

6-10

MOCVD 生长 GaN 的喇曼散射谱

童玉珍 张国义^V 徐自亮 党小忠 王晶晶 金淑娟 王舒民 刘弘度
(北京大学物理系,介观物理国家重点实验室,北京,100871)

A **摘要** 对在 GaAs(001), Al₂O₃(0001) 和 Si(111) 等衬底上 MOCVD 技术生长的 GaN 薄膜进行了背散射几何配置下的喇曼散射谱测试分析和比较,观察到了 α 相 GaN 的 A₁(LO) 模、A₁(TO) 模、E₁(LO) 模和 E₂ 模,结合 X 射线衍射谱,分析了因不同生长工艺导致 GaN/GaAs 衬底的不同结构相的喇曼谱的差异,发现 GaN 的喇曼谱与 GaN 外延层的结构相、完整性及工艺条件有关,可利用其作为检测 GaN 外延层结构特性的一种有用手段,对含有少量 β 相 GaN 样品,观测到了包含有 β 相 GaN 贡献的声子模式(740cm⁻¹).

关键词 GaN, 喇曼散射, MOCVD, GaAs.

引言

氮化镓 砷化镓 薄膜

TN304.22
047

②

近几年来, GaN 外延技术及其在蓝光发光管(LED) 方面的应用取得了很大的进展^[1], GaN 的光电性质和材料结构等特征亦受到广泛的注意, 喇曼散射被广泛用于晶体结构、载流子浓度及合金组分等方面和研究, 有关 GaN 的喇曼散射亦有一些报道^[2,4], 但大都是对 GaN 微晶体或 Al₂O₃ 衬底上的 GaN 薄膜, GaN 有两种晶体结构, 在一定条件下可以共存, 六角晶系的纤锌矿结构 GaN(α -GaN) 的对称性属于 C_{6v} 群, 由群论可知, 它可能具有的光学模式为

$$1A_1(TO) + 1A_1(LO) + 2B_1 + 1E_1(LO) + 1E_1(TO) + 2E_2.$$

其中只有两个 B₁ 模式在喇曼散射中是不激活的, 它们不可能在喇曼谱中出现, 而其余 6 个模式均有可能出现, 已有实验表明, 它们的喇曼频移为: E₂(高) = 568cm⁻¹^[2,5], E₂(低) = 144cm⁻¹^[5], A₁(TO) = 533cm⁻¹^[5], A₁(LO) = 736cm⁻¹, E₁(TO) = 559cm⁻¹ 和 E₁(LO) = 745cm⁻¹^[4]. 立方晶系的闪锌矿结构的 GaN(β -GaN) 的喇曼散射谱很少有报道, 研究表明, 其声子模为 740cm⁻¹^[6] 和 403cm⁻¹^[7]. 外延 GaN 结构与衬底及生长条件相关, 一般说来, 六角晶系的 Al₂O₃ 衬底上获得的 GaN 通常是纤锌矿结构, 而在立方晶系衬底上(如 GaAs(001), Si(001)) 却很不一致, 通常是两种晶系结构的混合, 它们各自所占百分比受生长条件等因素控制^[8]. 本文报道不同晶系衬底 Al₂O₃, GaAs 和 Si 上 MOCVD 外延生长的 GaN 的喇曼谱, 结果发现不同衬底上外延生长的 GaN 的喇曼谱并不完全一样, 看到了不同生长工艺的 GaN/GaAs 喇曼谱的差异, 而且我们在同一样品的喇曼谱上观察到了源于两种结构相的声子模, 在一些 GaN/GaAs 样品的喇曼谱中还观察到了几个可能与生长界面和工艺条件有关

本文 1994 年 11 月 27 日收到, 最后修改稿 1995 年 5 月 19 日收到

的新的模式。

1 实验

GaN 薄膜是用 AP/LP MOCVD 系统生长的,所用的镓源为 TMGa,氮源采用了一种裂解温度较低的苯肼,使得在 GaAs 衬底上低温外延生长 GaN 成为可能.有关该源的详细性质及用于外延生长 GaN 的反应特性和生长界面特性已另行报道^[1].生长温度为 650~900°C,反应室压力 $0.3 \times 10^{-13} \sim 101.3$ Pa,所用的衬底为 GaAs(001) 偏 [110] $2 \sim 5^\circ$, Si(111) 和 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$.生长前分别经过 $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 5 : 1 : 1$ 、HF 和 $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 3 : 1$ 腐蚀抛光,再经 H_2 气氛高温处理.外延生长是直接进行的,没有生长任何过渡层.外延层厚度为几十到几百 nm.经电子探针和俄歇谱证实,生长的 GaN 薄膜中只有 Ga 和 N,且接近化学计量比 1:1.喇曼散射测试系统的光源为 Ar^+ 激光器 514.5nm 谱线,功率约 200mW.聚焦后垂直样品表面入散,收集背散光,经法国 Dilor 公司的 XY 光谱仪,通过计算机采集并输出谱型结果.测试都在室温下进行,测试精度为 $\pm 1\text{cm}^{-1}$.测得的 GaN/GaAs, GaN/Si 和 GaN/ Al_2O_3 的典型喇曼散射谱分别为图 1、2、3 所示.

2 结果和讨论

在入射光平行于 C 轴的背散射下,根据喇曼散射的选择定则,只允许 $\text{A}_1(\text{LO})$ 模和 E_2 模出现^[2].在背散射几何配置下的有关 GaN 的声子频移到列于表 1.

表 1 背散射下 α -GaN 声子频移的比较
Table 1 Comparison of phonon frequency shift of α -GaN in the backscattering configuration

参考文献	α -GaN 声子频移(cm^{-1})						衬底
	$\text{A}_1(\text{TO})$	$\text{A}_1(\text{LO})$	$\text{E}_1(\text{TO})$	$\text{E}_1(\text{LO})$	$\text{E}_2(\text{高})$	$\text{E}_2(\text{低})$	
[5]	531		560		144	568	$\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$
[4]	534	736	563	745		572	$\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$
本工作图 1.2#	528.3			740.1			GaAs(001)
本工作图 1.3#	522.7						GaAs(001)
本工作图 1.4#	538	737.3					GaAs(001)
本工作图 2				740		569.5	Si(111)
本工作图 3		727.9				569.3	$\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$

在图 1 中,谱线 1# 是 GaAs 衬底的喇曼谱,其余均为 GaN/GaAs 的喇曼谱.其中,谱线 2# 是生长前衬底表面被氮化的样品;谱线 3# 是生长前衬底表面未被氮化的样品,外延层较薄 ($< 80\text{nm}$);谱线 4# 是生长前衬底表面未被氮化的样品,但外延层较厚 ($> 100\text{nm}$).由于样品较薄,在谱线 2#、3# 中均出现了明显的 GaAs 衬底的 TO 模 (268.1cm^{-1}) 和 LO 模

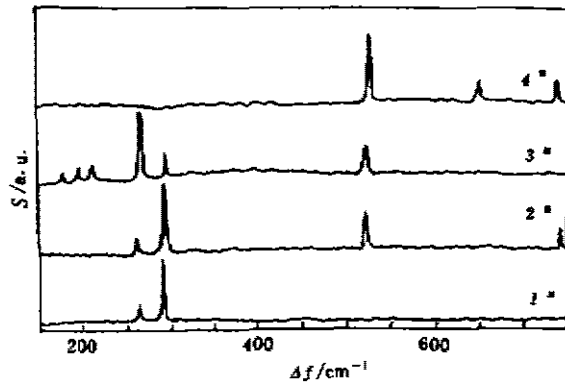


图1 GaN/GaAs 喇曼散射谱(1[#]是GaAs 衬底的喇曼谱,2[#],3[#],4[#]是GaN的喇曼谱)

Fig.1 Raman scattering spectra of GaN/GaAs

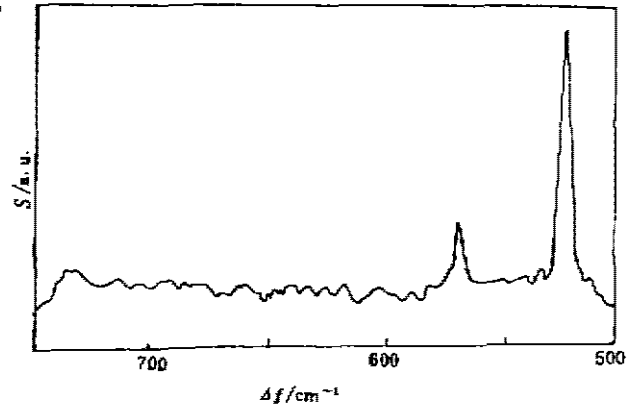


图2 GaN/Si(111)的喇曼散射谱

Fig.2 Raman scattering spectra of GaN/Si(111).

(292cm^{-1}). TO 模的出现可能是由于衬底取向的偏角引起. 图 1 给出的 3 类 GaN/GaAs 的喇曼谱中, 均出现了 α -GaN 的 Al(TO) 模 (528.3 , 522.7 和 538cm^{-1}), 它本是禁戒模式, 出现原因尚不清楚, 有可能是因为 GaN/GaAs 存在的较大的晶格失配(失配度为 8.3%) 引起的形变应力导致了喇曼谱活性的改变及喇曼峰的移动, 而不同样品的 Al(TO) 模的移动还可能与界面、外延层厚度和不同的表面氮化处理有关, 只有较厚的 4[#] 样品才出现了 Al(LO) 模式 (737.3cm^{-1}), 这是因为外延层厚度增加, 使晶体的完整性变好的缘故. 不是所有的 GaN/GaAs 中均出现 Al(LO) 模, 这进一步说明喇曼散射可能与样品的完整性、厚度和工艺条件有关.

在谱线 2[#] 中, 可看到一个较强的散射峰 740.1cm^{-1} , 与 Humphreys^[6] 报道的 β -GaN 声子模一致, 它可能来源于 β -GaN 成分. 该样品的进一步 X 射线衍射(如图 4) 正好说明了在该类样品中 α -GaN 和 β -GaN 是共存的. 这是由于 GaAs 衬底表面被氮化后, 使得 β -GaN 能够形成的缘故. 可以预言, 随着 GaAs 衬底表面被氮化时间的延长, 来源于 β -GaN 成分的散射峰 (740.1cm^{-1}) 将得到加强. 但 α -GaN 的 E1(LO) 模也接近这个频率, 尽管在该几何配置下是禁戒的, 正象图 2 也可能很弱地出现, 因此, 它很可能是 β -GaN 声子模和 α -GaN 的 E1(LO) 模的混合散射峰. 在谱线 3[#] 中, 在低频方向还有 3 个散射峰, 它们是 175.3 , 186.4 和 221.6cm^{-1} . 尽管不是所有的 GaN/GaAs 样品的喇曼谱中均出现, 但在我们的测试样品中多次发现. 而且, 在这 3 个散射峰出现的同时, 来源于 GaAs 衬底声子模的 LO 模式反而比 TO 模式的散射峰弱. 这很可能是界面失配应力引起 TO 模的激活和加强. 这几个峰的属性还不清楚, 从样品本身来看, 它们很薄, 晶体的完整性很差, 而且与工艺条件有一定的关系. 我们认为这几个散射峰可能与生长界面和生长条件有关. 而对 GaN/GaAs 系统来说, 界面和工艺条件的影响是很复杂的, 这不仅仅是由较大的晶格失配引起的, 而且还存在工艺条件(如表面氮化等)对材料结构相转化的影响.

在图 2 中, 出现了很强的 E2(高) 模 (569.5cm^{-1}), 还观察到一个很弱的禁戒模式 E1(LO) 模 (740cm^{-1}). 这是因为入射光不是恰好垂直于样品表面所致^[4]. 它不可能来源于 β -

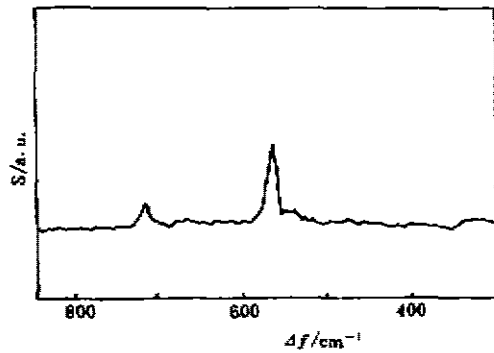


图3 GaN/Al₂O₃(0001)的喇曼散射谱
Fig. 3 Raman scattering spectra
of GaN/Al₂O₃(0001)

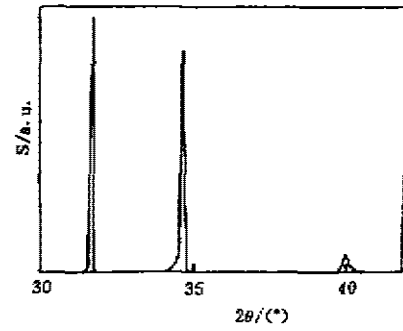


图4 GaN/GaAs(001)的X射线衍射谱($2\theta = 31.6^\circ$; 衬底 GaAs(002), $2\theta = 34.6^\circ$; 外延层 α -GaN(0002), $2\theta = 40.1^\circ$; 外延层 β -GaN(002))
Fig. 4 X-ray diffraction spectra of GaN/GaAs

GaN, 因为 Si(111) 上至今还没有出现 β -GaN 的报道, 且一般认为 Si(111) 上不可能得到 β -GaN. 在我们进一步的 X 射线衍射实验中, 也没有发现 β -GaN 成分. 图 2 来源于 Si 衬底的声音模 (520.3cm^{-1}), 是由于样品较薄的缘故.

图 3 中所示的 GaN/Al₂O₃ 喇曼谱中, 只出现了 569.3 和 729.9cm^{-1} 两个散射峰, 且它们与报道的 E2(高)^[2,6] 和 A1(LO) 模^[4] 的数值一致, 因此它们分别被认定为 E2(高) 模和 A1(LO) 模.

3 结论

我们对 GaAs(001), Al₂O₃(0001) 和 Si(111) 等不同衬底上外延的 GaN 薄膜进行了喇曼散射的测试分析, 在 GaN/GaAs 中观测到了 α -GaN 的 E1(LO) 模、A1(LO) 模和 A1(TO) 模. 在 GaN/Si 中观测到了 α -GaN 的 E1(LO) 模和 E2 模, 在 GaN/Al₂O₃ 中观察到了 α -GaN 的 A1(LO) 模和 E2 模. 在含有少量 β -GaN 的 GaN 薄膜喇曼谱中, 观察到了来源于 β -GaN 成分的声音模 (740cm^{-1}). 分析了不同工艺的 GaN/GaAs 样品喇曼谱的差异, 发现 GaN 的喇曼谱与外延层的完整性、界面、晶相及工艺条件有关. 并报道了几个典型的喇曼谱. 这也说明喇曼谱是可以用来检测 GaN 结构特性的一种有用的手段. 此外, 还观察到了几个可能与界面和生长条件有关的散射峰, 其属性还有待进一步研究.

参考文献

- 1 Nakamura S, Senoh M, Mukai T. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **64**:1687
- 2 Manchen D D, Barker A S, Dean P J, et al. *Solid State Commun.*, 1970, **8**:1227
- 3 Cingolani A, Ferrara M, Lugara M, et al. *Solid State Commun.*, 1986, **58**:823
- 4 Kozawa T, Kachi T, Kano H, et al. *J. Appl. Phys.*, 1994, **75**:1098
- 5 Perlin P, Grzegory I, Polian A. *Phys. Rev.*, 1992, **B45**:83
- 6 Humphreys T P. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1990, **162**:531
- 7 Strite S. *J. Vac. Soc. Technol.*, 1991, **B9**:1924

- 8 Fujieda S, Matsumoto Y. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1991, **30**:L1665
9 Zhang G Y, Tong Y Z, Xu Z L, et al. *In: Proc. 7th international conference on MOCVD*, Tokohawa, Japan, 1993:310

RAMAN SCATTERING SPECTRA OF GaN GROWN BY MOCVD

Tong Yuzhen Zhang Guoyi Xu Ziliang Dang Xiaozhong
Wang Jingjing Jing Sixuan Wang Shumin Liu Hongdu

*(Department of Physics and Microscopic Physics Laboratory,
Peking University, Beijing 100871, China)*

Abstract Raman spectra in the backscattering geometry configurations of GaN grown by MOCVD with phenylhydrazine as nitrogen source on the substrate of GaAs (001), Al₂O₃ (0001) and Si(111) were measured and compared. A1(L0), A1(T0), E1(L0), E1(T0) and E2 modes of α -GaN were observed. In combination of X-ray diffraction spectra, the difference of Raman scattering spectra of GaN with different structure phases due to varying growth process was analyzed. In the GaN sample with a small amount of β -GaN phase, the phonon mode of frequency 740cm⁻¹, which may come from β -GaN, was also observed. There appeared three new scattering peaks in the Raman spectra of some GaN/GaAs samples. However, the reason is not clear and a possible explanation was given.

Key words GaN, Raman scattering, MOCVD, GaAs.