

掺碳氮化镓的光学性质^{*}

叶建东 顾书林 王立宗 张 荣 施 毅 郑有炓

(南京大学物理系, 南京 210093)

摘要: 利用喇曼光谱和光致发光谱, 对采用氢化气相外延淀积方法在 MOCVD GaN 衬底上生长的掺碳 GaN 样品的光学性质进行了研究。结果发现 C_3H_8 流量的增加导致载流子浓度的升高, 喇曼谱出现蓝移, $E_l(LO)$ 声子的 Raman 强度变弱。同时光致发光谱中蓝光带和黄光带发光强度随着掺碳浓度的增加先增强后减弱, 这与掺杂碳的自补偿效应有关。高碳掺杂量的 GaN 材料的结构与光学性质均显著下降。

关键词: 氮化镓; 喇曼光谱; 光致发光谱

PACC: 6855; 7830; 7855

中图分类号: TN304.2⁺ 3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2002)07-0717-05

1 引言

作为第三代半导体材料的代表, GaN 和其它 III 族氮化物材料是近年来光电子材料领域研究的热门课题。与第一、二代电子材料相比, III 族氮化物材料具有禁带宽度大、击穿场强大、介电常数小、电子漂移饱和速度高、衬底的绝缘性能和导热性能良好等优点, 可以在高温、高频、大功率和高密度集成下工作。目前, 已成功研制出各种光电子器件和微电子器件。

分子束外延(MBE)、金属有机物气相外延(MOCVD)等技术常被用来实现 GaN 异质外延生长^[1,2]与原位掺杂^[3]。目前, 国内很多研究小组利用 MOCVD 方法在不同衬底上生长出高质量的 GaN 薄膜^[4,5]。由于 MO 源中碳基团的存在, 使得 MOCVD 技术和生长系统中不可避免地存在碳的玷污, 并导致生长材料中碳的掺杂。研究碳在 GaN 材料中的掺杂行为及其对材料结构与性质的影响, 对控制与提高 MOCVD 材料质量, 优化材料结构具有十分重要的意义。

氢化气相外延淀积(HVPE)是一种无碳玷污的 GaN 外延生长技术, 非常适合于用来研究 GaN 材料中碳的掺杂行为。本文利用喇曼光谱和光致发光谱(PL)对采用氢化气相外延淀积方法在 MOCVD GaN 衬底上生长的掺碳 GaN 的结构与性质进行了研究, 分析了 GaN 中掺碳对材料结构和性质产生影响的原因。

2 生长方法

本实验所用的 GaN 材料采用 HVPE 方法生长。该技术是以 HCl 与金属 Ga 反应原位生成的 GaCl 为 Ga 源, 采用 NH₃ 为 N 源, 反应室载气为 H₂ 和 N₂ 的混合气体。为克服材料生长初期成核对材料生长及结构性质的影响, 实验中所用衬底为采用 MOCVD 技术和通常的两步生长法在直径 50mm 蓝宝石衬底上生长的 1μm 厚 GaN 材料。GaN 结构与性质均匀性均控制在 ±10% 以内。材料生长温度在 1050 ℃左右。在 HVPE 方法中, HCl 的流量控制材料的生长速率, 本实验中各样品均为 1μm/min, 生长时间为 10min。实验中没有发现碳的掺杂所导致可以观察的误差范

* 国家重点基础研究规划资助项目(G20000683)

叶建东 男, 1979 年出生, 从事半导体材料生长与物性表征研究。
顾书林 男, 1965 年出生, 教授, 从事半导体材料生长与器件研制。

2001-09-21 收到, 2002-01-09 定稿

©2002 中国电子学会

围之外的厚度与生长速率的变化。GaN 中碳的掺杂采用 H₂ 稀释的 10% 的 C₃H₈, 通过改变该路气体的流量, 来控制生长材料中碳含量的变化。样品生长过程中氢气的总流量保持不变, 以避免由于氢气分压的不同而引起材料结构与质量的变化^[6]。

该系列样品的结构与表面载流子浓度采用双晶 XRD 和 CV 方法进行测量。PL 谱的测量在低温 20K 下进行, 激发光源为 He-Cd 激光器, 激发波长为 325nm, 波长分辨率为 0.5nm, 激发强度为 20mW/cm²。在室温下测量喇曼谱, 氩离子激光器作为激发光源, 激发波长为 488nm, 激发功率为 300mW, 分辨率为 0.5cm⁻¹, 用 APEX 光谱分光计采用背散射方式检测。

3 结果与讨论

表 1 为实验样品的生长条件与结构特性。其中样品 A 为非故意掺杂的 GaN, 样品 B 至 F 中掺杂碳的浓度逐渐提高。该表显示随掺杂剂流量的增加, GaN 材料的(0002) 摆摆曲线半高宽(FWHM) 显著增大, 说明材料质量不断下降。二次离子质谱(SIMS) 测量显示样品 D 中碳的含量($10^{17}/\text{cm}^3$) 远大于样品表面的载流子浓度($10^{16}/\text{cm}^3$), 表明碳在 GaN 材料中的掺杂是一个复杂的行为, 可能存在自补偿效应。由于测量条件的制约, 本实验中没有对其他样品进行 SIMS 检测, 以下各图表中均以掺杂剂流量来表示不同掺杂的样品, 生长的 GaN 材料中实际的碳含量可能会有所偏差。

表 1 实验样品 A~F 的生长条件与结构特性

Table 1 Characteristics and growth conditions of the samples A~F

Sample Number	A	B	C	D	E	F
10% C ₃ H ₈ in H ₂ flow/ sccm	0	2.2	7.5	23	70	220
H ₂ flow/ sccm	220	220	200	200	150	6
FWHM of rocking curve/ (')	370	400	500	700	760	1000
Concentration of surface carrier/ cm ⁻³	2×10^{15}	1×10^{15}	1×10^{16}	6×10^{16}	10^{16}	7×10^{16}

3.1 喇曼光谱

根据群论理论, GaN 属于 C_v⁶ 群, 它可能具有的光学振动模式为 A₁(TO), A₁(LO), E₁(TO), E₁(LO), E₂(low), E₂(high) 及两个 B₁ 模式。除了 B₁ 模式其他六个模式都具有喇曼活性, 都可能出现在喇曼散射谱中^[7]。而实验中并没有观察到所有可能的模式, 这与 Raman 谱测量配置有关。图 1 是样品 A~F 的喇曼散射谱图。在 565cm⁻¹附近有一显著的峰位,

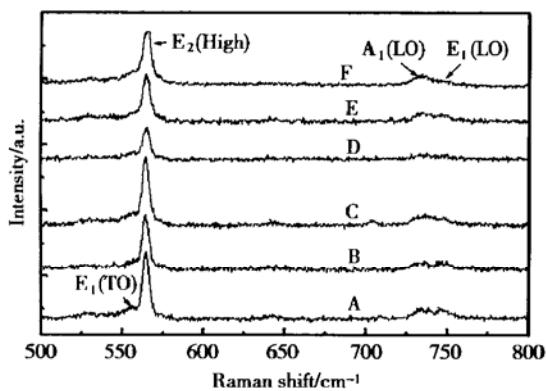


图 1 样品 A~F 喇曼散射光谱图

Fig. 1 Raman spectra of the samples A~F

是 GaN 的 E₂(high) 模式。因与等离子振荡模无耦合, 强度基本保持不变, 而且随着掺杂碳的浓度的增加峰位蓝移。736cm⁻¹及 746cm⁻¹两处的峰位分别对应 A₁(LO) 和 E₁(LO) 模式。同时, 在 560cm⁻¹附近还出现了 E₁(TO) 模式^[8]的峰位, 这些模式的出现表明本实验中生长出来的 GaN 是纤锌矿结构^[9]。

在喇曼散射中, 晶体的质量和应力分别由峰的半高宽和频移决定^[10]。图 2 表明随着掺碳浓度的提高, 喇曼谱中 E₂(high) 峰蓝移。在 GaN 材料中, 原子半径较小的碳原子的存在与增多, 易取代 Ga 原子或者 N 原子, 从而增大了材料中的应力, 使 GaN 键的键能增大, 喇曼频移就向波数高的方向移动。同时, 碳原子的存在也破坏了 GaN 晶格的完整性。图 3 显示喇曼散射谱中 E₂ 峰的半高宽随着碳组分的增加而变大。这是由于掺杂碳引入了大量的缺陷和位错, 导致晶体质量变差。这一结果与表 1 中所示的 GaN (0002) 摆摆曲线的半高宽的变化规律相吻合。

图 4 是样品的喇曼谱中 A₁(LO) 和 E₁(LO) 与 E₂ 峰的积分强度的变化关系。从图中可以看出, 相对强度 E₁(LO)/E₂ 随 C₃H₈ 流量的增加而减小, 表明由于碳组分的增加导致了样品中载流子浓度的增加。晶体材料中由于载流子的屏蔽作用, 使耗尽层变薄, 所以载流子浓度的增加导致 E₁(LO) 声子的 Raman

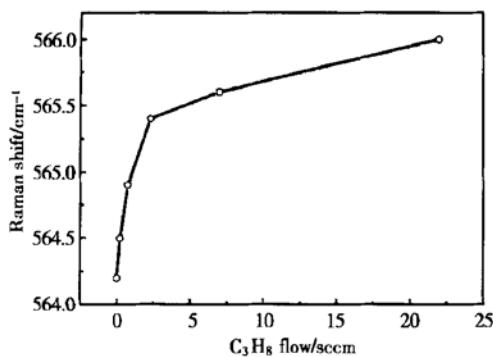
图 2 E_2 峰的喇曼频移对 C_3H_8 流量的依赖关系

Fig. 2 Dependence of Raman shift of E_2 on the flow of C_3H_8

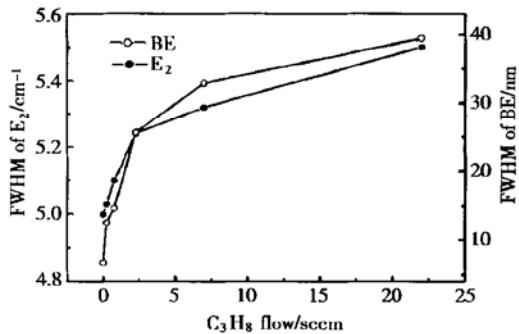
图 3 喇曼散射谱中 E_2 和 PL 谱中 BE 的半高宽与 C_3H_8 流量的关系

Fig. 3 Dependence of FWHM in Raman spectra and PL spectra on the flow of C_3H_8

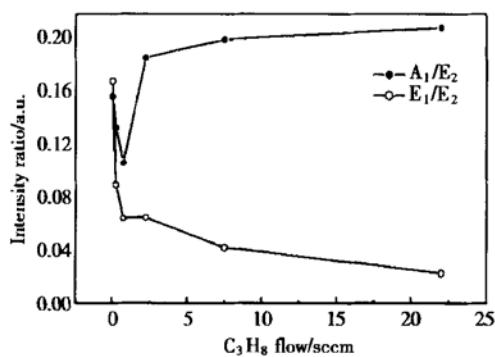


图 4 $A_1(LO)/E_2$ 和 $E_1(LO)/E_2$ 与 C_3H_8 流量的关系
Fig. 4 Dependence of influence of C_3H_8 flow on the ratio of $A_1(LO)/E_2$ and $E_1(LO)/E_2$

强度减弱^[7].但是, $A_1(LO)/E_2$ 呈现出先减小后增加的变化关系.这可能与碳掺杂引起的复杂的杂质能级或掺杂的自补偿效应有关.因为 GaN 中的碳原子

是一种两性杂质,一部分碳填补了 N 的位置,形成深能级受主^[11];同时随着碳的掺杂,深能级趋向饱和,碳倾向于对 Ga 原子的取代,形成浅施主能级,与深能级受主形成自补偿^[12,13],从而导致 $A_1(LO)/E_2$ 先减小后增加.但它们之间确切的内在关联目前仍在进一步探讨中.

3.2 光致发光谱

为了进一步分析掺碳 GaN 的结构与性质,我们对六个样品进行了光致发光谱的测量.图 5 为低温(20K)下 GaN 的光致发光谱.带边发光峰位于 357nm,是束缚于中性施主的 I_2 束缚激子发光(BE),施主是 GaN 中存在的 N 空位等缺陷或杂质;位于 387nm 附近的是 D-A 对蓝光发光带(BL),D-A 对中的受主同样来自 GaN 中的缺陷和杂质.中心位于 545nm 黄光发光带(YL)是 GaN 中的缺陷深能级产生的光发射.

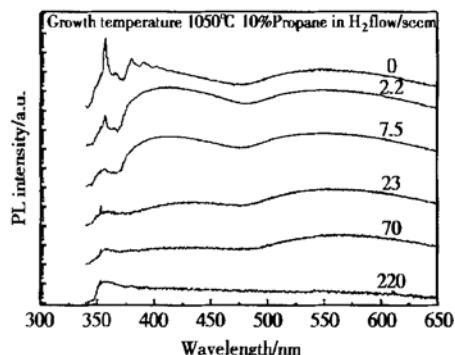


图 5 A~F 样品低温下(20K)的 PL 光谱
Fig. 5 Low temperature Photoluminescence spectra of the samples A~F

图 6 为由图 5 计算出的相对强度 BL/BE 和 YL/BE 随着 C_3H_8 flow 的变化关系.从中可以看出,未掺杂的 GaN 带边发射很强,并观察到相应的 LO 声子伴线^[14],表明用 HVPE 生长的 GaN 材料质量较好.谱中蓝光和黄光带相对于带边发射强度稍弱.随着碳组分的增加,引入很多杂质缺陷.位错或其它掺杂能级,导致蓝带和黄带强度的迅速增大,相应的带边发射光的强度下降,使 BL/BE 和 YL/BE 提高.这类似于喇曼散射谱中观察到的 $A_1(LO)/E_2$ 的变化关系,如图 4 所示.同时掺杂剂也使材料的晶体质量下降,带边发射峰的半高宽迅速增大,如图 3 所示.当碳掺杂量较大时,蓝光带与黄光带的发光强度大大减小.这可能是由于进一步掺杂所导致的自补偿效

应或其它效应引起了辐射复合中心向非辐射复合中心的转变, 从而使 BL/ BE 和 YL/ BE 相对减小。

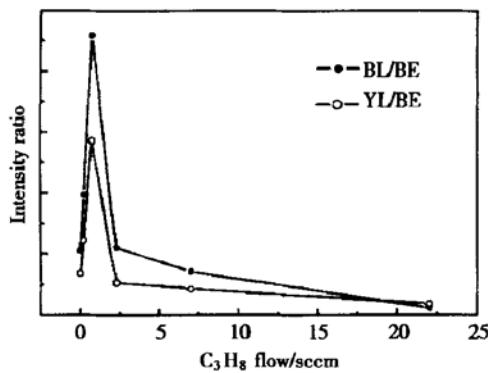


图 6 光致发光谱中谱峰的相对强度 BL/ BE 和 YL/ BE 与 C_3H_8 流量的关系

Fig. 6 Dependence of influence of C_3H_8 flow on the ratio of BL/ BE and YL/ BE

比较表 1、图 4 及图 6, 可以发现, 图 4 和图 6 中出现的极大值之后的下降与摇摆曲线半高宽显示的晶体质量与继续增加碳含量之后的急剧下降有关, 这表明大流量 C_3H_8 掺杂引起的自补偿效应导致了 GaN 材料质量的急剧下降。同时也使其相应的光学性质的变化规律发生了根本的变化, 导致了本文中所报道的变化关系。在 MOCVD 生长技术中, 实际掺入的碳含量的值一般能控制在较低的水平。因此, 在 MOCVD GaN 材料的光致发光谱中发现的黄光带或蓝光带在一定程度上应与样品中的碳掺杂浓度密切关联。如果 GaN 样品中碳含量由于实验的技术问题而没有控制在一个较低的水平上, 其生长的 GaN 材料质量和其它性质就会急剧下降。

4 结语

本文研究了氢化气相外延方法生长出的 n 型掺碳 GaN 的结构和性质与碳掺杂浓度的关系。高碳掺

杂量的 GaN 材料的结构与光学性质均显著下降。碳作为两性杂质, 在 GaN 中的掺杂具有自补偿效应, 其补偿度对载流子浓度和蓝光带、黄光带的相对发光强度的变化有重要的影响。本项研究结果表明对 MOCVD 技术制备的 GaN 材料中碳含量的有效控制对提高和改进材料的结构与性质具有重要的意义。

参 考 文 献

- [1] Zhou Yugang, Shen Bo, Chen Zhizhong, et al. Chinese Journal of Semiconductors, 1999, 20: 147 (in Chinese) [周玉刚, 沈波, 陈志忠, 等. 半导体学报, 1999, 20: 147]
- [2] Peng Changtao, Chen Nuofu, Lin Lanying, et al. Chinese Journal of Semiconductors, 2001, 22: 431 (in Chinese) [彭长涛, 陈诺夫, 林兰英, 等. 半导体学报, 2001, 22: 431]
- [3] Li Shutu, Wang Li, Peng Xuexin, et al. Chinese Journal of Semiconductors, 2000, 21: 365 (in Chinese) [李述体, 王立, 彭学新, 等. 半导体学报, 2000, 21: 365]
- [4] Sun Yijun, Li Aizhen, Qi Ming. Chinese Journal of Semiconductors, 2001, 22: 313 (in Chinese) [孙一军, 李爱珍, 齐鸣. 半导体学报, 2001, 22: 313]
- [5] Sun Xiaoling, Yang Hui, Li Guohua, et al. Chinese Journal of Semiconductors, 1999, 20: 225 (in Chinese) [孙小玲, 杨辉, 李国华, 等. 半导体学报, 1999, 20: 225]
- [6] Davis R F. Physica B, 1993, 1: 185
- [7] Tong Yuzhen, Zhang Guoyi. Chinese Journal of Semiconductors, 2000, 21: 554 (in Chinese) [童玉珍, 张国义. 半导体学报, 2000, 21: 554]
- [8] Kozawa T, Kachi T, Kano H, et al. J Appl Phys, 1994, 75: 1098
- [9] Giebler M, Ramsteiner M, et al. Appl Phys Lett, 1995, 67: 733
- [10] Ayasly Y, Agata Y, Soga T, et al. Jpn J Appl Phys, 1998, 37: L1354
- [11] Yi G C, Wessels B W. Appl Phys Lett, 1996, 69: 3028
- [12] Nakamura S, Mukai T, Senoh M. Jpn J Appl Phys, 1992, 31: 2883
- [13] Liu Xianglin, Wang Lianshan, Lu Dacheng, et al. Chinese Journal of Semiconductors, 1999, 20: 534 (in Chinese) [刘祥林, 汪连山, 陆大成, 等. 半导体学报, 1999, 20: 534]
- [14] Amano H, Kitoh M, Hiramatsu K, et al. J Electrochem Soc, 1990, 137: 1639

Optical Characteristics of C-Doped GaN^{*}

Ye Jiandong, Gu Shulin, Wang Lizong, Zhang Rong, Shi Yi and Zheng Youdou

(Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: Raman spectra and Photoluminescence spectra are used to investigate the influence of carbon doping on the structural and optical properties of GaN films grown by the hydride vapor phase epitaxy (HVPE). The surface carrier concentration becomes higher with the the augment of the C₃H₈ flow, which cause the Raman spectra shifting to high energy and the E₁(LO) mode becoming more feeble. The photoluminescence intensity with the C₃H₈ flow is ascribed to the effect of self compensating of the carbon dopants. High concentration of the dopant destroys the lattice of crystal and varies the optical properties essentially.

Key words: GaN; Raman spectra; Photoluminescence spectra

PACC: 6855; 7830; 7855

Article ID: 0253-4177(2002)07-0717-05

* Project supported by Special Funds for Major State Basic Research Projects of China (No. G20000683)

Ye Jiandong male, was born in 1979. His research interests include material growth and device preparation in semiconductor materials.

Gu Shulin male, was born in 1965, professor. His present research focuses on the material growth and device preparation in semiconductor materials.

Received 21 September 2001, revised manuscript received 9 January 2002

©2002 The Chinese Institute of Electronics