 面的尖晶石衬底上生长出质量相当好的 (0001) 指向的六角 GaN 外延层^[1,2]. 由于这样生长的样品比较容易通过解理得到腔反射镜, 可望在蓝光激光器件方面得到应用.

纤锌矿结构的六角 GaN 的空间群为 C_{6v}^4 , 群论分析表明在一阶喇曼谱中可以观测到六个光学声子模: $A_1(\text{TO})$, $A_1(\text{LO})$, $E_1(\text{TO})$, $E_1(\text{LO})$ 和两个 E_2 模. 但是由于偏振选择定则的要求, 在通常的垂直于外延层生长表面的背散射配置下只有 E_2 模和 $A_1(\text{LO})$ 模是允许的. 要想观测到所有的光学声子模, 必须采用各种适当的背散射和 90° 散射配置. 因此, 虽然 GaN 的喇曼散射已有很多研究, 在同一样品中观测到所有光学声子模的报道仍不很多.

我们测量了各种可能的背散射和 90° 散射配置下的生长在尖晶石衬底上的 GaN 外延层的喇曼散射光谱. 观测到了除低频 E_2 模外的所有 GaN 的光学声子模. 并在 $X(Y,Y)Z$ 和 X

* 国家自然科学基金资助项目, 编号 69776012

李国华 男, 1945 年出生, 研究员, 现从事半导体光谱的研究

韩和相 男, 1941 年出生, 研究员, 现从事半导体光谱的研究

汪兆平 男, 1938 年出生, 研究员, 现从事半导体光谱的研究

1998-03-25 收到本文

(Z, X)Z 配置下观测到了 A_1 模和 E_1 模混合形成的准 TO 和准 LO 模

2 实验

样品用 MOVPE 方法生长在 (111) 指向的尖晶石衬底上 首先在 550 生长 20nm 的 GaN 缓冲层, 然后在 1050 下生长 GaN 外延层 外延层厚度为 2.3 μm . X 射线双晶衍射证实 GaN 外延层为 (0001) 指向 样品生长细节参见文献[1].

喇曼散射在室温下测量 用氦离子激光器的 488.0nm 线作为激发光源 至样品上的功率约 20mW. 喇曼信号由配有显微光路和 CCD 的 JY-HRD 1 双光栅单色仪探测, 在所测范围内 CCD 上每个像素对应 0.5 cm^{-1} .

3 结果和讨论

图 1 给出了在通常的背散射配置 $Z(X, X+Y)\bar{Z}$ 下测得的 GaN 的喇曼光谱, 其中 Z 为外延层的生长方向 图中同时给出了从样品背面测得的尖晶石衬底的喇曼光谱 在 GaN 外延层的喇曼谱中位于 568.2 cm^{-1} 处的主峰是 GaN 的高频 E_2 模, 位于 737.4 cm^{-1} 处的弱峰是 GaN 的 $A_1(\text{LO})$ 模 而在 670 cm^{-1} 处的宽峰是尖晶石衬底的喇曼信号, 这可以从样品背面测得的尖晶石的喇曼光谱中得到证实 由于尖晶石衬底的喇曼信号与 GaN 的喇曼峰相距甚远, 因此不会影响 GaN 喇曼峰的指认

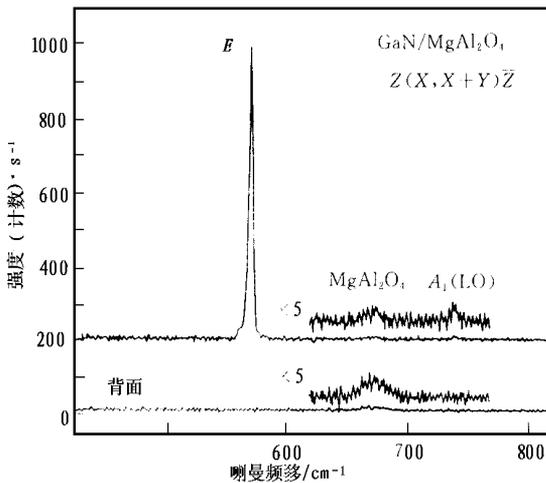


图 1 通常的背散射配置下测得的 GaN 外延层和尖晶石衬底的喇曼谱

的测量范围外, 所以谱中只观测到高频 E_2 峰 在 $Z(X, X)\bar{Z}$ 配置下 E_1 模和 $A_1(\text{LO})$ 模都是活性的, 谱中可以看到两个峰 右图是在垂直于样品解理面方向的背散射配置下测得的谱 根据文献[2], 尖晶石的解理方向为 $[\bar{1}10]$, 相应的 GaN 的解理方向为 $[11\bar{2}0]$, 在本文中取作 X 轴 由于使用了 $\times 100$ 的显微物镜, 激光光斑约 2 μm 左右, 与 GaN 外延层的厚度相当 因此在垂直于样品解理面方向的背散射配置下可以基本上排除衬底的影响 我们在图中标出了各种配置下的允许模式 可以看到, 这些模式都已在喇曼谱中观测到 图 3 给出了在各种 90 度散射配置下测得的喇曼谱 在 90 度散射时, 入射激光用另一个显微物镜聚焦, 光斑直径约 10 μm 左右 散射光仍用 $\times 100$ 物镜接收 与图 2 类似, 我们也在图中标出了相应的配置下的允许模式 同样, 凡是选择定则允许的喇曼模式都已观测到 从图 2 和图 3 还可以看到, 除了垂直样品表面的背散射配置外, 在其它配置下都有一些禁戒模式的泄漏 在文献[3~ 6]中也曾报道过类似的禁戒模式的泄漏 这种泄漏可能是由于在实际测量中用的收集孔径较大, 入

图 2 给出了在各种背散射配置下测得的喇曼谱, 散射配置的示意图已在图中画出 左图是在垂直于样品生长方向的背散射配置下测得的谱, 根据选择定则, 在 $Z(X, Y)\bar{Z}$ 配置下只有 E_2 模是活性的 由于低频 E_2 模 (145 cm^{-1}) 在我们的

测量范围外, 所以谱中只观测到高频 E_2 峰 在 $Z(X, X)\bar{Z}$ 配置下 E_1 模和 $A_1(\text{LO})$ 模都是活性的, 谱中可以看到两个峰 右图是在垂直于样品解理面方向的背散射配置下测得的谱 根据文献[2], 尖晶石的解理方向为 $[\bar{1}10]$, 相应的 GaN 的解理方向为 $[11\bar{2}0]$, 在本文中取作 X 轴 由于使用了 $\times 100$ 的显微物镜, 激光光斑约 2 μm 左右, 与 GaN 外延层的厚度相当 因此在垂直于样品解理面方向的背散射配置下可以基本上排除衬底的影响 我们在图中标出了各种配置下的允许模式 可以看到, 这些模式都已在喇曼谱中观测到 图 3 给出了在各种 90 度散射配置下测得的喇曼谱 在 90 度散射时, 入射激光用另一个显微物镜聚焦, 光斑直径约 10 μm 左右 散射光仍用 $\times 100$ 物镜接收 与图 2 类似, 我们也在图中标出了相应的配置下的允许模式 同样, 凡是选择定则允许的喇曼模式都已观测到 从图 2 和图 3 还可以看到, 除了垂直样品表面的背散射配置外, 在其它配置下都有一些禁戒模式的泄漏 在文献[3~ 6]中也曾报道过类似的禁戒模式的泄漏 这种泄漏可能是由于在实际测量中用的收集孔径较大, 入

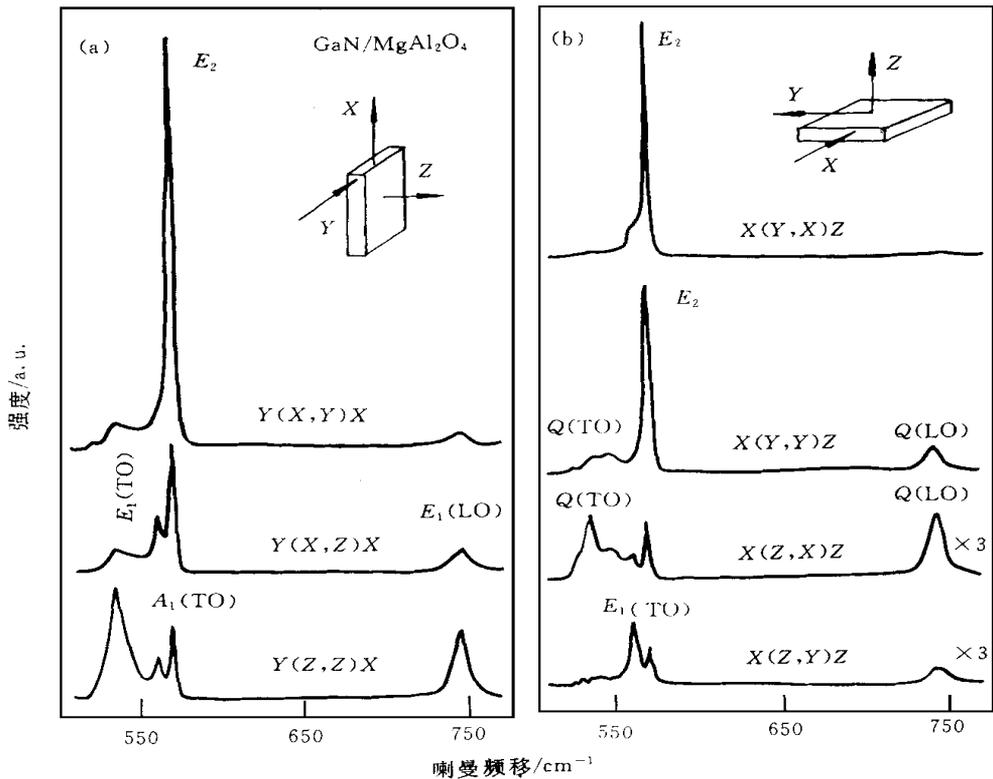


图 2 各种背散射配置下测得的 GaN 的偏振谱
 散射配置示意图也在图中画出 图中标的是各散射配置下的允许模式

射光和散射光的传播方向和偏振方向并不严格沿着坐标轴方向 而且样品竖起来时的竖直角度和 90° 散射时入射激光的入射角度也可能与坐标轴有一定差别 造成偏振选择定则的某些弛豫 另外, GaN 外延层的质量也会对禁戒模的泄漏有一定影响 在表 1 中给出了各种散射配置下测得的 GaN 的各个模式的喇曼位移(包括此配置下的允许模式和泄漏出的禁戒模式). 表中同时给出了从选择定则得到的各种配置下的允许模式以作对照 可以看到, 除了低频 E_2 模外所有 GaN 的喇曼活性的光学声子模都已在谱中观测到

Arguello 等曾经指出^[7], 在纤锌矿结构中, A_1 模的偏振沿着 Z 方向, E_1 模的偏振则在 XY 平面内 当声子的传播方向与这些方向不同时, A_1 模和 E_1 模将发生混合 混合后的声子模式总是准横模 $Q(TO)$ 或准纵模 $Q(LO)$. 如果晶体中引起 LO-TO 劈裂的长程静电力比造成 A_1 模和 E_1 模频率差别的短程力的各向异性要强, $A_1(LO)$ 与 $E_1(LO)$ 、 $A_1(TO)$ 与 $E_1(TO)$ 比较接近, 而同一对称性的 LO 和 TO 分量相差较远, 如我们在 GaN 的喇曼谱中所见到的 此时 $Q(LO)$ 和 $Q(TO)$ 模的频率位置将分别落在相应的 A_1 模和 E_1 模之间 图 4 给出了在 $X(Z,X)Z$ 和 $X(Y,Y)Z$ 配置下测得的喇曼谱 由于在这些配置下声子的传播方向与 Z 轴成 45° 角, 预计可以观测到 $Q(TO)$ 和 $Q(LO)$ 模 图中同时给出了在其它配置下测得的 $A_1(TO)$ 、 $E_1(TO)$ 和 $A_1(LO)$ 、 $E_1(LO)$ 模作为对照 图 4(a) 中在 $X(Z,X)Z$ 和 $X(Y,Y)Z$ 配置下测得的光谱中可以清楚的看到频率位置位于 $A_1(TO)$ 和 $E_1(TO)$ 模之间的 $Q(TO)$ 模 不

过在 $X(Z,X)Z$ 配置下仍能看到 $A_1(\text{TO})$ 和 $E_1(\text{TO})$ 模,其原因可能与前面讨论的禁戒模泄漏的原因类似 图 4(b) 中在 $X(Z,X)Z$ 和 $X(Y,Y)Z$ 配置下的光谱中可以看到清晰的 $Q(\text{LO})$ 模 因此,我们确实是在尖晶石为衬底的 GaN 中观测到了 A_1 模和 E_1 模混合形成的准 LO 和准 TO 模,它们的选择定则完全与理论预计的相同

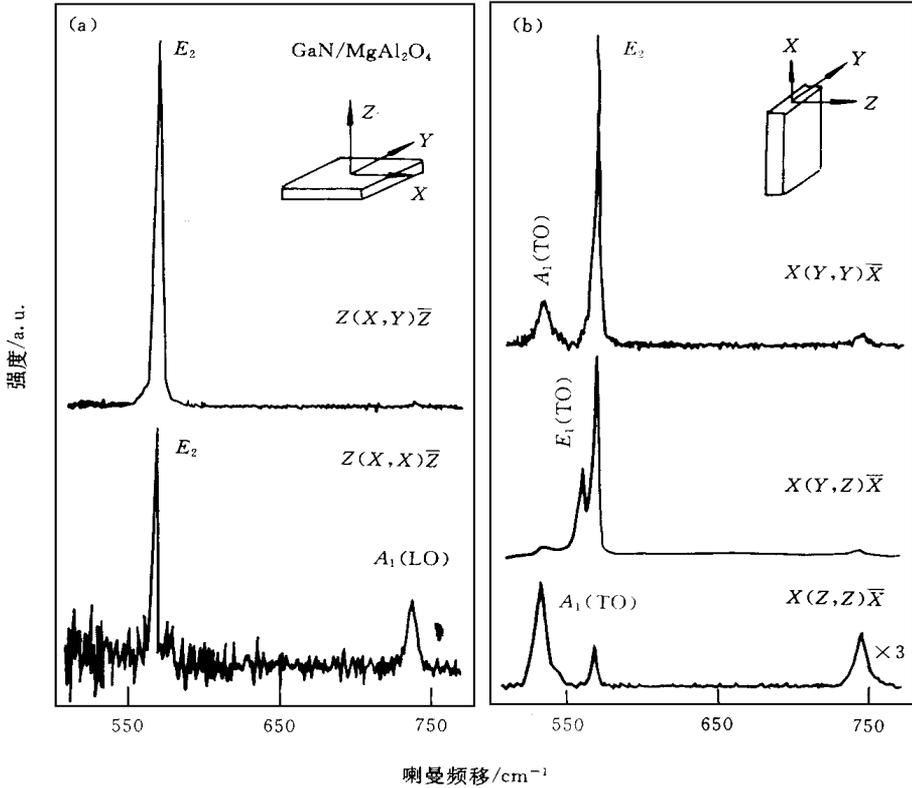


图 3 各种 90 散射配置下测得的 GaN 的偏振谱
散射配置和允许模式也已给出

表 1 各种散射配置下的允许模式和实际测得各模的喇曼位移
(在所测范围内 CCD 上每个象素对应 0.5cm^{-1})

配置	允许模式	$A_1(\text{TO})$	$Q(\text{TO})$	$E_1(\text{TO})$	E_2	$A_1(\text{LO})$	$Q(\text{LO})$	$E_1(\text{TO})$
$Z(XY)Z$	E_2				568.2			
$Z(XX)Z$	$E_2, A_1(\text{LO})$				568.2	737.4		
$X(YY)X$	$A_1(\text{TO}), E_2$	533.5			568.2			742.9
$X(YZ)X$	$E_1(\text{TO})$			559.1	568.2			743.4
$X(ZZ)X$	$A_1(\text{TO})$	532.4			567.9			744.2
$Y(XY)X$	E_2	535.0			568.2			742.0
$Y(XZ)X$	$E_1(\text{TO}), E_1(\text{LO})$	534.2		559.5	568.0			743.9
$Y(ZZ)X$	$A_1(\text{TO})$	533.7		559.5	568.1			743.6
$X(YX)Z$	E_2			559.9	568.1			742.4
$X(YY)Z$	$E_2, Q(\text{TO}), Q(\text{LO})$	534.5	544.9		568.1		741.3	
$X(ZX)Z$	$Q(\text{TO}), Q(\text{LO})$	532.9	548.3	559.3	568.1		743.2	
$X(ZY)Z$	$E_1(\text{TO})$			559.7	568.2			742.8

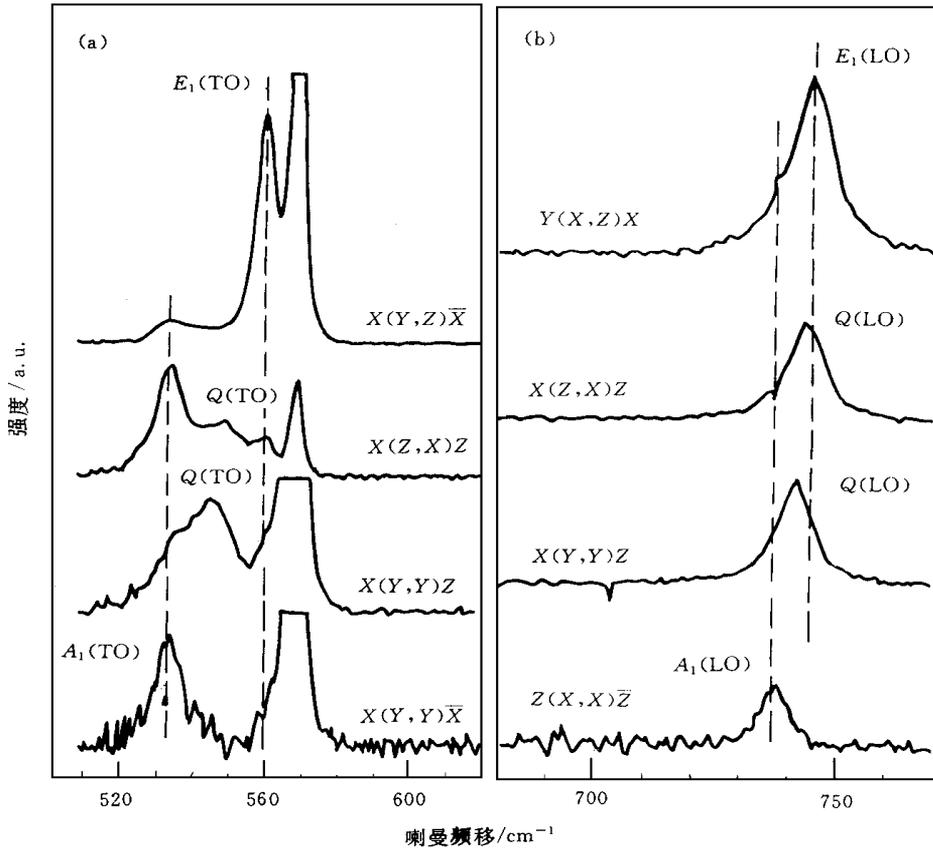


图4 在 $X(Z,X)Z$ 和 $X(Y,Y)Z$ 配置下测得的 $Q(TO)$ 和 $Q(LO)$ 模
其它配置下测得的 A_1 和 E_1 模也画出作为对照

在 GaN 中观测到 $Q(TO)$ 和 $Q(LO)$ 模的报道并不多, Davydov 等^[3] 在生长在 6H-SiC 衬底上的 GaN 外延层中观测到 $Q(TO)$ 和 $Q(LO)$ 模, 他们的散射配置与我们的相同 A zuhata 等^[4] 在生长在蓝宝石衬底上的 GaN 外延层中也观测到了 $Q(LO)$ 模, 但他们是在 $Y(Z,Z)Y$ 和 $A(Z,Z)Y$ (相当于 $X(Z,Z)Y$) 中观测到 $Q(LO)$ 模的, 根据选择定则在这两种配置下应该没有 A_1 模和 E_1 模的混合. 他们把观测到 $Q(LO)$ 模归结为采用了大的收集孔径. 在我们的实验中没有观测到类似的情况.

4 结论

综上所述, 我们测量了生长在尖晶石衬底上的 GaN 外延层在各种背散射和 90° 散射配置下的喇曼光谱. 观测到了除低频 E_2 模外的所有光学声子模, 这些模很好地遵循散射选择定则. 并在 $X(Z,X)Z$ 和 $X(Y,Y)Z$ 配置下观测到了 A_1 模和 E_1 模混合产生的准横模 $Q(TO)$ 和准纵模 $Q(LO)$.

参 考 文 献

- [1] 段树坤, 滕学公, 李国华, 等, 半导体学报, 1997, **18**: 787.
- [2] A. Kuramata, K. Horino, K. Domen *et al* , Appl Phys Lett , 1995, **67**: 2521.
- [3] V. Y. Davydov, N. S. Averkiev, I. N. Goncharuk *et al* , J. Appl Phys , 1997, **82**: 5097.
- [4] T. Azuhata, T. Sota, K. Suzuki *et al* , J. Phys : Condens Matter, 1995, **7**: L129.
- [5] H. Siegle, L. Eckey, A. Hoffmann *et al* , Solid State Commun , 1995, **12**: 943.
- [6] T. Kozawa, T. Kachi, H. Kano *et al* , J. Appl Phys , 1994, **75**: 1098.
- [7] C. A. Argullo, D. L. Rousseau and S. P. Porto, Phys Rev , 1969, **181**: 1351.

Raman Scattering of GaN Epilayer Grown on MgAl₂O₄ Substrate

Li Guohua, Han Hexiang, Ding Kun, Wang Zhaoping

*National Laboratory for Superlattices and Microstructures, Institute of Semiconductors,
The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083*

Duan Shukun

*National Integrated Optoelectronics Laboratory, Institute of Semiconductors,
The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083*

Received 25 March 1998

Abstract First-order Raman spectra of GaN epilayer grown by MOVPE on MgAl₂O₄ substrate were measured at room temperature. By using various back and right angle scattering geometry, all symmetry-allowed optical phonons were observed, except the low-frequency E_2 mode. The quasitransverse Q (TO) and quasilongitudinal Q (LO) modes were also observed in the $X(Z,X)Z$ and $X(Y,Y)Z$ configurations, which have the mixed A_1 and E_1 symmetry character. All the results are in good agreement with the group-theoretical selection rules.

PACC: 7830, 7865