

GaN 薄膜的微区 Raman 散射光谱*

童玉珍 张国义

(北京大学物理系 介观物理重点实验室, 北京 100871, 中国)

Ming S. Liu, L. A. Bursill

(School of Physics, University of Melbourne, Parkville, Vic., 3052 Australia)

摘要: 报道了低压 MOCVD 生长的同一 GaN 薄膜不同位置的微区 Raman 散射光谱。观测到了微区结构不完整对 Raman 谱的影响。通过 X 射线衍射分析, 证实了该样品晶体质量是不均匀的, 而且微结构缺陷的存在是导致回摆曲线展宽的主要原因。结合 Hall 测量结果, 对 GaN 薄膜的 A1(LO) 模式的移动进行了电声子相互作用分析, 认为 A1(LO) 模式的移动可能与电声子相互作用无关, 而是受内部应力分布不均匀的影响所致。

关键词: GaN; 微区 Raman 散射; X-射线衍射

PACC: 7830

中图分类号: TN304; O657 文献标识码: A 文章编号: 0253-4177(2000)06-0554-05

Micro-Raman-Scattering Spectra of GaN Films*

TONG Yu-zhen and ZHANG Guo-yi

(Mesoscopic Physics Laboratory, Department of Physics, Peking University, Beijing 100871, China)

Ming S. Liu and Lesile A. Bursill,

(School of Physics, University of Melbourne, Parkville, Vic., 3052 Australia)

Received 2 April 1999, revised manuscript received 8 June 1999

Abstract: The micro-Raman-scattering spectra are reported, which are at different points with different qualities of the GaN films grown on Al₂O₃ substrate by low pressure MOCVD. The dependence of microstructure in the GaN film on the Raman scattering spectra is observed. It is confirmed that microstructure defects exist in the GaN film through X-ray diffraction analysis. Furthermore, according to the LO phonon-plasmon coupled theory and the results of Hall measurement, it is suggested that the slight shifting of A1 (LO) mode come from the inhomogeneity of strain, instead of the LO phonon-plasmon interaction.

Key words: GaN; micro-Raman scattering; X-ray diffraction

PACC: 7830

* 国家高技术发展计划“863”-307 主题和国家自然科学基金资助项目(69789601) [Project Supported by National High Technology Research & Development (863) Program of China and by National Nature Science Foundation of China Under Grant No. 69789601].

童玉珍 男, 讲师, 从事半导体材料的生长及相关器件的研究。

张国义 男, 教授, 博士生导师, 从事光电子学方面研究。

1999-04-02 收到, 1999-06-08 定稿

Article ID: 0253-4177(2000)06-0554-05

1 引言

GaN 材料具有 3.4eV 的直接带隙, 是一种重要的光电子材料和光阴极材料。它被广泛用于制备蓝、绿光发光管(LED)、激光器(LD)、场效应晶体管(FET), 以及紫外探测器和高温电子器件等^[1-3]。GaN 材料的生长特性、微结构缺陷、光电性质和其它特性的研究越来越被人们重视。声子模式的信息对研究电子输运、非辐射电子弛豫等过程具有十分重要的意义。此外, Raman 频移通常受应力、温度、结构缺陷、杂质、载流子浓度和组分等因素的影响, 相对于理论值有一些偏移。因而, 通过 Raman 谱的研究可以得到有关材料特性和质量的丰富信息。Raman 散射技术, 作为一种无破坏性技术, 被广泛用于材料性质的研究。微区 Raman 散射更有助于揭示微区结构缺陷和应力对 Raman 模式的影响, 精细地反映出材料的微区结构特性。GaN 材料的 Raman 散射光谱已有许多研究^[4-12], 但有关微区结构缺陷对 Raman 散射光谱的影响还未见报道。我们利用微区 Raman 散射技术, 对低压 MOCVD 在蓝宝石衬底上生长的 GaN 薄膜进行了背散射配置下的测量, 观察到了微结构缺陷和内部应力对其 Raman 散射光谱的影响。

2 材料制备和测试条件

测量的 GaN 薄膜样品是低压 MOCVD 生长的。外延层厚度约为 1.5μm, 生长压力为 1.01×10^4 Pa。衬底为(0001) Al₂O₃, 材料生长中所用的 Ga 和 N 源分别为 TMGa 和 NH₃, 载气是高纯 H₂, 生长温度为 1030°C。为了提高 GaN 薄膜的质量, 在氨气气氛下, 1050°C 氮化 20s。然后在 550°C 的低温下生长一层厚约 25nm 的 GaN 缓冲层。微区 Raman 测试系统是配有 CCD 探测器和光学聚焦的 Dilor 谱仪。光源是 Ar⁺ 激光器的 514.5nm 线。微区空间分辨率为 1μm, Raman 谱的系统分辨率为 1cm⁻¹。测试是在室温下进行的。

3 结果和讨论

表 1 GaN 的 Raman 选择定则

Table 1 The Raman Selection Rule of WZ-GaN

几何配置位形	允许模式
Z(X, X) Z	A1(LO), E2
Z(X, Y) Z	E2
X(Y, Y) X	A1(TO), E2
X(Y, Z) X	E1(TO)
X(Z, Z) X	E1(TO)

实验配置下, GaN 的 Raman 选择定则列于表 1 中。这里的配置表示, 例如 Z(X, X) Z, Z 和 Z 分别代表入射光和探测光的传播方向, 而(X, X) 是指入射光和探测光的偏振方向。

在 Z(X, X) Z 几何配置下, 我们对同一 GaN 薄膜的不同区域进行了微区 Raman 散射光谱的测量。样品测量点的分布在图 1 中给出。相应的测量结果如图 2 所示。图 2 中, 除了 A1(LO) 模式的移动和强度变化外, 很明显的一个不同点是在 E2

GaN 的稳定相是纤锌矿结构, 它的空间群属于 C_{6v}⁴(C_{63mc})。每个原胞中有两个原子。根据固体振动理论的观点, 有 9 支光学声子模式和 3 支声学声子模式。由群论分析可知, 在 Γ 点($K = 0$), 光学声子为下列不可约表示: $\Gamma_{opt} = A1 + 2B + E1 + 2E2$ 。其中, A1 和 E1 模式是 Raman 和红外均激活的。2B 模式是 Raman 和红外均不激活的。E2 模式只是 Raman 激活的。A1 模式的极性平行于 C 轴, 而 E1 和 E2 模式的极性垂直于 C 轴。在背散射的

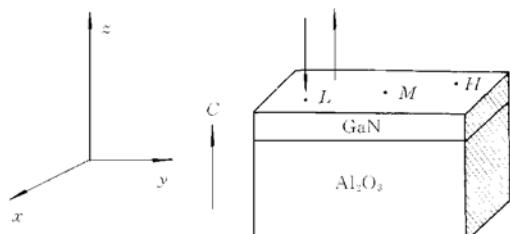


图 1 测量样品示意图

FIG. 1 Diagram of Measured Dots on GaN Film

模式的低频端有一不同强度的肩峰。经过拟合，发现该肩峰位于 557.3cm^{-1} 附近，被认定为 E1(TO) 模式。典型的 H 点的拟合谱如图 3 中虚线所示（实线为实验谱）。在该拟合谱中还出现了微弱的 533cm^{-1} 峰，这是典型的 A1(TO) 模式。为了更清楚地看出不同点的 Raman 谱的差异，我们把观察到的 A1(LO)、E2 和 E1(TO) 模式的具体变化在表 2 中给出（均对于 E2 模归一化）。

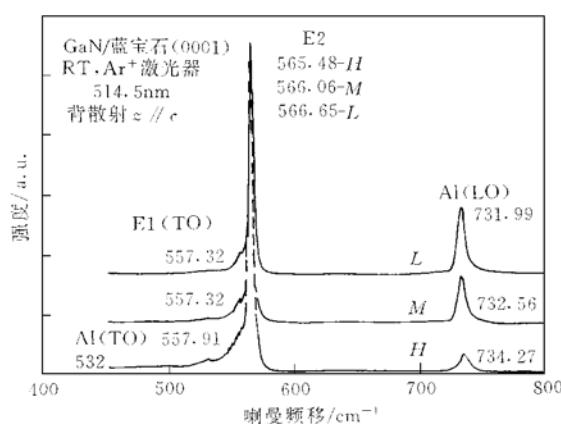


图 2 同一 GaN 薄膜的不同点的微区 Raman 散射光谱

FIG. 2 Micro-Raman Scattering Spectra at Various Dots on Same GaN Film

XRC 的半峰宽(FWHM) 分别为 $12.3'$ 、 $13.4'$ 和 $13.9'$ 。这表明 L 点、M 点和 H 点的晶体结构的微区完整性不同，晶体质量不同。为了证实 XRC 展宽的主要来源，取了同一块样品的另一区域进行了多种配置下的 X 射线衍射分析，结果列于表 3 中。X 射线衍射的半峰宽可以反映出晶畴取向的变化和晶格畸变产生的晶面间距的变化。半峰宽越小，晶体质量越好。用晶体倒格矢空间的 Eward 球方法来分析衍射峰的展宽可以看出，在 $\theta/2\theta$ 模式的衍射谱中，衍射峰的峰宽主要来自晶面间距的变化 Δd 产生的展宽 $\Delta\theta_1$ ； ω 模式测量中，回摆曲线的峰宽($\Delta\theta$)则包括了晶面间距变化和晶畴取向分别产生的展宽 $\Delta\theta_1$ 和 $\Delta\theta_2$ 之和。Itoh 等人^[13] 在 ω 模式扫描测量中，使用很窄($15-100\mu\text{m}$)的探测器狭缝，这时 ω 模式回摆曲线的半峰宽则主要来自晶畴取向的变化 $\Delta\theta_2$ 。我们在样品晶体和探测器之间加一个分光晶体，它相当于将探测器狭缝减至 nm 以下，从而由回摆曲线的半峰宽准确地测量了外延 GaN 中的晶畴取向变化。根据表 3 中我们得到的 GaN 外延晶体(0002)晶面 X 射线衍射结果和分析，我们观察到的 GaN 外延晶体有较大的晶向分布，说明 GaN 晶体中确实存在有取向差异的晶畴结构。这与 Hersee 等人^[14] 和 Ponce^[15] 最近提出的 GaN 外延层柱状 Mosaic 结构相一致。Mosaic 结构和晶畴的存在，将引起样品的微结构缺陷的不均匀，这被认为是 L、M 和 H 点微区结构完整

按照表 1 的选择定则，在我们的背散射几何配置下，E1(TO) 模式和 A1(TO) 模式是禁戒的。它的出现表明外延层的对称性存在微小的破缺或者偏离严格的背散射几何配置。从表 2 中看出 E1(TO) 模式在 L、M 和 H 点以不同的强度出现，这表明导致 E1 模式出现的原因不是测试条件的影响，而是与三点材料本身的微区晶体结构的不完整性有关。从 E1 的强度来看，L、M 和 H 点的对称性破缺依次增强，到 H 点时，开始出现 A1(TO) 模式。

引起对称性破缺的原因，我们认为是由于各点的晶体结构的微区完整性不同。为此，我们对该样品进行了 X 射线衍射分析。把样品按 L 点、M 点和 H 点分成三小块，它们的回摆曲线(XRC) 如图 4 所示。L 点、M 点和 H 点的 X 射线衍射峰均在 34.57 弧度，但它们的

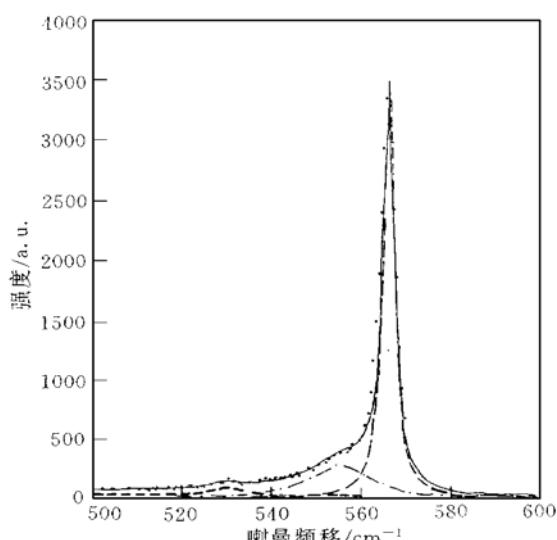


图 3 GaN 薄膜 H 点的微区 Raman 散射谱的拟合谱

FIG. 3 Micro-Raman Scattering Fitting Spectrum at H Dot on GaN Film

性不同的主要来源。

表 2 不同点测得的 A1(LO)、E2 和 E1(TO) 模式的比较

Table 2 Comparison of A1(LO), E2 and E1(TO) Modes at Various Dots

		L 点	M 点	H 点
E2	Raman 频移	566.65cm ⁻¹	566.06cm ⁻¹	565.48cm ⁻¹
	相对强度	1	1	1
A1(LO)	Raman 频移	731.99cm ⁻¹	732.56cm ⁻¹	734.27cm ⁻¹
	相对强度	0.29	0.19	0.06
E1(TO)	Raman 频移	557.32cm ⁻¹	557.32cm ⁻¹	557.91cm ⁻¹
	相对强度	0.09	0.10	0.13

从图 2 和表 2 中可以看出, 在不同点测得的 E2 和 E1 模式基本没有移动, 而 A1(LO) 却有一个相对移动。A1(LO) 模式的移动一般由于样品具有高的载流子浓度导致的电声子相互作用引起。把该样品分成两块进行室温下的 Hall 测量, 结果列于表 4 中。

根据电声子相互作用理论^[18-20], 耦合频率(ω_{OPC})与 A1(LO) 模式和等离子频率(ω_p)有以下关系:

$$(\omega_{\text{OPC}\pm})^2 = 1/2\{\omega_L^2 + \omega_T^2 + [(\omega_L^2 + \omega_T^2)^2 - 4\omega_L^2\omega_T^2]^{1/2}\}$$

其中

$$\omega_T^2 = ne^2/(\epsilon\epsilon_0m^*) ,$$

$$\epsilon = \epsilon_\infty(1 + (\omega_L^2 - \omega_T^2)/(\omega_L^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma)) - \omega_T^2/(\omega(\omega + i\Gamma)) .$$

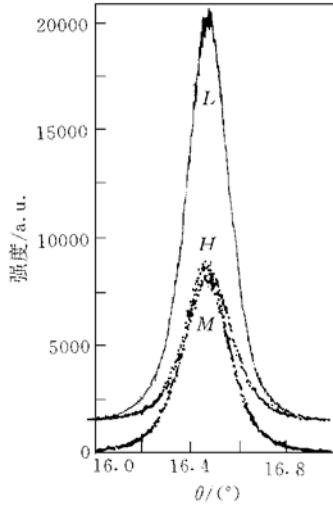


图 4 L 点、M 点和 H 点的 X 射线回摆曲线

FIG. 4 X-Ray Rocking Curves of L, M and H Dot on Same GaN Film

表 3 GaN 外延层的(0002)晶面 X 射线衍射结果。

Table 3 X-Ray Diffraction Data of (0002) Peak on GaN Epilayer

样品	θ/2θ 衍射	三晶回摆	ω 模式
	峰半峰宽	曲线半峰宽	Δθ / (°)
GaN/Al ₂ O ₃	1.02	9.3	9.6

表 4 室温下的 Hall 测量结果

Table 4 The Hall Data of GaN Film at Room Temperature

	载流子浓度/cm ⁻³	迁移率/(cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹)
1	4.27×10 ¹⁸	19.6
2	3.01×10 ¹⁸	28.2

对于 GaN, 取 $\epsilon_\infty = 5.35$, $\omega_L = 731\text{cm}^{-1}$, $\omega_T = 533\text{cm}^{-1}$, 并忽略声子阻尼效应。这样, 当 $\omega_{\text{OPC}} = 734.27\text{cm}^{-1}$ 时, 相应的载流子浓度为 $6.36 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$; 当 $\omega_{\text{OPC}} = 731.99\text{cm}^{-1}$ 时, 相应的载流子浓度为 $6.32 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 。这与 Hall 测量的结果不符。因为实测的载流子浓度比电声子相互作用要求的低。这说明 A1(LO) 模式的移动可能不是起源于电声子相互作用。但是, Hall 测量是一个宏观的效果, 不能反映微区载流子的差异, 所以也不能完全排除这种可能性。另一方面, 有研究表明^[16,17], 在内应力的作用下, GaN 的 A1(LO) 模式的移动为: $\Delta\omega_{\text{A1(LO)}} =$

于电声子相互作用。但是, Hall 测量是一个宏观的效果, 不能反映微区载流子的差异, 所以也不能完全排除这种可能性。另一方面, 有研究表明^[16,17], 在内应力的作用下, GaN 的 A1(LO) 模式的移动为: $\Delta\omega_{\text{A1(LO)}} =$

$0.8 \pm 0.4 \text{ cm}^{-1}$. 这与我们测量的结果比较接近. 事实上, 由于衬底与外延层 GaN 之间存在较大的晶格失配, 应力总是存在的, 它的释放依赖于外延层的微观结构和缺陷. L 点、 M 点和 H 点的晶体质量不同, 也有可能导致三点应力分布的不均匀, 从而对声子频移产生不同程度的影响.

4 结束语

X 射线衍射分析, 可用于测量 GaN 样品存在微区结构缺陷的不均匀性. 微区 Raman 散射测量显示了由于微区结构完整性的不同而引起微区 Raman 散射声子模式的变化. 这也说明微区 Raman 散射测量可以作为材料的常规评价技术. 文中 A1(LO) 模式的移动虽然不能排除电声子作用的结果, 但更可能是由于内部应力分布不均匀引起.

参 考 文 献

- [1] S. Nakamura, M. Senon, N. Iwasa and Shin-ichi Nagahama, Jpn. J. Appl. Phys., 1995, **34**: L797.
- [2] S. Nakamura, M. Senon, Shin-ichi Nagahama *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., 1996, **35**: L74.
- [3] M. Asif. Khan, Q. Chen, C. J. Sun *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1996, **68**: 514.
- [4] T. Kozawa, T. Kachi, H. Kano *et al.*, J. Appl. Phys., 1994, **75**(2): 1098.
- [5] J. Nakahara, T. Kuroda, H. Amano *et al.*, Ninth Symposium Record of Alloy Semiconductor Physics and Electronics, 1990, p391.
- [6] P. Perlin, I. Grzegory and A. Polian, Phys. Rev. B, 1992, **45**: 83.
- [7] A. Cingolani, M. Ferrara, M. Lugara and G. Scamarcio, Solid State Commun., 1986, **58**: 823.
- [8] S. Murugkar, R. Merlin, A. Botchkarev *et al.*, J. Appl. Phys., 1995, **77**: 6042.
- [9] T. Azuhata, T. Sota, K. Suzuki, and S. Nakamura, J. Phys. Condens. Matter., 1995, **7**: L129.
- [10] V. Lemos *et al.*, Solid State Commun., 1972, **11**: 1351.
- [11] D. D. Manchon, Jr., A. S. Baker, Jr., P. J. Dean and R. B. Zetterstrom, Solid State Commun., 1970, **8**: 1227.
- [12] 李国华, 韩和相, 丁琨, 汪兆平, 半导体学报, 1998, **19**: 865—870[LI Guohua, HAN Hexiang, DING Kun and WANG Zhaoping, Chinese Journal of Semiconductors, 1998, **19**: 865—870(in Chinese)].
- [13] N. Itoh and K. Okamoto, J. Appl. Phys., 1988, **63**: 1486.
- [14] S. D. Hersee, J. Ramer, K. Zheng *et al.*, Electron. Mater., 1995, **24**: 1519.
- [15] F. A. Ponce, MRS Bulletin, February 1997, p51.
- [16] F. Demangeot, J. Frandon, M. A. Renucci *et al.*, MRS Internet J. Nitrides Semi. Res., 1996, **1**: 23.
- [17] H. Grille and F. Bechstedt, J. Raman Spectr., 1996, **27**: 201.
- [18] M. V. Klein and B. N. Ganguly, Phys. Rev. B, 1972, **6**: 2380.
- [19] G. Irmer, V. V. Toporov, B. H. Bariamov and J. Monecke, Phys. Status Solidi B, 1983, **119**: 595.
- [20] D. Kirillov, H. Lee and J. S. Harris, J. Appl. Phys., 1996, **80**: 4058.