

文章编号:1001-9014(2005)03-0193-05

MOCVD 生长 AlGaInN 外延层的光学性质研究

江德生, 刘建平, 杨 辉

(中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

摘要:对 AlInGaN 四元合金进行了微区发光和拉曼散射研究. 根据 V-形缺陷周围扫描电镜图像和阴极荧光光谱的分析, 确定 AlInGaN 外延层中 V-形缺陷的形成与铟的分凝之间的关系. 同时, 用波长为 325 纳米的短波长激光研究了 AlInGaN 外延薄层的拉曼散射, 测量了合金铝组分改变引起的 $A_1(LO)$ 声子的频率移动, 观测到了出射共振引起的 LO 声子拉曼散射谱的共振加强, 此共振过程的机制是一种类级联的电子-多声子相互作用机制.

关键词:氮化物; 阴极荧光; 拉曼散射

中图分类号: O472+.3; O484.5 **文献标识码:** A

INVESTIGATIONS ON OPTICAL PROPERTIES OF AlGaInN EPILAYERS GROWN BY MOCVD

JIANG De-Sheng, LIU Jian-Ping, YANG Hui

(Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

Abstract: Microscopic luminescence and Raman scattering study was carried on AlInGaN quaternary alloy. Based on the analyses of SEM image and cathodoluminescence spectra measured around V-defects, the correlation between V-defect formation and indium segregation was clarified. Raman scattering of thin AlInGaN epilayers was investigated by using the short wavelength excitation of 325nm laser line. The frequency shift of $A_1(LO)$ phonon induced by the change of Al composition in alloy was observed. The Raman scattering of LO phonons was found to be resonantly enhanced with outgoing resonance, and it is attributed to the cascade-like electron-multiphonon interaction mechanism.

Key words: nitrides; cathodoluminescence; raman scattering

引言

近年来, 半导体 III 族氮化物 GaN, AlN, InN 以及由它们所组成的 3 元、4 元化合物固溶体材料的研究进展很大. GaN 器件的研究, 特别是兰绿光和紫外光波段的发光二极管, 激光器和紫外光探测器的研究带动了各种 III 族氮化物及其它合金材料研究的发展. 作为四元合金材料, AlInGaN 4 元合金的晶格常数和带隙可以独立改变, 能更好地适应器件制作的需要. 在采用 AlInGaN 作为紫外波段发光器件量子阱的阱层时, 人们发现 AlInGaN 4 元合金的发光效率一般比 AlGaIn 高, 并认为是 In 的掺入增强了局域激子发光所致^[1]. 用 AlInGaN 作垒层生长 InGaN/AlInGaN 量子阱时, 波长的调节范围也更大. AlInGaN 的研究对研制高性能发光二极管并扩展其

波长范围具有重要意义, 对 AlInGaN 四元材料和器件的制备及光学性质的研究受到了越来越多的重视. 我们主要研究了 AlInGaN 外延层中表面 V 形缺陷的微区光学性质, 证明 V 形缺陷的形成与局部 In 的富集有关; 并对 AlInGaN 外延层中声子拉曼散射进行了测量研究, 用 He-Cd 激光器波长为 325 纳米的光束激发, 测量了出射共振过程引起的多声子共振拉曼散射峰, 并对其进行了指派和分析.

1 MOCVD 制备 AlInGaN 外延层样品

我们所研究的 AlInGaN 薄膜是采用金属有机化合物气相沉积(MOCVD)方法生长的. 先在蓝宝石衬底上生长约 25 纳米厚的低温 GaN, 然后将温度升到 1050℃, 外延约 2.5 微米厚的高温 GaN, 最后在 850℃ 生长了厚度为 250 纳米厚的 InAlGaIn 四元

收稿日期: 2004-11-31, 修回日期: 2005-01-27

基金项目: 国家自然科学基金会的资助(60276003).

作者简介: 江德生(1940-), 男, 江苏无锡人, 中国科学院半导体研究所超晶格微结构国家重点实验室研究员. 主要从事半导体材料物理、低维结构和固体光谱研究工作. dsjiang@red.semi.ac.cn

Received date: 2004-11-31, revised date: 2005-01-27

合金薄膜^[2]. 三甲基钢, 三甲基铝, 三甲基镓以及氮气分别用作 In, Al, Ga, N 的源, 用氢气作为载气. 外延生长时, 用表面光学反射强度的实时测量监控外延生长过程, 获得关于外延层表面粗糙度, 生长速率和厚度等的信息. 用 x 射线双晶衍射, 卢瑟福背散射及光致发光等方法测量外延层组分, 缺陷状况, 应变弛豫等, 并对生长条件进行优化.

2 AlInGaN 四元合金的微区发光和 V 形缺陷

研究表明: 在高温 GaN 层上生长 InGaN 或者 InGaN/GaN 量子阱时常观察到 V 形缺陷^[3], 该缺陷由 6 个(10 - 11)晶面组成, 类似于倒置的六棱锥. 图 1 是厚度为 250 纳米的 AlInGaN 外延层 V 形缺陷的扫描电镜图像, 呈正六角形, 可以确认 V 形缺陷的形貌是开口的倒六角锥. 通常在 InAlGaN 外延层表面能发现存在相当多的 V 形缺陷, 并且在层厚相同的不同样品中 V 形缺陷在表面露头的尺寸并不一样. 因此, 可以推断: 在这些样品中的 V 形缺陷的棱锥下顶点位于外延层的不同深度处. V 形缺陷是在外延 AlInGaN 的过程中形成的, 而不是在 GaN 层中起始形成的, 也不都是在 AlInGaN 与 GaN 的界面上起始形成的^[2].

从 AlInGaN/GaN 外延层截面的(1012)透射电镜图像(未于此处画出)可以见到, 每一个 V 形缺陷与一个起源于 GaN 层的位错相连. 我们从钢组

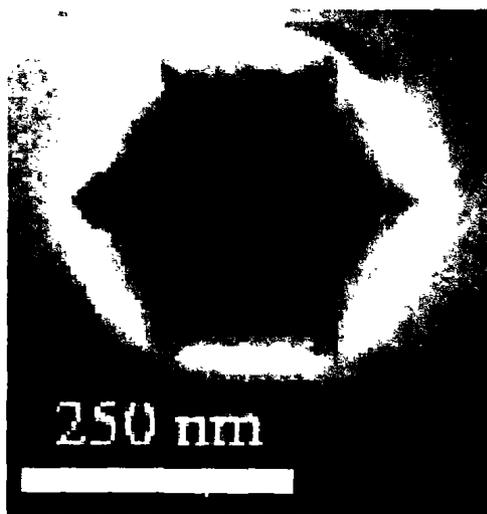


图 1 AlInGaN 中 V 形缺陷的扫描电镜图像, 在样品表面呈正六角形

Fig. 1 The image of a V-defect in AlInGaN obtained by scanning electronic microscopy (SEM), showing a hexagon pattern on sample surface

分不同的 AlInGaN 的透射电镜观测结果发现, V 形缺陷平均尺寸随合金中 In 组分增加而增大.

为了研究 V 形缺陷的性质和形成原因, 我们做了低温下阴极荧光 (CL) 测量, 实验在装有 Oxford mono-CL2 扫描电镜系统中进行. 选用的电子束能量一般为 5 keV. 样品温度采用液氮冷却系统降温, 低温实验在 11K 进行, CL 光谱用光栅单色仪和 CCD 阵列来分光 and 探测. 首先, 用散焦电子束来获得 AlInGaN 外延层的 CL 谱, 其反映的是 AlInGaN 外延层的宏观光学特性. 图 2(a) 是一个 Al 和 In 组分均为 0.07 的 AlInGaN 外延层样品的 CL 谱, CL 的发光峰位为 379.5nm. 从样品在固定发光波长下测量的单色 CL 形貌图像可以看到样品发光强度的平面分布图. 我们分别测量了探测波长固定为 379.5 纳米和 384 纳米 (即宏观 CL 谱峰的长波长侧) 时样品表面的 CL 强度分布的形貌图像, 发现两个图像是不同的. 图像中的暗点中心都对应于 V 形缺陷顶点. 在用 384 纳米记录的 CL 形貌图像中, 在 V 形缺陷中心暗点的周围有亮环. 我们认为, 形貌图像中 CL 衬度的产生主要与合金中 In 组分的波动导致的 CL 峰值波长移动有关.

为了进一步理解 V 形缺陷对 CL 发光的影响, 我们采用聚焦电子束沿着 V 形缺陷做了线扫描测量, 获得了一系列的微区 CL 光谱. 考虑到电子散射和激发载流子的扩散长度, CL 的空间分辨力估计为 200 nm. 图 2(b) 是线扫描穿过一个 V 形缺陷所做的 20 个点的 CL 谱, 总共跨越的距离为 1.1 μm , 其中各点之间的步长不变. 发现当电子束远离 V 形缺陷时测得的 CL 谱 (图 2(b) 中最上方的第一条曲线) 中, 发光峰位在 382.0 nm 处. 当测量点靠近 V 形缺陷的顶点时, CL 峰红移. 在 V 形缺陷的顶点, CL 峰值波长最长, 为 386.4 nm, 与初始点的 CL 峰位相比, 总红移为 4.4 nm. 与宏观 CL 谱相比, 则峰值总红移为 6.9 nm. 这一结果表明, V 形缺陷与周围区域的 CL 衬度确实可以认为主要是由 CL 峰值波长的移动导致的. 这种波长移动应与 AlInGaN 中 V 形缺陷附近局部带隙变化有关, 而带隙变窄的主要原因可能是在 V 形缺陷附近 In 组分增加. 在 In-GaN 合金中, 已有报道 In 原子倾向在 V 形缺陷附近偏析^[4], 同样的原因, 在 AlInGaN 中 In 偏析也应该会发生. 另一方面, 虽然形成 V 形缺陷会导致应变的部分弹性弛豫, 导致 CL 峰位红移, 但是, 在我们研究的 AlInGaN 样品中, In 含量是比较低的 (不超过 7%), 且 Al 的掺入会部分抵消 AlInGaN 层和

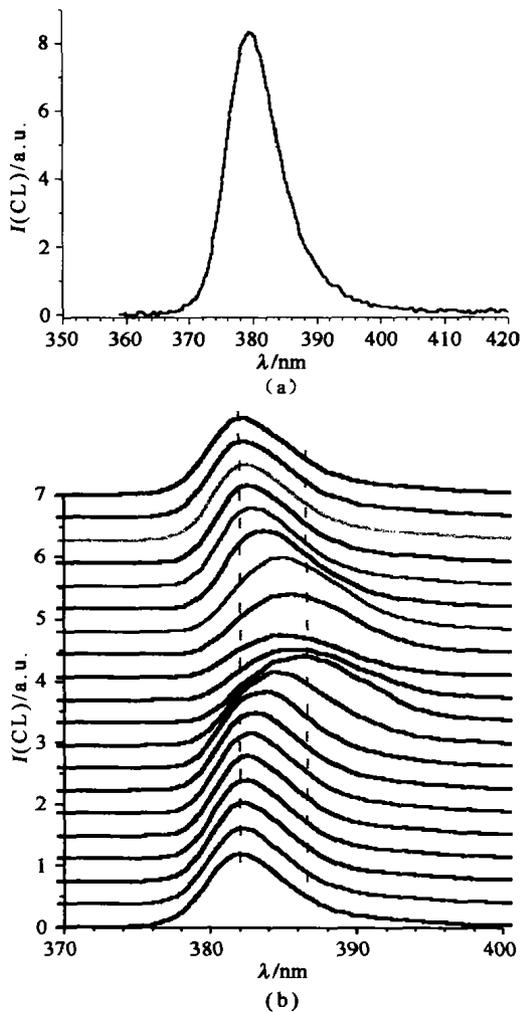


图2 (a) 一个 $\text{Al}_{0.07}\text{In}_{0.07}\text{Ga}_{0.86}\text{N}$ 外延层样品用散焦电子束激发所得低温阴极荧光 (CL) 光谱. (b) 同一样品用聚焦电子束穿过 V 形缺陷中心点进行线扫描时, 在 1.1 微米距离上连续测得的 20 个低温阴极荧光光谱. 图中虚线分别示出了扫描起始点和 V 形缺陷中心点处 CL 峰值的波长位置

Fig. 2 (a) Low temperature cathodoluminescence (CL) spectrum of an $\text{Al}_{0.07}\text{In}_{0.07}\text{Ga}_{0.86}\text{N}$ epilayer sample excited by the de-focused electron beam excitation
(b) 20 CL spectra continuously obtained by a linear scan of the focused electron beam on equally-distanced spots along a 1.1 micron-long line which passes through the V-defect center. Two dashed lines mark the wavelengths of CL peaks detected at starting point and at the center of V-defect, respectively

GaN 层的晶格失配, 因此, AlInGaN 层的应变和导致的带隙变窄应该相对较小. 仔细研究图 2(b) 可以看到, 在 V 形缺陷的中心 CL 强度绝对值低, 而在 V 形缺陷的侧壁 CL 强度高很多, 甚至比基体材料还高. 我们认为, V 形缺陷周围区域 CL 强度的增加可由吸杂效应解释, 即与在位错附近形成的所谓“洁净区”有关. 此外, 线扫描过程中, 在 V 形缺陷的亮

环区域, CL 峰半高宽开始增加. 在 V 形缺陷顶点时, 半高宽最大. 众所周知, 在 InGaN 中 In 组分增加时, 由于 In 分布组分波动一般更大, 发光峰半高宽要增加. 因此, 靠近 V 形缺陷时 CL 半高宽增加应是由于在 V 形缺陷区域 In 组分增加导致的. 事实上, 在 V 形缺陷附近进行扫描测量时, 测到的 CL 峰位的移动和半高宽随位置的变化趋势是一样的, 这进一步支持了 CL 峰位移动和半高宽的变化都与 In 偏析有关的分析.

综合 V 形缺陷的结构和光学特性, 并结合已有的关于 InGaN 中 V 形缺陷形成机制的讨论, 我们可以理解 AlInGaN 外延层中 V 形缺陷的形成机理: 在 Al 组分保持不变时, AlInGaN 中 V 形缺陷的成核强烈取决于样品中 In 组分的分凝. 由于 InN 和 GaN 的晶格参数差异大, In 偏析导致 In 组分分布不均匀, 会在周围产生晶格畸变和部分应变弛豫^[5], 导致了 V 形缺陷在位错处的形成. V 形缺陷是在达到一个临界条件后形成的, 这个临界条件取决于 In 组分和其他的生长参数. 当样品中 In 组分更高时, V 形缺陷在生长的更早阶段成核. 这是 V 形缺陷在 AlInGaN 层内部成核, 并且在不同样品中平均几何尺寸随 In 含量增加而增加的原因.

3 AlInGaN 的声子拉曼散射

我们研究了 AlInGaN 的拉曼光谱, 测量主要是在室温下用显微拉曼光谱仪在背散射组态下进行的. 关于 GaN 中的声子拉曼散射及其选择规则已有很多报道. 六方 GaN 属于纤维锌矿结构, 当光的入射沿 C 轴—(Z 轴) 方向进行背散射测量时, 其偏振谱中出现的拉曼峰是 E_2 (低), E_2 (高), A_1 (LO) 3 个模式, 在退偏振谱中出现的拉曼峰是 E_2 (低) 和 E_2 (高) 两个模式; AlInGaN 的拉曼散射选择规则与 GaN 基本是一致的, 但在实验测量时存在具体困难, 原因是 AlInGaN 外延层一般厚度很薄, 拉曼信号较弱, 其下方又生长了较厚的 GaN 缓冲层, 拉曼峰位置相近时, 就很难把来自 GaN 的强拉曼散射信号分辨开来. 事实上, AlInGaN 层太薄时, 在非共振条件下, 不管是光沿 C 轴还是垂直于 C 轴方向入射, 测到的拉曼光谱中主要的信号都来自 GaN 层, 几乎看不到来自 AlInGaN 层的信号.

考虑到波长短的紫外光在氮化物中吸收系数较大, 透入深度浅, 应更适合于样品表面薄层材料的拉曼散射研究^[6], 我们用 He-Cd 激光器的 325nm 谱线作为激发光源对 GaN 和一系列样品进行了拉曼散

射测量. 加上共焦型显微拉曼谱仪有较好的纵向空

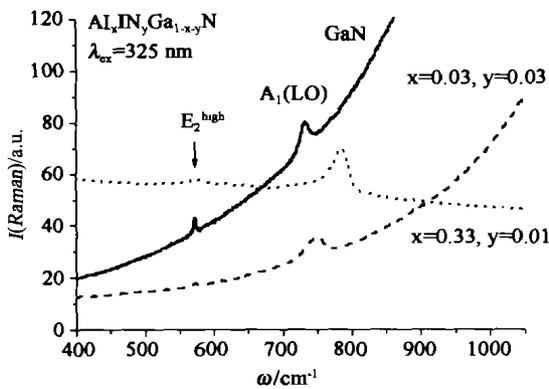


图3 三个外延层样品(GaN 实线, $\text{Al}_{0.03}\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.94}\text{N}$, 虚线, $\text{Al}_{0.33}\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.66}\text{N}$ 点线)的室温显微拉曼光谱, 激发波长为 325 纳米

Fig. 3 Room temperature spectra of micro-Raman scattering for 3 different samples: GaN (solid line), $\text{Al}_{0.03}\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.94}\text{N}$ (dashed line), and $\text{Al}_{0.33}\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.66}\text{N}$ (dotted line)

间分辨率, 我们得到了主要来自于表面 AlInGaN 薄层的拉曼信号. 测量时入射光沿 C 轴方向. 图 3 示出了 GaN 和两个 Al, In 含量不同的 $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ 样品测量的拉曼光谱.

我们发现, 这些样品在 573cm^{-1} 处都有一个声子拉曼散射峰, 其频率基本不随样品组分而变, 可指派为 E_2 (高) 声子引起的. 图 3 中 3 个样品在 733, 752, 781cm^{-1} 处还各有一个拉曼峰, 其频率随铝组分增大而增大, 变化较大, 被指派为 A_1 (LO) 声子引起的拉曼峰. 这一结果表明, AlInGaN 与 AlGaIn 合金的拉曼散射情况很相像, 即合金中 E_2 (高) 声子具有双模行为, 因而随组分变化很小; 但 A_1 (LO) 声子则具有单模行为, 因此频率随合金组分变化很大, 比较容易与 GaN 的 A_1 (LO) 声子区分开来. 另外, 看来 AlInGaN 合金中的类 InN 声子的拉曼散射强度很弱, 即使 In 含量较高的样品也几乎测不到类 InN 声子的拉曼峰.

在拉曼光谱测量中还有又一个有趣的现象, 就是在用 325 纳米波长的光进行激发时, 可以观测到共振加强的效应. 采用 325 纳米波长测量, 激发光子能量可能接近合金带隙, 使拉曼散射得到共振加强. 图 4 为一个 $\text{Al}_{0.13}\text{In}_{0.04}\text{Ga}_{0.83}\text{N}$ 外延层样品的拉曼谱, 其室温下光致发光峰位于 3.49eV 处, 计入发光峰与吸收峰之间的 Stokes 移动的影响, 实际禁带宽度 E_g 应略高些, 离激发光子能量 ($h\omega_{ex} = 3.815\text{eV}$) 有约 300 毫电子伏的间距. 此 AlInGaN 样品中 A_1 (LO) 声子能量 $h\omega_{\Omega}$ 为 96.8 毫电子伏, 考虑出

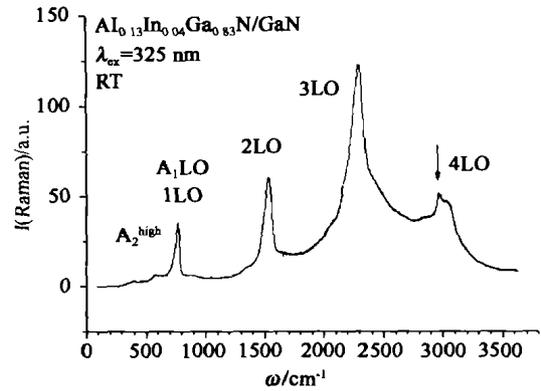


图4 一个 $\text{Al}_{0.13}\text{In}_{0.04}\text{Ga}_{0.83}\text{N}$ 外延层样品的室温共振拉曼散射谱. 激发波长为 325 纳米. 图中用箭头示出的小锐峰是 GaN 缓冲层引起的

Fig. 4 Room temperature spectrum of resonant Raman scattering for a $\text{Al}_{0.13}\text{In}_{0.04}\text{Ga}_{0.83}\text{N}$ epilayer sample, excited by the laser line of 325nm. The arrow in figure shows a small sharp peak coming from GaN buffer layer.

射共振能量守恒条件 $h\omega_{ex} - nh\omega_{\Omega} = E_g$. 拉曼光谱中出现出射拉曼共振引起的多声子共振加强是合理的, 并会在 $n=3$ 时共振加强效应最大, 这正是我们观测到的情况. 同时, E_2 (高) 声子则没有明显的共振加强效应. 我们还注意到, 在 $n=4$ 的多声子拉曼峰低能侧, 有一个拉曼位移为 2969cm^{-1} 的小锐峰 (图中用箭头示出), 强度比高频侧宽峰稍高, 其拉曼位移为 GaN (禁带宽度为 3.4eV) A_1 (LO) 声子能量的 4 倍, 因而应指派为来自于 GaN 缓冲层的 $4A_1$ (LO) 声子共振拉曼峰. 我们关于共振拉曼散射有几点讨论: 1. 在发生的共振散射机制中, Frohlich 相互作用是主要的机制, 因此 LO 声子散射得到最大的共振加强. III-V 族氮化物中 Ga-N 键和 Al-N 键具有很强的极性, 其离子性之强使得氮化物的行为类似于 II-VI 族化合物. 2. 所观测到的共振以出射共振为主. 3. 此共振散射的机制是迭代的 (类级联的) 电子与多声子相互作用机制^[7], 其中只有 Γ 点声子参与散射过程, 多声子拉曼散射谱主要是 Γ 点声子的倍频谱, 特点是具有较锐的峰形特征, 并且仅以出射共振方式得到加强. 这与通常在非共振拉曼散射时出现的高阶拉曼声子谱情况非常不同, 后者主要反映声子的态密度谱. 因而, 我们从共振拉曼峰测量到的频率位置, 可很好地判断出合金中 Γ 点声子的贡献.

我们对 AlInGaN 四元合金进行了高空间分辨的发光和拉曼散射研究. 根据 V-形缺陷的扫描电镜观测和阴极荧光光谱微区测量, 确定了外延层中 V-形缺陷的形成与铟的分凝有关. 同时, 我们用短

波 325 纳米激光束激发, 研究了 AlInGaN 薄层的拉曼散射谱, 测量了合金铝组分引起的 A_1 (LO) 声子的频率移动, 对出现的 LO 声子拉曼散射共振现象和多声子峰进行了分析, 认为此共振过程的机制是类级联的电子-多声子相互作用机制。

作者感谢德国柏林保尔-德鲁特固体电子学研究所 Dr. U. Jahn 和 Dr. M. Ramsteiner 的合作和有益讨论。

REFERENCES

- [1] Chen C H, Huang L Y, Chen Y F, *et al.* Mechanism of enhanced luminescence in $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ quaternary alloys [J], *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**: 1397—1399.
- [2] Liu J P, Wang Y T, Yang H, *et al.* Investigations on V-defects in quaternary AlInGaN epilayers [J], *Appl. Phys. Lett.* 2004, **84**: 5449—5451.
- [3] Chen Y, Takeuchi T, Amano H, *et al.* Pit formation in GaInN quantum wells [J]. *Appl. Phys. Lett.* 1998, **72**: 710—712.
- [4] Wu X H, Elsass C R, Abare A, *et al.* Structural origin of V-defects and correlation with localized excitonic centers in InGaN/GaN multiple quantum wells [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**: 692—694.
- [5] Srinivasan S, Geng L, Liu R, *et al.* Slip systems and misfit dislocations in InGaN epilayers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**: 5187—5189.
- [6] Li ZhiFeng, LU Wei. Raman Spectroscopy on LO phonon-plasmon coupled mode in GaN thin films [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (李志锋, 陆卫. 氮化镓薄膜中 LO 声子-等离质子激光耦合模拉曼光谱研究. *红外和毫米波学报*). 2003, **22**(1) 8—12.
- [7] Yoshikawa M, Wagner J, Obloh H, *et al.* Resonant Raman scattering from buried $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x \leq 0.17$) layers in (Al, Ga, In) N heterostructures [J], *J. Appl. Phys.* 2000, **87**: 2853—2855.
- [8] Mowbray D J, Cardona M, Ploog K. Multiphonon resonant Raman scattering in short-period GaAs/AlAs superlattices [J]. *Phys. Rev. B*, 1991, **43**: 11815—11824.