

离子注入 GaN 的拉曼散射研究*

张纪才[†] 戴 伦[‡] 秦国刚

(北京大学物理学院, 北京 100871)

应丽贞 赵新生

(北京大学分子动态与稳态结构国家重点实验室, 化学与分子工程学院物理化学研究所, 北京 100871)

(2001 年 7 月 3 日收到, 2001 年 8 月 28 日收到修改稿)

研究了离子注入前后 GaN 的拉曼散射光谱, 特别是其中几个在各种离子注入后都存在的拉曼散射峰, 如 298, 362 和 661 cm^{-1} 峰的性质. 峰值强度随注入元素原子量、注入剂量和退火温度的变化关系. 上述三个拉曼散射峰的强度都随注入元素原子量的增加而降低. 当注入剂量增大时, 362 和 661 cm^{-1} 峰值强度减少, 而 298 cm^{-1} 峰值强度却增大. 随退火温度的升高, 这三个拉曼散射峰的强度先增加后降低. 对所观察到的实验现象和这三个峰的起源进行了分析和讨论.

关键词: GaN, 离子注入, 拉曼散射, 局域振动

PACC: 6320P, 7830, 7865K

1 引 言

GaN 基器件在高亮度蓝、绿光发光二极管和蓝光激光二极管以及高温大功率微波器件等领域都有着重要和广泛的应用潜力与良好的市场前景. 制备器件所需的 GaN 材料, 必须经过掺杂来控制载流子浓度和导电类型. 掺杂一般采用在生长 GaN 外延材料时应用掺杂剂或对已长成的材料进行离子注入等方法. 离子注入的优点是掺杂范围和浓度都可以精确控制, 缺点是必然引进大量晶格缺陷, 需通过退火, 使晶格得到恢复. 研究证明, 对 GaN 材料, 即使是低剂量的离子注入, 经 1100 $^{\circ}\text{C}$ 高温退火, 仍然存在粗糙的网状延伸缺陷, 而当剂量较高时(如大于 $2 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$), 可导致 GaN 表面层非晶化, 使得 GaN 层的晶格恢复变得相当困难^[1, 2]. 拉曼散射光谱是一种快速、灵敏而非破坏性的研究手段, 已应用于研究各种材料中的晶格振动、杂质缺陷^[3-12]和因晶格失配而产生的应力效应^[13]等. 相对于其他的 III-V 族半导体材料, GaN 拉曼散射方面的研究工作较少^[14, 15]. 离子注入并退火后, 会在 GaN 中形成一些与杂质或缺陷有关的局域振动模. Limmer 等人^[16]将

Ar, Mg, P, C 和 Ga 等离子注入 GaN 中, 注入剂量在 $5 \times 10^{12} - 6 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ 范围内, 发现离子注入会在 GaN 中引起一些与注入离子种类无关的拉曼散射峰, 如 300, 360 和 670 cm^{-1} 峰等. 我们在 $3 \times 10^{15} - 1 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ 剂量范围内, 将 C, Mg, Al, Si, Ge 和 Sn 等离子注入 GaN 中, 研究了离子注入前后的拉曼散射光谱. 在离子注入后观察到频率与前述三个拉曼散射峰很接近的 298, 362 和 661 cm^{-1} 峰, 详细地研究了这三个拉曼散射峰强度随注入元素原子量、注入剂量和退火温度的变化关系, 并进行了分析讨论.

2 实验方法与结果

GaN 外延是以(0001)蓝宝石为衬底, 用有机金属化学气相淀积(MOCVD)法进行的. 外延膜厚度约为 2—3 μm . 原生 GaN 在室温下的电子浓度和迁移率分别为 $4 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 和 $360 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. 将一块 GaN 外延片分割为多份, 在室温下分别进行如下条件的离子注入和退火. 离子注入的能量均为 50keV, 束流均为 0.5mA, 以 $3 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ 剂量注入 C, Si, Ge, Sn, Mg 和 Al 离子, 退火温度为 500, 800 和 1100 $^{\circ}\text{C}$, 为了研究拉曼散射光谱对退火温度和注入剂量的依赖关

* 国家自然科学基金(批准号 60076003)资助的课题.

[†] 山东曲阜师范大学物理系.

[‡] 北京大学人工微结构与介观物理国家重点实验室.

系,对剂量为 $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 的 Si, Ge 和 Sn 的离子注入加做了 350, 650 和 950℃ 的退火;另外,对这三种离子还做了 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 剂量的注入,退火温度为 350, 500, 650, 800, 950 和 1100℃;对 C 离子注入加做了 1×10^{16} 和 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 剂量的注入,退火温度为 800℃.

拉曼测试是室温下在显微拉曼 Renishaw System1000 上进行的,分辨率为 1 cm^{-1} . 其 Ar^+ 激光器的发光源的波长为 514.5nm. 激光束沿 GaN 外延层的 c 轴传播,采用 $\chi - \bar{\chi}$ 几何配置进行测量. 聚焦后样品表面激光束斑点的直径约为 $1 \mu\text{m}$.

图 1(a)(b)和(c)分别示出 GaN 外延材料在离子注入前、注入 C, Mg, Al, Si, Ge 和 Sn 离子(剂量为 $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$)并经 800℃ 30min 退火处理后及蓝宝石的拉曼散射光谱. 由图 1(a)可以看到,离子注入前 GaN 材料的几个强拉曼散射峰,例如 144, 419, 569 和 737 cm^{-1} 峰及一些较弱的拉曼散射峰,例如 317, 380, 432, 449, 1281, 1387, 1467 和 1620 cm^{-1} 峰. 由图 1(b)可以看到,离子注入后,除了原有诸拉曼散射峰之外,还出现 298, 362 和 661 cm^{-1} 等新峰. 在所有离子注入样品中都出现了这三个拉曼散射峰,说明这三个峰与注入离子种类无关. 由图 1(c)可以看到,在 100— 800 cm^{-1} 频率范围内,蓝宝石的拉曼散射光谱除有 419, 578 和 752 cm^{-1} 几个强拉曼散射峰外,还有 380, 432 和 449 cm^{-1} 三个较弱的峰.

图 2 示出退火温度为 500 和 800℃ 时剂量为 $3 \times$

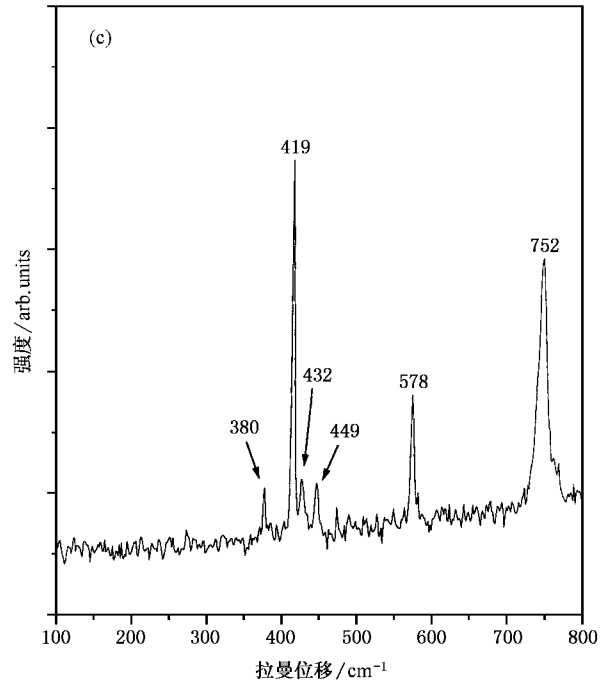
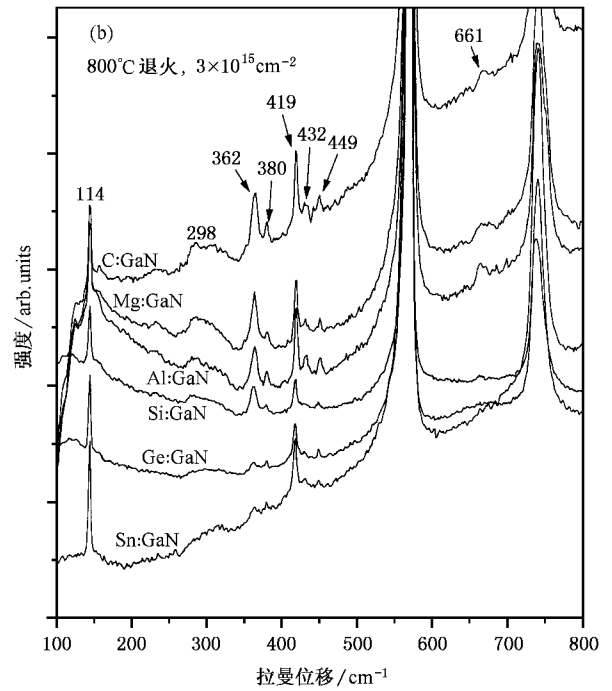
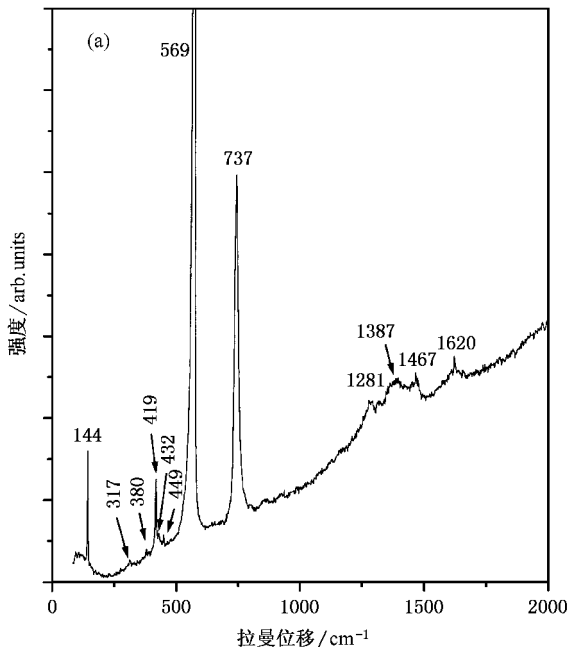


图 1 GaN 在离子注入前 (a) 离子注入并经 800℃ 30min 退火后 (b) 及蓝宝石 (c) 的拉曼散射光谱 (b) 中自上至下依次为 C, Mg, Al, Si, Ge 和 Sn 离子注入的拉曼散射光谱,注入剂量均为 $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$

10^{15} cm^{-2} 条件下各种离子注入样品的 362 cm^{-1} 峰的强度随注入元素原子量的变化关系. 随注入元素原子量的增加, 362 cm^{-1} 峰强度单调下降. 虽然 298 和

661cm⁻¹ 峰的噪声较大,但可以看到在总体趋势上也有类似的规律.

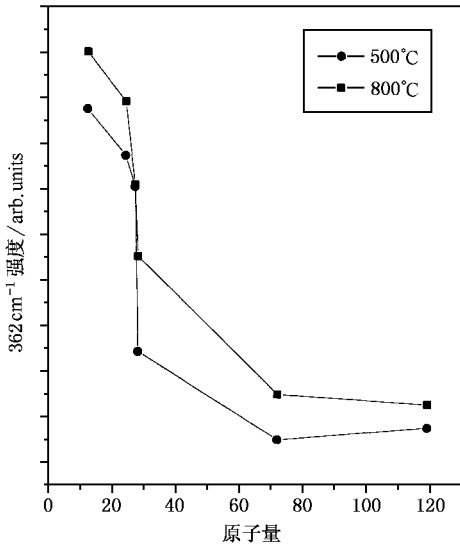


图2 注入剂量为 $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 、退火温度为 500 和 800℃ 的 C, Mg, Al, Si, Ge 和 Sn 离子注入后 GaN 中的 362 cm^{-1} 拉曼散射峰强度随注入元素原子量的变化曲线

图 3 示出三种剂量注 C 离子的和原生的 GaN 样品在经过 800℃ 退火后的拉曼散射光谱. 原生 GaN 样品 800℃ 退火后并无 298, 362 和 661 cm^{-1} 峰, 说明这三个拉曼散射峰不是由退火引起的. 由图 3 可见,

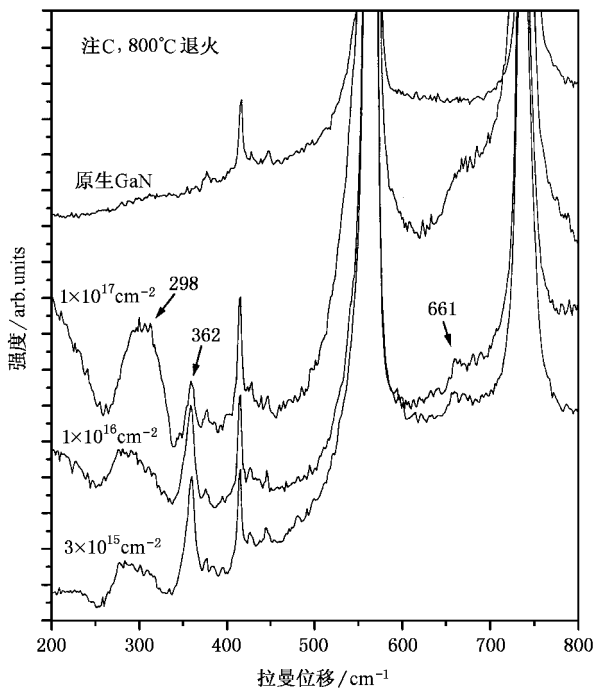


图 3 注入 C 离子剂量为 3×10^{15} , 1×10^{16} 和 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 的和原生 GaN 样品在经过 800℃ 退火后的拉曼散射光谱

当注 C 离子剂量增大时 362 和 661 cm^{-1} 两峰的强度都变小. 但 298 cm^{-1} 峰却随 C 离子注入剂量的增加而增强, 并且向高频方向稍有移动.

图 4 (a) 示出原生的 GaN 样品和注入剂量为 $3 \times$

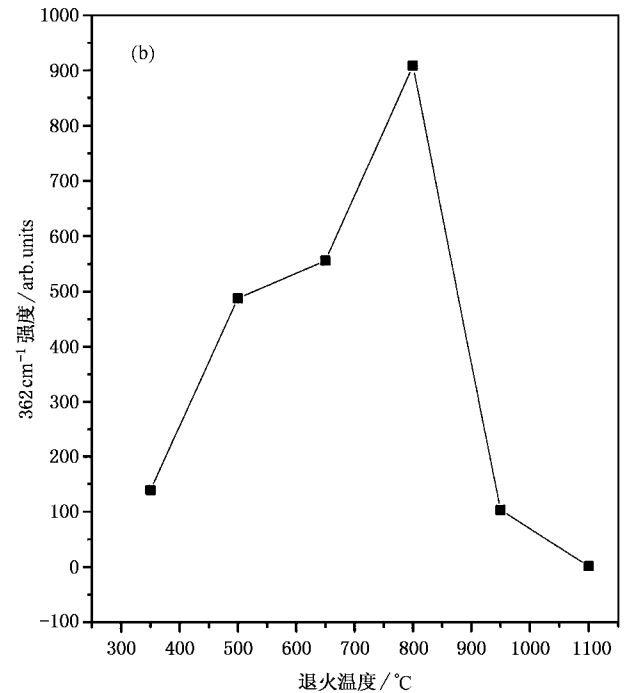
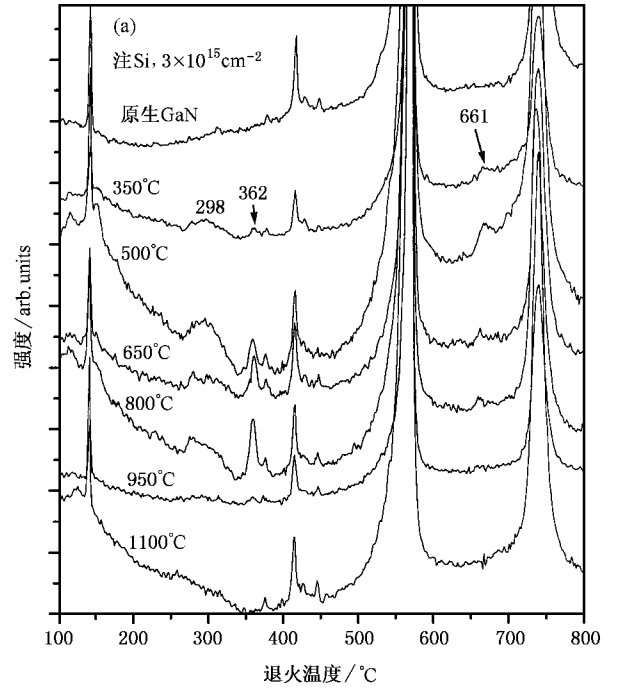


图 4 注 Si 离子剂量为 $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 的 GaN 样品经不同温度退火后和原生 GaN 样品的拉曼散射光谱 (a) (a) 中注入 Si 离子 GaN 样品拉曼散射光谱中 362 cm^{-1} 拉曼散射峰的强度随退火温度的变化关系 (b)

10^{15} cm^{-2} 的 Si 离子注入的 GaN 样品在不同退火温度下的拉曼散射光谱. 图 4(b) 示出(a)中 362 cm^{-1} 峰的强度随退火温度的变化关系. 362 cm^{-1} 峰强度随温度的增加先升高后降低, 800°C 退火时达到极大值. 实验中发现 661 和 298 cm^{-1} 两峰也有相似的随退火温度的变化规律, 但它们的强度在约 500°C 退火时达到极大值.

3 讨 论

Siegle 等人^[4]对 GaN 布里渊区内各点, 包括 Γ , M , K 和 A 等对称点的晶格振动频率进行了计算, 得到六角 GaN 的声子色散曲线. 他们认为 420 cm^{-1} 峰来自布里渊区 M 点的横声学声子的二倍频. 而 Limmer 等人^[16]把 420 cm^{-1} 峰指认为与空位有关的复杂缺陷的局域振动. 由图 1(c) 可见, 蓝宝石的 419 cm^{-1} 峰既强又锐, 与图 1(a) 和(b) 中的 419 cm^{-1} 峰形状相似, 因此我们认为 419 cm^{-1} 峰来自蓝宝石衬底而不是 GaN 外延膜. 此外, 图 1(a) 和(b) 中的 380 , 432 , 449 cm^{-1} 峰也都来自蓝宝石衬底.

根据本实验采用的拉曼测试的模式($Z(-\bar{Z})$), 并与有关文献^[4, 17-24]相比较, 144 , 569 和 737 cm^{-1} 峰分别被指认为来自 GaN 中的 $E_2(\text{低})$, $E_2(\text{低})$ 和 $A_1(\text{LO})$. 317 cm^{-1} 峰为来自布里渊区对称点 H 的具有 A_1 对称性的横声学声子的二倍频. Siegle 等人^[4]认为 1280 和 1385 cm^{-1} 峰来自具有 A_1 对称性的光学声子的二倍频. 本实验中 1281 和 1387 cm^{-1} 峰的频率与上两峰非常接近, 来源很可能相同. 对于 1467 cm^{-1} 峰, 我们注意到它非常接近 $A_1(\text{LO})$ 频率为 737 cm^{-1} 的二倍频 1474 cm^{-1} , 因此我们认为它很可能来自 $A_1(\text{LO})$ 的双声子散射^[25]. 对于 1620 cm^{-1} 峰, 目前还未能指认.

离子注入在 GaN 中会形成各种缺陷. Limmer 等人^[16]认为 360 cm^{-1} 峰可能来自 GaN 中与空位复合物或位错有关的局域振动, 而 670 cm^{-1} 峰来自较为简单的缺陷. 在同一文献中, 又认为 670 cm^{-1} 峰可能来自布里渊区边界的光学声子支. 本工作中的 362 和 661 cm^{-1} 峰分别与他们报道的 360 和 670 cm^{-1} 两峰接近. 一般而言, 即使退火温度升高到 1100°C , 也不可能将位错消除掉, 与其有关的振动模仍应存在, 而本实验中的 362 cm^{-1} 峰在 1100°C 退火后消失, 所以很难把 362 cm^{-1} 峰指认为与位错有关的局域振动. 本实验中观察到 362 和 661 cm^{-1} 峰强度随退火温度而

变化的规律相似, 都是随退火温度的升高而先上升后下降, 但分别在不同的退火温度下达到极大值, 前者为 800°C , 后者为 500°C . 因此, 我们认为这两个峰很可能来自在离子注入导致的一些较简单的缺陷(如空位和间隙原子等)基础上合成较复杂缺陷的局域振动模. 这一点将在以下的讨论中进一步阐明.

图 1(b) 和图 2 中 362 和 661 cm^{-1} 两峰强度随注入元素原子量的减小而增加. 假设在注入能量和剂量相同的情况下, 不同元素离子注入所造成的对上述两个拉曼散射峰负责的缺陷量相同, 那么由于原子量较大的元素注入深度较浅, 离子注入所导致的缺陷区域离 GaN 表面较近, 在此区域拉曼散射的入射光和散射光被 GaN 吸收较少, 相应的缺陷引起的散射光强度将随注入元素原子量的增大而增强, 这显然与我们所观察到的实验结果不符. Kucheyev 等人指出, 在离子注入过程中, GaN 表面对内部的点缺陷具有很强的吸附作用^[26]. 可以设想在相同的注入能量下, GaN 表面对内部的点缺陷的吸附作用将随离子注入所导致的缺陷区深度的增加而减弱, 在这些点缺陷基础上合成的对 362 和 661 cm^{-1} 两峰负责的复杂缺陷将因此增加, 从而导致两峰强度增强. 这样图 2 中的实验结果可以被解释为: 质量较小的离子注入过程中, GaN 表面对内部点缺陷的吸附作用也较小. 另一种可能的解释是: 在相同能量和相同剂量的离子注入下, 原子量大的离子导致的对 362 和 661 cm^{-1} 两峰负责的缺陷量较小.

图 3 中当 C 离子注入剂量增加时, 362 和 661 cm^{-1} 两峰强度减小, 而 298 cm^{-1} 峰强度却增大, 说明 298 cm^{-1} 峰与 362 和 661 cm^{-1} 两峰的来源不同. 由文献^[26]可知, 随注入剂量的增加, 表面吸附的缺陷将增多. 由此推断, 大剂量离子注入会导致更多的简单缺陷被吸附到 GaN 表面上, 形成的复杂缺陷较少, 从而导致 362 和 661 cm^{-1} 峰下降. 由于离子注入会引起完整晶态到畸变晶态, 再到非晶态的拉曼选择定则变化, 导致无序激活拉曼散射^[16]. 我们认为本文中 298 cm^{-1} 附近的宽带与文献^[16]中 300 cm^{-1} 附近的宽带来源相同, 均来自声学声子共同贡献的无序激活拉曼散射. 离子注入剂量的增大会导致 GaN 中无序拉曼散射变强, 可以解释图 3 中 298 cm^{-1} 峰随注入剂量而增加的现象. 另外, 由于轻元素注入造成的无序区范围较宽, 可以解释图 1(b) 中 298 cm^{-1} 峰随注入元素原子量的增加而有所减小的实验结果.

图 4 中随退火温度的增加, 362 和 661cm^{-1} 峰强度先升高再降低以至消失, 可能的解释是: 随温度的升高, 简单缺陷结合成为对上述两峰负责的复杂缺陷, 使复杂缺陷数量增加. 退火温度进一步升高时, 复杂缺陷会逐渐分解. 另外, 362cm^{-1} 峰强度在 800°C 退火时达到极大值, 而 661cm^{-1} 峰强度在约 500°C 退火时达到极大值的实验结果很可能说明 362cm^{-1} 峰来自较 661cm^{-1} 峰更为复杂的缺陷的局域振动模. 在 950 或 1100°C 下退火, 离子注入所引起的无序性大大降低, 因而无序激活拉曼散射变得很

弱, 就解释了 298cm^{-1} 峰的基本消失.

4 小 结

本文对 C, Si, Ge, Sn, Al 和 Mg 离子注入前后的 GaN 外延层进行了拉曼散射研究. 在各种离子注入后 GaN 的拉曼光谱中普遍存在 298 , 362 和 661cm^{-1} 三个拉曼散射峰. 对它们的特性, 诸如拉曼散射峰强度随注入元素原子量、注入剂量和退火温度的依赖关系进行了详细的研究, 并分析了可能的原因.

- [1] Zolper J C, Tan H H, Williams J S, Zou J, Cockayne D J H, Pearson S J, Hageerott Crawford M and Karlicek R F Jr 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 2792
- [2] Tan H H, Williams J S, Zou J, Cockayne D J H, Pwarton S J, Zolper J C and Stall R A 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 1190
- [3] Kozawa T, Kochi T, Nagase H, Koide N and Nanabe K 1995 *J. Appl. Phys.* **77** 4389
- [4] Harima H *et al* 1998 *J. Cryst. Growth* **189/190** 435
- [5] Agullo-Rueda F, Mendez E E, Bojarczuk B and Guha S 2000 *Sol. Stat. Commun.* **115** 19
- [6] Wu X L *et al* 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 2091
- [7] Hernandez S, Marcos B, Cusco R, Blanco N, Gonzalez-Diaz G and Artus L 2000 *J. Luminescence* **87—89** 721
- [8] Torii K *et al* 2000 *Phys. Rev. B* **62** 10861
- [9] Siegle H, Kaschner A, Hoffmann A, Broser I and Thomsen C 1998 *Phys. Rev. B* **58** 13619
- [10] Perlin P *et al* 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 2524
- [11] Zhou H G, Xia Q L, Yan J R 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1741 [in Chinese] 周光辉、夏庆林、颜家壬 2000 物理学报 **49** 1741]
- [12] Zhu K G, Shi J Z and Shao Q Y 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2304 [in Chinese] 朱开贵、石建中、邵庆益 2000 物理学报 **49** 2304]
- [13] Ponce F A, Steeds J W, Dyer C D and Piff G D 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 2650
- [14] Kozawa T, Kachi T, Kano H, Taga Y, Hashimoto M, Koide N and Manabe K 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 1098
- [15] Siegle H, Kaczmarczyk G, Filippidis L, Litvinchuk A P, Hoffmann A and Thomsen C 1997 *Phys. Rev. B* **55** 7000
- [16] Limmer W *et al* 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 2598
- [17] Wei G H, Zi J, Zhang K M and Xie X D 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 4693
- [18] Manchon D D Jr, Barker A S Jr, Dean P J and Zetterstrom R B 1970 *Sol. Stat. Commun.* **8** 1227
- [19] Hayashi K, Itoh K, Sawaki N and Akasaki I 1991 *Sol. Stat. Commun.* **77** 115
- [20] Azuhata T, Sata T and Nakamura S 1995 *J. Phys. : Condens. Mat.* **7** L129
- [21] Siegle H, Eckey L, Hoffmann M, Thomsen C, Meyer B K, Schikora D, Hankeln M and Lischka K 1995 *Sol. Stat. Commun.* **96** 943
- [22] Kozawa T, Kachi T, Kano H, Taga Y and Hashimoto M 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 1098
- [23] Miwa K and Fukumoto A 1993 *Phys. Rev. B* **48** 7897
- [24] Tong Y Z 1996 *J. Infrared and Millimeter Wave* **16** 6
- [25] Sum W H *et al* 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 5662
- [26] Kucheyev S O *et al* 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 3899

A Raman scattering study on ion-implanted GaN^{*}

Zhang Ji-Cai Dai Lun Qin Guo-Gang

(School of Physics , Peking University , Beijing 100871 , China)

Ying Li-Zhen Zhao Xin-Sheng

(State Key Laboratory of Molecular Dynamic and Stable Structures , and Institute of Physical Chemistry , CCME , Peking University , Beijing 100871 , China)

(Received 3 July 2001 ; revised manuscript received 28 August 2001)

Abstract

Raman spectroscopy measurements were performed on GaN samples before and after ion implantation. The properties of the three Raman peaks of 298, 362 and 661 cm⁻¹ usually appeared in the ion-implanted GaN samples were systematically studied. The intensities of all the three Raman peaks decrease with increasing mass of the ions used in the ion implantation. The intensities of the 362 and 661 cm⁻¹ peaks decrease while that of the 298 cm⁻¹ peak increases with increasing ion-implantation dose. With increasing annealing temperature, the intensities of all the three peaks increase first and then decrease. The experimental phenomena and the origins of the three Raman peaks have been discussed.

Keywords : GaN , ion-implantation , Raman scattering , local vibration

PACC : 6320P , 7830 , 7865K

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60076003).