

MOCVD 生长的 GaN 膜的光学性质研究

张 荣 杨 凯 秦林洪 沈 波 施洪涛 郑有炓

(南京大学物理系 南京 210093)

Z. C. Huang J. C. Chen

(Department of Electrical Engineering, University of
Maryland Baltimore County, Baltimore, MD21228-5398 USA)

摘要 本文报道(0001)晶向蓝宝石衬底上金属有机化学气相淀积(MOCVD)方法生长的单晶六角GaN薄膜室温光学性质。由光吸收谱和488nm Ar⁺激光激发的光调制反射光谱(PR)确定的禁带宽度分别为3.39和3.400eV,从光吸收谱得到了GaN薄膜的折射率随光谱能量的变化关系。对PR谱的调制机理进行的分析,发现信号来自缺陷作用下的表面电场调制。应用喇曼光谱研究了GaN薄膜中的声子模,通过对LO声子-等离激元的耦合模散射峰的研究,得到了材料中的载流子浓度和等离激元阻尼常数。

PACC: 7865, 7840, 6855

1 引言

近年来,Ⅲ-V族氮化物宽禁带半导体由于在科学的研究和实际应用方面的重要意义受到了很大的重视,成为当前半导体科学技术领域国际性的研究热点^[1]。其中GaN室温下具有3.39eV的宽直接带隙,并有十分优异的化学和物理稳定性,材料制备技术也相对成熟,是这个新家族中最令人感兴趣的材料。这一适宜的禁带宽度和直接型能带结构,使得这一新材料十分适合于发展可见光区短波段和紫外波段的光电器件,例如蓝光发光二极管(LED)和紫外光电探测器。同时,它是制备恶劣环境下使用的特种器件的优选材料,如用于发展高温器件,抗辐射器件等^[2,3]。对于大多数光电应用来说,GaN薄膜的光学性质是决定器件性能的关键因素。已经有不少作者对GaN薄膜的光学性质作了专门的研究,但大多数工作仅限于光致发光和光吸收谱的运用^[4~6]。近几年,随着材料生长技术的进步,GaN薄膜材料的质量也不断提高,用金属有机化学气相淀积^[4,7](MOCVD)及其它一些方法^[5,8]已长出了高质量

张 荣 男,1964 年生,南京大学物理系,教授,现从事 SiC 和 GaN 蓝光材料、器件的生长、制备和性质研究
杨 凯 男,1971 年生,南京大学物理系,博士研究生,现从事 SiC 和 GaN 蓝光材料、器件的生长、制备和性质研究
1995 年 11 月 16 日收到初稿,1996 年 3 月 14 日收到修改稿

的Ⅲ-V族氮化物材料，并研制出了高水平的光电器件，包括高亮度的GaN蓝光LED和高探测率的GaN紫外光电探测器^[9]。材料和器件技术的进步，使得人们有可能采用一些新的光学测量方法，如室温下即有很高灵敏度的光调制反射光谱(PR)方法^[10,11]，来研究GaN材料的光学性质。本文运用PR谱，喇曼光谱和光吸收谱方法研究GaN外延层的光学性质，由光吸收和PR谱测定的禁带宽度分别为3.39和3.400eV，同时由光吸收谱得到了GaN材料的折射率与光谱能量的关系曲线。喇曼光谱观察到了A₁(TO), E₁(TO), A₁(LO), E₁(LO)和高频E₂振动模，并由LO声子-等离激元耦合模得到了材料中的载流子浓度和声子阻尼常数。文中还对PR谱信号的调制机理进行了讨论，并归结为缺陷作用下的表面电场调制。

2 实验和结果

实验用的样品是用MOCVD方法生长的单晶六角GaN薄膜，衬底为蓝宝石($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)，采用AlN作缓冲层。生长所用Ga, Al, N源分别为三甲基镓(TMGA)，三甲基铝(TMAI)和氨(NH₃)，氢气为携带气体。先在550℃下生长50nm厚的AlN缓冲层，然后升到720℃生长GaN。GaN外延层的生长速率为1μm/h，所有的样品均为非故意掺杂n型。

图1为一个典型的(0001) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衬底上生长GaN膜的X光衍射谱。图中可见 $\alpha\text{-GaN}$ 的(0002)和(0004)峰，另在GaN(0002)峰的高角端有一微弱的AlN(0002)衍射峰。从GaN(0002)和(0004)衍射峰的位置可以确定c轴方向的晶格常数 $C_{\text{GaN}}=0.5188\text{nm}$ ，AlN(0002)缓冲层的微弱衍射峰可以推得 $C_{\text{AlN}}=0.4948\text{nm}$ 。由于衬底取向与(0001)有所偏离，并且GaN层较厚，图1中未观察到来自衬底的衍射信息。此外，双晶X射线衍射实验显示GaN(0002)衍射峰的半高宽小于170”。以上表明GaN外延层是高质量的六角单晶结构。

为确定GaN膜的禁带宽度和光学常数，测量了样品0.6~4.0eV范围内的室温透射光谱(图2)。对于能量超过禁带宽度的光子来说，测量的吸收系数达 $7\times 10^3\text{cm}^{-1}$ ，而对于能量小于禁带宽度的光子来说，吸收系数则很小，吸收边明锐陡峭。对 $\alpha^2-h\nu$ 作图(图3a)，可得到

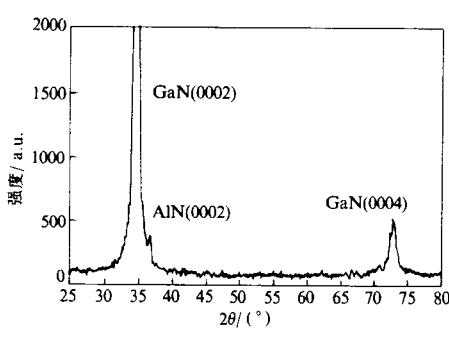


图1 (0001) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衬底上
GaN薄膜的X光衍射谱

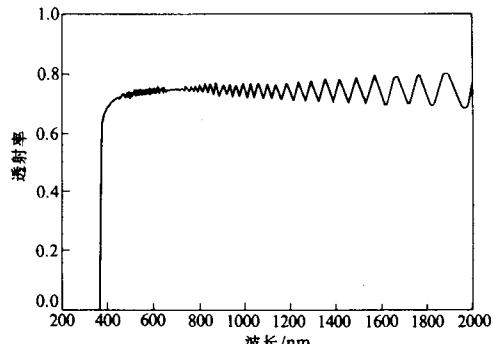


图2 GaN薄膜(~6μm)的室温透射光谱

显示直接型能带结构的一条直线，推得禁带宽度为3.39eV。从透射曲线的干涉峰可以推算薄膜厚度为~6.0μm，与生长时的设计值相符。同样由干涉数据得到的GaN薄膜折射率随

光谱能量的关系示于图 3b.

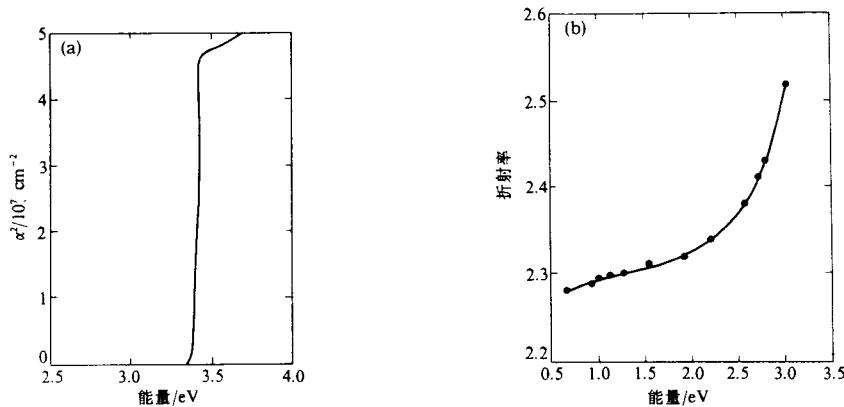


图 3 (a) GaN 薄膜的吸收系数平方(α^2)与光谱能量($h\nu$)的关系曲线;
(b) GaN 薄膜的折射率(n)与光谱能量($h\nu$)的关系曲线

PR 谱对材料结构非常敏感,是表征材料质量的常用手段. 图 4 显示了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上单晶 GaN 膜的典型 PR 谱图. 测量是在计算机控制的光学测量系统上进行的. 500W 风冷高压氙灯经单色仪单色化后作为检测光束, 50mW Ar^+ 激光器输出的 488nm 激光经 20Hz 机械斩波后用作调制光, 信号光经另一台同步扫描的单色仪后由光电倍增管收集, 并输出给一台 EG&G 锁定放大器输出. 整个测量过程和数据的采集、处理均由计算机进行控制^[12]. 根据方程

$$\frac{\Delta R}{R} = \text{Re} \{ A \eta^{-n} e^{i\theta} (E - E_g - i\eta)^{-n} \} \quad (1)$$

可对测量曲线进行拟合, 确定跃迁能量 E_g , 线宽 η , 幅度 A 和位相 θ . 指数因子 n 取为 2.5, 这是对于体材料中带间跃迁的常用值^[13]. E_g 和 η 经拟合后分别为 3.400eV 和 0.124eV. 由于 PR 测量是在带边进行的, 所以 E_g 就是禁带宽度, 这与光吸收谱确定的值相符.

图 5a 是 GaN 样品的室温喇曼散射谱. 测量是在 SPEX1403 喇曼光谱仪上进行的, 激发光源为 488nm Ar^+ 激光, 采用背散射配置. 由于外延 GaN 层是六角纤锌矿结构, 满足 C_{6v} 对称, 总共存在六种喇曼激活模: 两个 E_2 (高频和低频支), $E_1(\text{TO})$, $E_1(\text{LO})$, $A_1(\text{TO})$ 和 $A_1(\text{LO})$. 谱中 545cm^{-1} , 569cm^{-1} , 735cm^{-1} , 750cm^{-1} 和 578cm^{-1} 的五个散射峰分别为 $A_1(\text{TO})$, $E_1(\text{TO})$, $A_1(\text{LO})$, $E_1(\text{LO})$ 和高频 E_2 声子模. 位于低波数端的 418cm^{-1} , 430cm^{-1} , 和 449cm^{-1} 来自于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衬底.

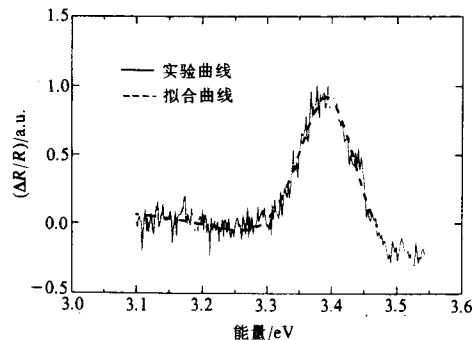


图 4 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衬底上单晶 GaN 薄膜的室温 PR 谱
经 20Hz 机械斩波的 488nm Ar^+ 激光为调制光源

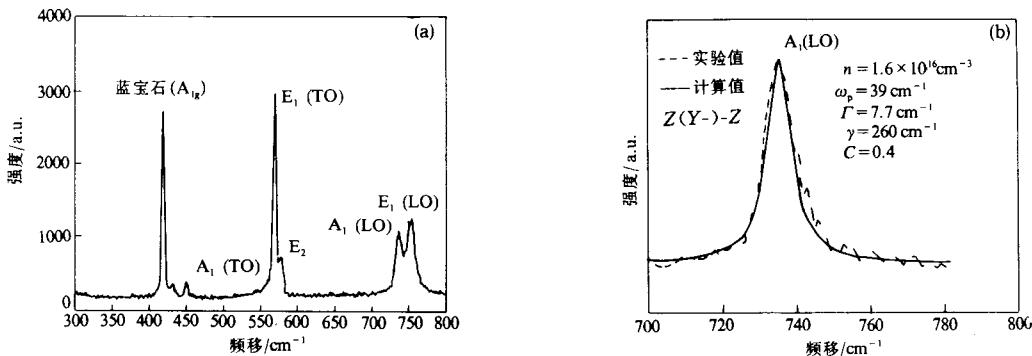


图 5 (a) GaN 薄膜在室温下的背散射喇曼光谱;
(b) 在 Z(Y)-Z 偏振组态下,LO 声子-等离激元的实验峰形和计算峰形的比较

3 讨论

3.1 PR 谱的调制机理

尽管图 4 中 PR 谱的主要结构体现在带边附近,但由于调制光能量(2.54eV)小于禁带宽度,所以调制机理有别于常规的 PR 光谱.正如文献[10]所介绍的那样,我们在实验中也发现,随着调制频率的增加,PR 信号呈下降趋势,并且采用 633nm 的 HeNe 激光(1.96eV)作为调制光,不能产生可探测的 PR 信号.我们认为这个调制过程与杂质或缺陷态有关,并且主要不是来源于外延层/缓冲层或缓冲层/衬底的界面态.根据实验所得的吸收系数推算,

在带边附近的光子穿透深度为 1.4μm 左右,而我们的样品厚度达 6μm,因此 PR 信号的产生与上述界面状态无关,它只能由一个与表面或体相有关的机制决定,这个机制中包含着一个大于 2eV 的跃迁过程.“黄带”是 GaN 样品中常见的缺陷发光带.图 6 是被测样品的“黄带”室温阴极发光谱,显示出从 480nm (2.58eV) 到 700nm (1.77eV) 的宽带结构.根据最近的研究结果,“黄带”发射起源于浅施主态到深受主态的跃迁.因此,如忽略浅施主到导带边的距离,可近似认为参与跃迁过程的深受主态位于导带下 1.77~2.5eV 范围内.如进一步忽略深受主上发射电子到导带和俘获浅施主上电子几率分布的差别,则可由图 6 看出,由于 633nm 激光所能激发的电子比 488nm 激光所能激发的电子少得多,大约差 2 个数量级,所以用 488nm 激光做调制光源

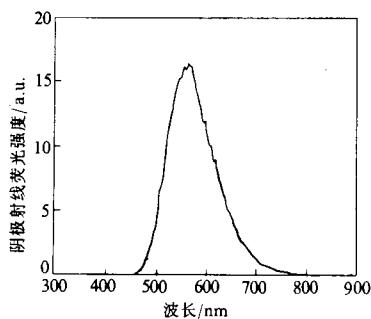


图 6 被测 GaN 样品的“黄带”
室温阴极发光谱

可获得清楚的 PR 信号,而 633nm 激光则难以产生可探测的信号.据此,我们认为 PR 信号是由表面电场调制产生的,其表面电场调制起源于材料中缺陷能级上的电子受调制光的激发向导带的跃迁,对应于“黄带”跃迁的深受主极有可能在其中发挥着关键作用.

3.2 喇曼光谱的进一步分析

喇曼散射技术不仅对材料的声子结构极为敏感,而且也是研究等离激元的有力手段.

LO 声子-等离激元的耦合模的位置和峰形都提供了关于等离激元的大量信息,可以据此获得载流子浓度. 在 Z(Y)-Z 散射组态下(Z 平行于膜的生长方向), LO 声子-等离激元的耦合模主要有形变势和电光机制决定^[14], 散射截面可表示为,

$$I_B = \frac{d^2S}{d\omega d\Omega} |_B = \frac{16\pi hn_2}{V_0^2 n_1} \frac{\omega_2^4}{C^4} \left(\frac{d\alpha}{dE} \right)^2 (n_\omega + 1) B \text{Im} \left(-\frac{1}{\epsilon} \right) \quad (2)$$

其中,

$$B = 1 + 2C \frac{\omega_p^2}{\Delta} [\omega_p^2 \gamma (\omega_i^2 - \omega^2) - \omega^2 \Gamma (\omega^2 + \gamma^2 - \omega_p^2)] + C^2 \left[\frac{\omega_i^4}{\Delta(\omega_i^2 - \omega_p^2)} \right] \{ \omega_p^2 [\gamma (\omega_i^2 - \omega_i^2) + \Gamma (\omega_p^2 - 2\omega^2)] + \omega^2 \Gamma (\omega^2 + \gamma^2) \} \quad (3)$$

$$\Delta = \omega_p^2 \gamma [(\omega_i^2 - \omega^2)^2 + (\omega \Gamma)^2] + \omega^2 \Gamma (\omega_i^2 - \omega_i^2) (\omega^2 + \gamma^2) \quad (4)$$

式中 ω_i 和 ω_l 分别是 TO 和 LO 声子频率; γ 是等离激元阻尼常数; Γ 是声子阻尼系数; ω_1 和 ω_2 分别是入射和散射光子频率; V_0 是元胞体积; n_1 和 n_2 分别是 ω_1 和 ω_2 处的折射率; E 是宏观电场; α 是极化率; n_ω 是玻色-爱因斯坦因子; C 是 Faust-Henry 系数. 介电函数 ϵ 由声子和等离激元的贡献两项组成

$$\epsilon = \epsilon_\infty (1 + \frac{\omega_i^2 - \omega^2}{\omega_i^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)}) \quad (5)$$

这里 ω_p 是等离激元频率

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi n e^2}{\epsilon_\infty m^*} \quad (6)$$

其中 ϵ_∞ 是高频介电常数; n 是自由载流子浓度; m^* 是有效质量.

表 1 拟合得到的各物理参数

参数	ω_p/cm^{-1}	η/cm^{-1}	γ/cm^{-1}	C	n/cm^{-3}
数值	39	7.7	260	0.4	1.6×10^{16}

将 ω_p , γ , Γ 和 C 作为拟合常数, 用(2)式对 A₁(LO)声子-等离激元的耦合模实验数据进行最小二乘拟合, 可确定上述物理参数. 图 5b 给出了拟合的与实验测得的散射峰, 拟合中固定 $C=0.4$. 显然, 计算曲线与实验曲线符合得很好. 拟合得到的各物理量列于表 1. 根据得到的 ω_p , 并设 $\epsilon_\infty=5.35$, $m^*=0.19m_0$, 可得 $n=1.6 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$. 这一结果说明本文中的 GaN/AlN/ α -Al₂O₃ 样品中 N 空位较少, 因而非故意掺杂电子浓度较低.

4 结论

本文研究了 MOCVD 生长的 α -Al₂O₃ 上 GaN 膜的光学性质. 由光吸收谱确定的禁带宽度为 3.39eV, 并得到了 GaN 膜的折射率随光谱能量的关系. 对 GaN 膜的喇曼散射光谱研究, 从 A₁(LO)声子-等离激元的耦合模的研究得到了等离激元和声子阻尼常数, 并确定自由载流子浓度为 $1.6 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$. 采用 488nm Ar⁺激光作为调制光源测量了样品的光调制反射光谱(PR), 由此得出禁带宽度为 3.400eV. 对 PR 信号调制机理的讨论, 得出缺陷作用下的表面电场调制是主要因素. 研究表明样品的 GaN 外延层是高质量的六角单晶结构.

参 考 文 献

- [1] S. Strite and H. Morkoc, J. Vac. Sci. Technol., B, 1992, **10**(4): 1237.
- [2] M. A. Khan, J. N. Kuznia, A. R. Bhattacharai and D. T. Olson, Appl. Phys. Lett., 1993, **62**(15): 1786.
- [3] S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh, Appl. Phys. Lett., 1994, **64**(13): 1687.
- [4] K. G. Fertitta, A. L. Holmes, J. G. Neff *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1994, **65**(14): 1823.
- [5] R. Singh, R. J. Molnar, M. S. Unlu *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1994, **64**(3): 336.
- [6] K. Yung, J. Yee, J. Too *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1994, **64**(9): 1135.
- [7] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., 1989, **28**: L2112.
- [8] W. J. Meng and T. A. Perry, J. Appl. Phys., 1994, **76**(12): 7824.
- [9] H. Morkoc, S. Strite, G. B. Gao *et al.*, J. Appl. Phys., 1994, **76**(3): 1363.
- [10] A. Giordana, D. K. Gaskill, D. K. Wickenden *et al.*, Journal of Electronic Materials, 1994, **23**(6): 509.
- [11] W. Shen, T. J. Schmidt, X. H. Yang *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1995, **66**(8): 985.
- [12] L. H. Qin, K. Yang, Y. D. Zheng *et al.*, Chinese Physics Letter, 1996, **13**(2): 153.
- [13] D. E. Aspnes, Surf. Sci., 1973, **37**: 418.
- [14] T. Kozawa, N. Koide *et al.*, J. Appl. Phys., 1994, **75**(2): 1098.

Optical Property Studies of GaN Films Grown by MOCVD

Zhang Rong, Yamg Kai, Qin Linhong, Shen Bo, Shi Hongtao and Zheng Youdou

(Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093)

Z. C. Huang and J. C. Chen

(Department of Electrical Engineering, University of
Maryland Baltimore County, Baltimore, MD21228-5398 USA)

Received 16 November 1995, revised manuscript received 14 March 1996

Abstract The room temperature optical properties of single crystal hexagonal GaN films on (0001) sapphire substrate grown by metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) are reported. The energy gap of hexagonal GaN is determined as 3.39 and 3.400 eV by optical transmission and 488nm Ar⁺ laser excited photoreflectance, respectively, and refractive index of GaN film as the function of photon energy is obtained. The possible origin of the PR signal is attributed to the modulation of the surface field and lineshape broadening of defects. Raman scattering spectra are employed to investigate the photon modes of the GaN film. The properties of LO phonon-plasmon coupled modes are further studied, and the carrier concentration and damping constant are determined by line-shape fitting of the coupled modes.

PACC: 7865, 7840, 6855