

GaN 压电效应对载流子浓度的影响

张剑平 王晓亮 孙殿照 李晓兵 付荣辉 孔梅影

(中国科学院半导体研究所新材料中心 北京 100083)

摘要 在 NH_3 源 GSMBE 生长的 GaN 中观察到较大的双轴张应变 随着张应变的增加光致发光谱带边峰展宽, Hall 测试得到的背景电子浓度增大 本文应用 GaN 的压电效应对此进行了解释

PACC: 8155G, 6855, 7280E

1 引言

由于 GaN 在光电子及微电子领域有巨大的应用前景^[1], GaN 基材料是近年来人们研究得最多的半导体材料之一. 自从 1989 年首次实现 p-n 结紫外光发射后^[2], 已先后研制出 p-n 结蓝光发光二极管^[3]、脉冲电注入光激光二极管^[4]、连续波激光二极管(cw-LD)^[5]. 最近, Nakamura 等人又将 cw-LD 的工作寿命延长到 27 小时^[6]. GaN 在微电子器件方面也取得了很好的进展^[7].

为了进一步提高 GaN 基器件性能, 必须深入研究材料的生长过程, 提高材料质量. 异质外延普遍存在着残余应变问题. 应变将影响价带的色散关系, 改变空穴和激子的有效质量, 从而影响半导体的光学性质. 目前 GaN 外延常用蓝宝石作衬底, 二者 c 平面晶格常数失配达 13.8%^[8], 热胀系数也相差甚大^[1], 已有相当证据表明 GaN 外延膜受到应力作用. 文献[9~11]针对报道的 GaN 激子峰位的离散性, 用调制反射光谱(PR)系统地研究了激子峰位的变化, 指出正是残余双轴压应变使得激子峰位发生不同的蓝移. X 射线衍射(XRD)对 c 轴晶格常数的测试也证明了应变的存在^[12]. 值得指出, 文献报道的 GaN 在蓝宝石上外延所受的都是双轴压应变. 由于现行的 GaN 外延都是采用二步工艺^[13,14], 随着低温 GaN 或 AlN 缓冲层的加入, GaN 外延膜所处的应变状态难以直接判定, 但蓝宝石的底平面晶格常数大于 GaN, GaN 在蓝宝石上外延也有可能受到张应变.

本文用 Raman 散射在蓝宝石上外延的 GaN 中观察到双轴张应变, 并且背景电子浓度随张应变的增大而增大. 我们用 GaN 的压电效应对背景电子浓度与张应力的关系作了定性解释.

张剑平 男, 1971 年出生, 博士生, 目前从事 GaN 材料的研究工作
王晓亮 男, 副研究员, 博士后, 目前从事 GaN 材料的研究工作
1997-05-19 收到, 1997-08-26 定稿

2 实验及结果

GaN 的外延生长在国产 MBE 设备上, 采用 NH_3 做 N 源, 金属镓做 Ga 源, 选用 (0001) 或 (0112) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 做衬底。衬底清洗参照^[15]。生长前衬底经过了表面氮化, 然后在 550 左右淀积 GaN 缓冲层, 不同样品缓冲层的生长时间不一样。外延生长在 780 进行, 膜厚一般小于 $2\mu\text{m}$ 。背景电子浓度以范德堡法测得。Raman 散射以 488nm Ar^+ 激光作为光源, 采用 $z(xy)z$ 偏振配置。文献^[16]表明, 当 $\alpha\text{-GaN}$ 的 c 轴平行 z 方向时, 只有纵波支 E_2 模是允许的, 而 E_1 模和横波支 A_1 模都是禁戒的。图 1 是五个样品的 Raman 谱。其中 bn11axy、bn17bxy 的衬底为 (0112) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 因此在 530 、 555 、 745cm^{-1} 附近分别出现了 GaN 的 $A_1(\text{TO})$ 、 $E_1(\text{TO})$ 及 $E_1(\text{LO})$ 模 (见图 1 插图)。其余三个的衬底为 (0001) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 只观察到 $E_2(\text{LO})$ 模 (564cm^{-1} 附近)。 751cm^{-1} 处出现的是 (0001) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的特征峰。衬底峰的宽化表明衬底中含有非晶相, 这可能是在氮化过程中引入的^[17]。

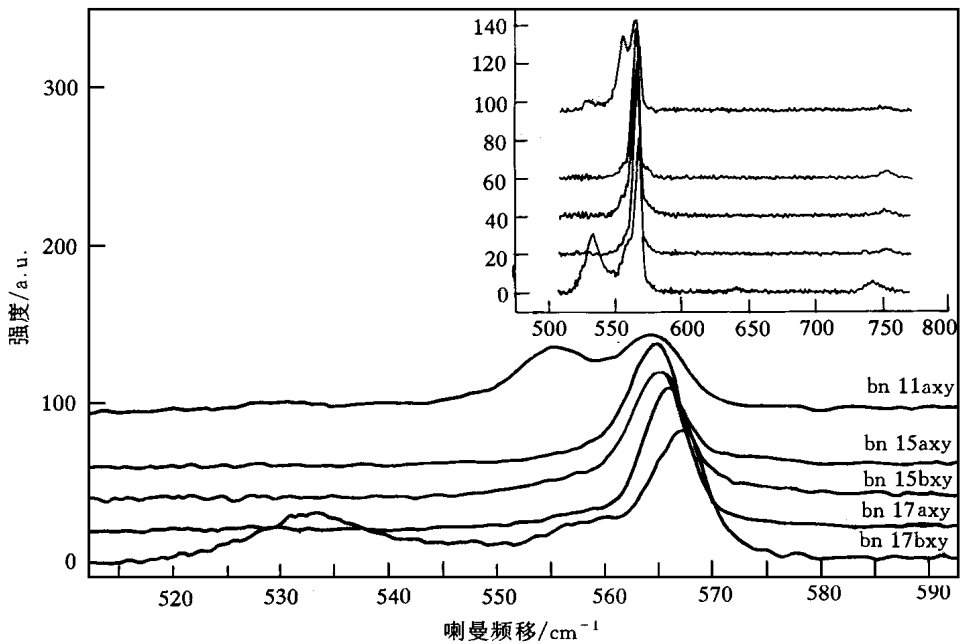
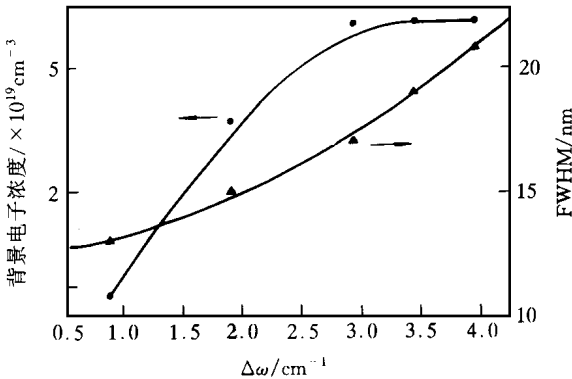


图 1 GaN 的 Raman 谱, 采用 $z(xy)z$ 偏振配置

3 讨论

一般认为 GaN 体单晶的 $E_2(\text{LO})$ 模出现在 568cm^{-1} ^[18], 因此图 1 中的 $E_2(\text{LO})$ 模都产生了红移。有两种因素会引起 Raman 峰的红移: 张应力^[19]和微晶化^[20]。微晶化在引起 Raman 峰红移同时也将超常展宽其半高宽 (达几十个波数)^[20], 因此图 1 中 E_2 模的红移应主要归因于双轴张应力, 事实上 XRD 实验表明外延膜结晶良好^[21]。应变与生长条件的关系拟在别处讨论。

图 2 中的三角形点是 298K 下带边峰(365nm) 半高宽(FWHM) 与 E_2 模相对红移波数



($\Delta\omega$) 的关系, 值得指出, 在室温下并未观察到应变对带边峰位的影响 张应变只是展宽了 FWHM, 并且展宽随张应变的增大而增大(已知在(0001)面蓝宝石上外延 α -GaN, E_2 模位移与应力成正比^[22]).

图 2 中圆点是样品的背景电子浓度 (n) 与 $\Delta\omega$ 的关系, 可见随着双轴张应变的增大, 背景电子浓度先是上升, 当应力达到一定程度后基本恒定 一般认为

图 2 背景电子浓度、带边峰半高宽与 E_2 模红移的关系 GaN 中的背景电子浓度是由氮空位引起的^[23], 因此应主要依赖 V/III 比和生长温度

照此, 由于各样品中 GaN 外延膜的生长条件一致, 它们应有一致的背景电子浓度, 图 2 的趋势只能由别的因素导致 下面我们用 GaN 的压电效应对此作一定性解释

GaN 是压电材料, 在应力作用下将产生极化电场 设 GaN 的 c 轴方向为 z 方向, 底平面的双轴应变在 z 方向导致的电极化矢量 p_z 为^[24]:

$$p_z = 2d_{31}(c_{11} + c_{12} - 2c_{13}^2/c_{33})U_{xx} \tag{1}$$

其中 d_{31} 为压电张量的一个分量; c_{ij} 为弹性刚度常数; $c_{11} + c_{12} - 2c_{13}^2/c_{33}$ 是 GaN 底平面的面弹性模量; U_{xx} 为底平面的应变 为了利用文献报道的数据, 参照文献[25], 将(1)式变换成:

$$p_z = 2(e_{31} - e_{33}c_{13}/c_{33})U_{xx} \tag{2}$$

式中 e_{ij} 为压电应力常数; 对 GaN, $e_{31} = -0.36(C/m^2)$, $e_{33} = 1(C/m^2)$ ^[26], $2c_{13}/c_{33} = 1.09$ ^[27], 于是:

$$p_z = -1.81U_{xx}(C/m^2) = -1.13 \times 10^{15}U_{xx}(\text{电子电量}/cm^2) \tag{3}$$

在不计自由载流子屏蔽的情况下估算一下膜中的平均极化电场 底平面应变与应力的关系为^[28]:

$$U_{xx} = 4.18 \times 10^{-3}\sigma(\text{GPa}) \tag{4}$$

其中 σ 为应力 而 E_2 峰位移与底平面双轴应力的关系为^[22]:

$$\Delta\omega = 6.2\sigma \tag{5}$$

式中 ω σ 的单位分别为 cm^{-1} 和 GPa 由方程(3)、(4)、(5)以及电场 $E_z = p_z/\epsilon_0\epsilon$ (GaN 的 $\epsilon = 9$ ^[1]). 在不计自由载流子屏蔽效应时, 样品 17axy、15bxy、15axy 所受的平均压电电场分为 28.88、44.38、52.14V/ μm (GaN 的击穿电压为 $5 \times 10^6\text{V}/cm$ ^[1]).

(3) 式中的负号表明在双轴张应变下这个极化电场从 GaN 的表面指向 GaN/ α -Al₂O₃ 界面 由于沿生长方向的应变一般是不均匀的, 我们合理地假定 U_{xx} 沿 z 方向递减, 画出能带图如图 3, 图中所示意

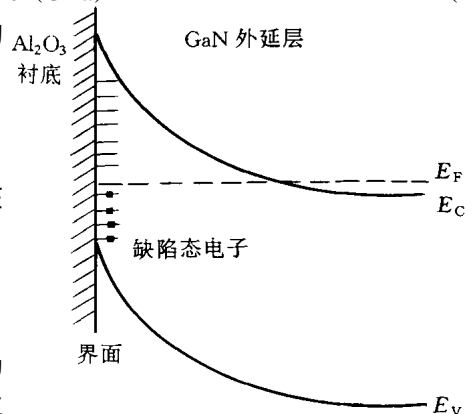


图 3 双轴张应变下 GaN 外延膜的能带图

的态并非专指界面态 由此可见,在压电电场的影响下能带发生弯曲 由于能带的弯曲,很多缺陷电子态(晶体质量不那么完整, GaN 中的缺陷电子态密度可能很高)将位于费密能级的上部,这些电子将电离进入导带而成为导电电子 由前面的估计,压电电场接近 GaN 击穿电压的十分之一,这样大的外加电场引起的载流子注入是显著的 随着应力的增加,压电电场的增大,能带弯曲加剧,使得更多缺陷态电子进入导带,因而导电电子浓度随应变而有上升趋势 另一方面,导带电子的增多,对压电效应的屏蔽也将加剧,因此在某一值以后, $n \sim \Delta\omega$ 的关系趋于饱和

由于退火能消除应力,经退火后 GaN 的背景电子浓度应有所降低,我们在氮气氛中对 GaN 的退火实验确实发现了这一现象^[29].

4 结论

在 NH_3 源 GSMBE 生长的 GaN 中观察到较大的双轴张应变,由张应变产生的压电电场将使 GaN 外延膜的能带弯曲,使得缺陷电子态电离进入导带,从而电子浓度有随张应变而增加的趋势 这一发现对降低背景电子浓度可能有帮助

谢致 超晶格室的李国华研究员对样品进行了 Raman 测试,光电子工艺中心的王晓军、杨辉博士帮助测试了光致发光谱,在此一并致以谢意

参 考 文 献

- [1] H. Morkoc, S. Strite, G. B. Gao *et al*, *J. Appl Phys*, 1994, **76**: 1363
- [2] H. Amano *et al*, *Jpn. J. Appl Phys*, 1989, **28**: L2112
- [3] S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh, *Jpn. J. Appl Phys*, 1991, **30**: L1998
- [4] S. Nakamura, M. Senoh *et al*, *Jpn. J. Appl Phys*, 1996, **35**: L74
- [5] S. Nakamura *et al*, *Appl Phys Lett*, 1997, **70**: 868
- [6] S. Nakamura *et al*, *Appl Phys Lett*, 1997, **70**: 1417.
- [7] M. A. Khan, Q. Chen, M. S. Shur *et al*, *Electron Lett* 1996, **32**: 357.
- [8] T. Matsuoka *et al*, *J. Cryst Growth*, 1995, **138**: 727.
- [9] S. Chichibu *et al*, *Appl Phys Lett*, 1996, **68**: 3766
- [10] B. Gil, O. Briot and R. L. Aulombard, *Phys Rev.*, 1995, **B52**: 17028
- [11] A. Shikanai, T. Azuhata *et al*, *J. Appl Phys*, 1997, **81**: 417.
- [12] Wei Li and Weixin Ni, *Appl Phys Lett*, 1996, **68**: 2705.
- [13] H. Amano *et al*, *Appl Phys Lett*, 1986, **48**: 353.
- [14] S. Nakamura *et al*, *Jpn. J. Appl Phys*, 1991, **30**: L1705.
- [15] D. B. Obeman, H. Lee *et al*, *J. Cryst Growth*, 1995, **150**: 912.
- [16] A. Tabata, R. Enderlein *et al*, *J. Appl Phys*, 1996, **79**: 4137.
- [17] K. Uchida *et al*, *J. Appl Phys*, 1996, **79**: 3487.
- [18] D. D. Manchon *et al*, *Solid State Commun*, 1970, **8**: 12227.
- [19] F. Cerdeira *et al*, *Phys Rev.*, 1972, **B5**: 580.
- [20] I. H. Campbell and P. M. Fauchet, *Solid State Commun*, 1986, **58**: 739.
- [21] 王晓亮,孙殿照,等. 高技术通信, 1997, **3**: 1.

- [22] T. Kozawa, T. Kachi *et al* , J. Appl Phys , 1995, **77**: 4389.
[23] H. P. Maruska and J. J. Tietjen, Appl Phys Lett , 1969, **15**: 327.
[24] A. Bykhovski *et al* , J. Appl Phys , 1993, **74**: 6734
[25] 孙慷, 张福学, 压电学(上册), 国防工业出版社, 1984
[26] A. D. Bykhovski *et al* , J. Appl Phys , 1997, **81**: 6332
[27] R. B. Schwarz *et al* , Appl Phys Lett , 1997, **70**: 1122
[28] N. V. Edwards *et al* , Appl Phys Lett , 1997, **70**: 2001.
[29] 李晓兵, 等, (待发表).

Influence of Piezoeffect on Carrier Concentration in Gallium Nitride Epilayer

Zhang Jianping, Wang Xiaoliang, Sun Dianzhao, Li Xiaobing,
Fu Ronghui, Kong Meiyang

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

Received 19 May 1997, revised manuscript received 26 August 1997

Abstract Significant biaxial tensile strain is observed in GaN films grown by Gas Source Molecular Beam Epitaxy using ammonia as nitrogen precursor. The strain broadens the band edge emission peaks in photoluminescence spectra. And the background electron concentration increases with the strain in the film, which is interpreted by a proposed model based on piezoeffect.

PACC: 8155G, 6855, 7280E