

应力和掺杂对 Mg :GaN 薄膜光致发光 光谱影响的研究*

徐 波 余庆选[†] 吴气虹 廖 源 王冠中 方容川

(中国科学技术大学结构分析中心,合肥 230026)

(中国科学技术大学物理系,合肥 230026)

(2003 年 2 月 12 日收到,2003 年 4 月 7 日收到修改稿)

对化学气相沉积(MOCVD)法在蓝宝石衬底上生长的 Mg 掺杂 GaN 薄膜的表面及其 GaN 缓冲层的光致发光(PL)光谱进行了测量,用 Raman 光谱和 x 射线衍射(XRD)对 GaN 薄膜中的应力进行确定,通过 PL 光谱中的中性束缚激子跃迁能量的变化确定薄膜中应力的影响,从而研究 Mg 掺杂对 p 型 GaN 的 DAP 跃迁影响规律.

关键词:光致发光,应力,Raman 光谱

PACC:7000,7840G,3320F

1. 引 言

蓝色发光二极管(LED)及激光二极管(LD)不仅为目前全彩色显示所急需发展的关键元件,且为光通讯储存系统所需的光源,可以大量提高光储存的密度.以往受限于蓝色发光所需的高能隙材料和晶体生长质量及器件制备的困难,以致在 II-VI 族(如 ZnSe 基),III-V 族(如 GaN 基)与 IV 族(如 SiC 基)间,寻求最适当的材料.近来,随着人们用分子束外延(MBE)和化学气相沉积(MOCVD)技术在蓝宝石衬底上成功地生长高质量的 III-V 族氮化物,相应的器件在高温大功率电子学系统,全彩色显示及高密度光存储系统将有着广泛的应用前景.目前已经有很多的文献报道了 GaN 光电器件的制备及性能的研究^[1-3].GaN 材料性质的研究已经很多了^[4,5],但研制 GaN 发光二极管和激光二极管的瓶颈尚多,有些已经克服,但有些尚待解决,其中如何使 p 型 GaN 层的掺杂浓度有效的提高,从而使发光二极管达到高发光效率及高稳定度,以及实现量产激光二极管是问题的关键.

在 p 型 GaN 中,位于禁带上半部的缺陷能级补偿受主能级,产生自补偿效应,降低 p 型掺杂的效率.同时生长过程带入的氢也极大地补偿受主杂质,

使得 GaN 呈现高阻,这些将使得其光学性质变得复杂.另外,由于蓝宝石衬底与 GaN 外延层间晶格失配大以及 GaN 的热膨胀系数比蓝宝石衬底的热膨胀系数要小,在生长出高质量 GaN 薄膜前需要先生长一层 GaN 的缓冲层,缓冲层的性质对 GaN 外延层的应力有很大的影响关系^[6,7],因此 GaN 中的应力加大了对对其光谱的分析难度.我们在研究中发现,可以用 GaN 外延层表面和其缓冲层的 PL 光谱的对比研究,确定 p 型 GaN 薄膜中应力和掺杂的不同影响,从而对 p 型 GaN 的发光光谱进行研究.本文通过对 p 型 GaN 样品的 PL 光谱,Raman 光谱的测量,研究应力和掺杂对 p 型 GaN 发光性质的影响.

2. 实验方法

实验用的 Mg 掺杂 GaN 薄膜样品是用 MOCVD 的方法生长在蓝宝石 Al₂O₃ 的(0001)面上的.三甲基镓(Trimethylgallium)和氨气(NH₃)分别被用来提供 Ga 和 N 源,氢气被用做运输气体,Mg 被用作 p 型掺杂源.在薄膜生长前,Al₂O₃ 衬底在纯氢气的气氛下被加热到 1100℃进行 20min 的处理,然后生长温度降到 525℃生长一层 650nm 厚的 GaN 缓冲层,再在 1050℃生长 2μm 厚的 GaN 外延层.由于 MOCVD 生

* 国家自然科学基金(批准号 60176024)和安徽省自然科学基金(批准号 01044701)资助的课题.

[†]E-mail: yuqx@ustc.edu.cn

长的 p-GaN 薄膜为高阻,将 GaN 样品在 N₂ 气氛下,700℃ 时进行热处理.处理后的 p-GaN 薄膜经霍尔效应测量得到其空穴浓度为 $3.36 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$,迁移率为 $11.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.本实验中分别选取处理后的 p-GaN (称为样品 A) 和处理前的 p-GaN (称为样品 B) 进行光谱测量.

我们分别采用稳定的紫外光源 He-Cd 激光器 (325nm) 激发下的 PL 试验装置对样品进行低温 PL 光谱的测量.采用封闭的循环氦压缩机使样品降温至 12K.用微区 Raman 散射实验进行 Raman 光谱的测量.采用的是 514.5nm 的 Ar⁺ 激光光源,背散射的试验条件,聚焦光斑的大小约为 0.5μm.

3. 实验结果

图 1 (a) (b) 分别所示样品 A 和样品 B 在 12K

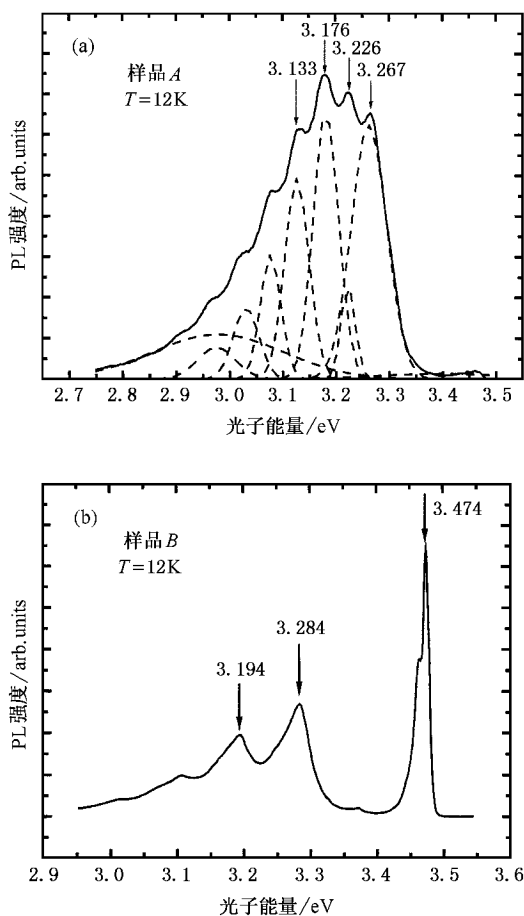


图 1 (a) 低温下激发光从正面入射样品 A 的 PL 光谱 (b) 低温下激发光从正面入射样品 B 的 PL 光谱

温度下的 PL 光谱,从图 1(a) 中可以观察到几个很明显的峰位,分别在 3.267eV, 3.226eV, 3.176eV 和 3.133eV 处.其中 3.267eV 处的峰,对应着是施主受主对 DAP 的跃迁,这个值在很多有关 GaN 的 PL 的文献中也有报道^[8-11]. 3.176eV 发光峰与 DAP 峰相差 91meV,正好是一个 LO 声子的能量,所以把 DAP 作为零声子线, 3.176eV 发光峰作为第一声子线.另外,在 DAP 的低能端的 3.226eV 处还有一发光峰,与 DAP 峰相差约 41meV.而在 3.133eV 处的发光峰与 3.226eV 相差约 93meV,这两个发光峰还未见报道.从图 1(b) 中观察到的峰位分别在 3.474eV, 3.284eV, 3.194eV 和 3.107eV 处.其中 3.474eV 是 I₂ 中性施主束缚激子的发光峰, 3.284eV, 3.194eV, 3.107eV 分别是 DAP 峰和声子伴线.

与图 1(a) 相比,样品 B 的 DAP 的峰位向高能方向偏移,有趣的是在样品 B 没有探测到与样品 A 中 3.226eV, 3.133eV 相对应的发光峰.

由于高阻样品 B 的发光光谱出现束缚激子的发光峰,此峰的位置偏移与掺杂浓度关系不大,但与外延层中的应力有关^[12],因此可以借助此峰来研究应力对发光的影响.为此将激发光从同一块样品的蓝宝石衬底面(简称为反面)入射到 GaN 缓冲层,对样品 A 和 B 的低温缓冲层的发光进行了测量,测量结果分别如图 2(a) 和 (b) 所示.从图 2(a) 中可以看出,在 3.479eV 的位置有一个很锐的峰,对应的是自由激子的跃迁.除了激子发光峰外,在 3.280eV, 3.192eV, 3.103eV 处各有一个峰.在 3.280eV 处的峰是 DAP 的跃迁,PL 光谱中的 3.192eV 和 3.103eV 两个峰分别与它们前面的峰相差了 88meV 和 89meV,这样的值和 LO 声子的能量值相近,是 DAP 峰的第一和第二声子伴线,但是在这里观察到的声子的能量比图 1(a) 中的声子的能量值小 3—4meV.与图 1(a) 相比,各个发光峰的峰位都发生了向高能端的偏移,其偏移结果如表 1 所示.从图 2(b) 中可以看出,3.465eV 是 I₂ 中性施主束缚激子的发光峰, 3.277eV 和 3.187eV 分别是 DAP 峰和声子伴线.通过对样品 B 正反面的 PL 光谱进行对比,反面的激子的发光峰位朝低能方向移动了约 9meV.同时 DAP 峰及其第一声子伴线也向低能方向移动了约 7meV,如表 1 所示.

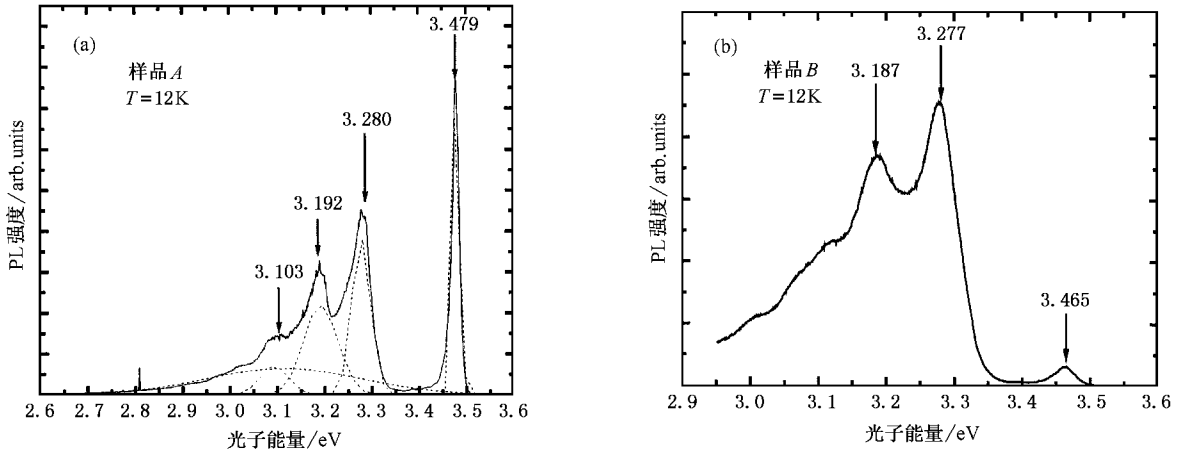


图 2 (a)低温下激发光从反面入射样品 A 的 PL 光谱 (b)低温下激发光从反面入射样品 B 的 PL 光谱

表 1 p-GaN 中测得的各种跃迁能量

样品	激发光入射方式	激子跃迁/eV	DAP 跃迁/eV	第一声子伴线/eV
A	正面		3.267	3.176
A	反面	3.479	3.280	3.192
各种跃迁能量偏移			-0.013	-0.016
B	正面		3.284	3.194
B	反面	3.465	3.277	3.187
各种跃迁能量偏移		0.009	0.007	0.007

为了研究 PL 光谱中峰位偏移的机理,我们对样品进行了微区 Raman 测量,得到的结果如图 3 和图 4 所示.图 3 给出的是 GaN(0001)面的 Raman 光谱,图中曲线 a 和 b 分别是 GaN 和宝石的 Raman 谱,通过对比,在 733cm^{-1} 和 568cm^{-1} 的位置上的 Raman 峰对应的是 GaN 薄膜的基本的 Raman 散射特征

峰的频率,它们对应的声子的能量为 91meV 和 71meV .这是 GaN 中的 $A_1(\text{LO})$ 声子和 $E_2(\text{high})$ 声子的能量,这是由 GaN 中 $A_1(\text{LO})$ 声子和 $E_2(\text{high})$ 声子振动产生的.由于 GaN 体材料的 $E_2(\text{high})$ 声子振动的 Raman 峰位于 568cm^{-1} [13],所以认为 GaN 样品的表面的应力被松弛.进一步从垂直 [0001] 的侧面方

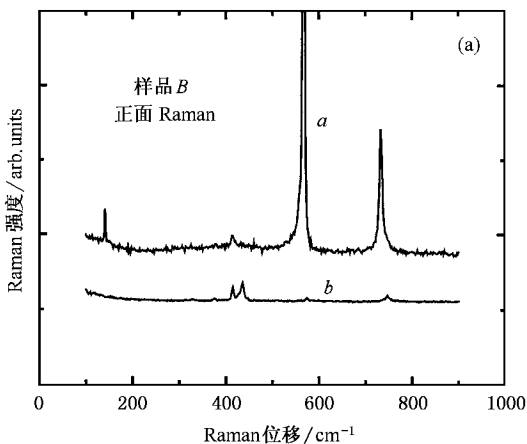


图 3 沿着 [0001] 方向的样品 B 的 Raman 光谱

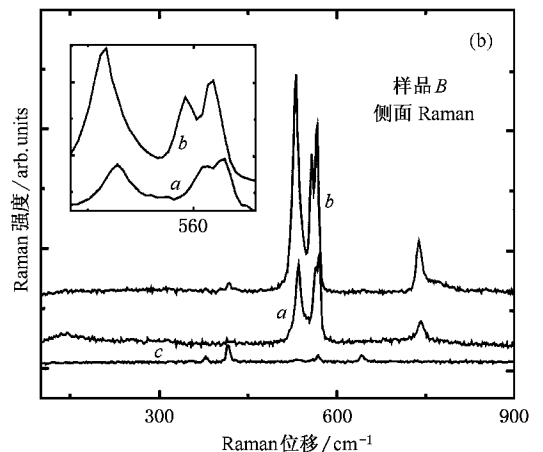


图 4 垂直 [0001] 方向的样品 B 的 Raman 光谱

向进行微区的 Raman 光谱的测量,其结果如图 4 所示.图中曲线 *a* 是接近 GaN 薄膜表面的 Raman 光谱,曲线 *b* 和 *c* 分别是次深和接近宝石衬底处的 Raman 光谱.从图中可以看出,谱线 *c* 表示宝石衬底的 Raman 光谱,说明此处已在衬底附近,曲线 *b* 中的 Raman 峰的位置分别位于 739cm^{-1} , 567cm^{-1} , 557cm^{-1} 和 531cm^{-1} 处,其对应的声子分别是 $A_1(\text{LO})$ 声子、 $E_2(\text{high})$ 声子、 $E_1(\text{TO})$ 声子和 $A_1(\text{TO})$ 声子.相对于图 3 中 GaN 的 Raman 光谱,图 4 中的 Raman 光谱多出了两个 TO 声子所对应的 Raman 峰,这两个峰位的产生是 Raman 光谱中的选择定则的结果.根据 Davydov 等人对 GaN 的研究结果^[12],在 Raman 实验采用的是背散射的条件下,沿 *z* 方向(垂直表面)的声子模式只有 $E_2(\text{high})$ 和 $A_1(\text{LO})$ 两种,这和我们

得到的图 3 相吻合,沿 *x* 方向(平行表面)的声子模式有 $E_2(\text{high})$, $A_1(\text{TO})$ 和 $E_1(\text{TO})$ 三种,而图 4 得到的声子模式却有四种模式,比它们的多了 $A_1(\text{LO})$ 模式,这可能是由于在 p 型 GaN 中,由于杂质的引入,使得样品的缺陷增多,位错也就增多,这样原来不允许的振动模式有可能在出现,所以 $A_1(\text{LO})$ 声子的产生可能是由于缺陷的增多而引起的,也可能是应力的影响使得样品边缘有所弯曲,选择定则被破坏.另外,图 4 中曲线 *a* 的 Raman 峰的位置位于 742cm^{-1} , 570cm^{-1} , 565cm^{-1} 和 535cm^{-1} 处,与曲线 *b* 比较,相应的峰位向低波数移动了,图 4 的左上角给出的是前面几个 Raman 峰的放大图,从图中可以很明显地观察到峰位的移动.具体结果如表 2 所示.

表 2 p-GaN 中各种声子波数(单位 cm^{-1})

GaN	$A_1(\text{LO})$	$E_1(\text{LO})$	$A_1(\text{TO})$	$E_1(\text{TO})$	$E_2(\text{low})$	$E_2(\text{high})$	$B_1(\text{low})$	$B_1(\text{high})$
PL ^[14]	734		533	559				
PL 测量值	733							
Raman ^[14]	735—736	741—745	533—534	559—563	144—145	568—572		
计算值 ^[14]	730—740	747	533—537	555—558	144—150	558—569	330—335	677—697
GaN 缓冲层	739		531	557		567		
GaN 表面附近	742		535	565		570		

4. 讨 论

在样品 A 的 PL 光谱中 3.226eV , 3.133eV 相对应的发光峰很少见有文献报道,通过用高斯曲线进行拟合,可以得到它的强度并不高,Johnson 等人提出过一种解释^[15],他们认为在 Mg 掺杂的 GaN 中存在着 Mg 的受主能级稳态和亚稳态.另一种可能的解释是 Fabry-Perot 干涉现象产生的发光峰,我们通过测量样品的透射光谱,用干涉的公式估算,算出的膜厚的值与测量的膜厚值符合得比较好,另外,Smith 等^[16]在研究 GaN 的自由激子跃迁时,发现在自由激子峰的低能端 40meV 处有一发光峰,并认为是由 Fabry-Perot 干涉现象产生的.由于在反面(宝石面入射)的 PL 光谱中没有发现此峰,因此 3.226eV 处的发光峰的形成原因还需进一步研究.而 3.133eV 处的发光峰和它相差 93eV ,与 LO 声子的能量接近,所以认为是一个声子伴线.

宝石衬底的晶格常数 $a_0 = 0.4758\text{nm}$,GaN 的晶格常数 $a = 0.3190\text{nm}$,为了能使 GaN 和宝石衬底之

间的晶格失配达到最小,只有 GaN 薄膜相对于宝石衬底旋转 30° ,使晶体取向满足 $(0001) \parallel (0001)$, $[\bar{1}010] \parallel [1\bar{2}10]$ 的关系,此时的晶格失配率 $\epsilon_x = (\sqrt{3} \times 3.190 - 4.758) / 4.758 = 16.1\%$.因此要先生长一层 GaN 的缓冲层,这样才能再在上面生长出质量比较好的 GaN 薄膜来.但是在缓冲层以及 GaN 外延层中却存在晶格失配产生的张应力.另一方面,由于 GaN 的热膨胀系数比宝石衬底的热膨胀系数要小,当 GaN 在生长温度降到室温时,热膨胀系数失配产生的应变使 GaN 受到衬底对它的压应力.因此 GaN 外延层中最终受到的应力是压应力还是张应力,就要看哪种影响占主导地位.如 Yoon 等^[6]报道随着低温 GaN 缓冲层的厚度增大,GaN 外延层中的应力由张应力变成压应力.从图 4 及表 2 可以看到,随着入射光从 GaN 与宝石的界面向 GaN 外延层的表面的移动,Raman 峰的位置向高波数移动了,一般的情况, $E_2(\text{high})$ 声子的能量的变化对应力很敏感.在张应力作用下,Raman 光谱峰向低波数移动,而压应力使得 Raman 光谱峰向高波数移动^[12,17].所以在我们的 p 型 GaN 中存在张应力,且在 GaN 与宝石的界面

处应力最大.我们通过 XRD 实验对上面的结果进行了进一步验证,在 GaN/宝石结构中 GaN 的晶格常数被确定为: $a = 0.3198\text{nm}$, $c = 0.51681\text{nm}$. 取无应力的 GaN 的晶格常数 $a = 0.31891\text{nm}$ 和 $c = 0.51855\text{nm}$, 算出 $\epsilon_{zz} = -3.3 \times 10^{-3}$. 对于在宝石上生长的六方(0001)GaN 薄膜,带隙 E_g 与应力的关系为 $\Delta E_g \approx -12\epsilon_{xx}\text{eV}$ 或 $\Delta E_g \approx 22.5\epsilon_{zz}\text{eV}$ ^[18], ΔE_g 约为 -8meV , 此值与 PL 实验结果 -8.8meV 接近.

DAP 峰的偏移除了与应力有关外,还与掺杂浓度有关,在样品 B 中外延 GaN 中 DAP 峰及其第一声子伴线向高能端有约 7meV 的偏移,与激子峰的偏移相近,因此推出在低载流子浓度的样品中发光光谱的偏移主要是应力的作用.但是,在样品 A 中 DAP 峰及其第一声子伴线分别向低能端偏移约为 13meV 和 16meV , 这偏移的值是应力和掺杂浓度的共同影响的结果.与样品 B 相比,样品 A 的低温缓冲层的 DAP 峰向高能端移动约 3meV , 这可能是样品在氮气氛 700°C 热处理 30min 时,应力被部分松弛,因此样品 A 中应力造成 DAP 峰向高能端移动约

$4\text{—}6\text{meV}$, 从而掺杂浓度将使得 DAP 峰红移约 $17\text{—}19\text{meV}$. 掺杂浓度的增大使得 GaN 中 DAP 峰红移的原因是 Mg 掺杂 GaN 样品的补偿效应将造成带电缺陷的不均匀分布,从而引起能带的波动.由此引发的斜向隧穿跃迁将降低其跃迁的能量,结果使得 PL 光谱红移^[11]. 值得注意的是在样品 A 的 PL 光谱中正面入射测得的声子能量比反面入射测得的声子能量小约 $3\text{—}4\text{meV}$, 这种差别可能是 GaN 薄膜中掺杂缺陷影响的结果.

5. 结 论

本文通过对宝石衬底上生长的 Mg 掺杂 GaN 薄膜的表面及 GaN 缓冲层 PL 光谱的测量,结合 Raman 光谱和 XRD 对 GaN 薄膜中的应力进行确定,研究了应力和掺杂对 GaN 薄膜的 PL 光谱的不同影响,通过 PL 光谱中的束缚激子跃迁能量的变化确定薄膜中应力的影响,从而进一步了解掺杂对 p 型 GaN 的 DAP 跃迁影响规律.

- [1] Lee Q T, Yu Q, X Tang B T and Lee H Y 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 3412
- [2] Kim H, Kim D J, Park S J and Huang H 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 1506
- [3] Jain S C, Willander M, Narayan J and Overstraeten R V 2000 *J. Appl. Phys.* **87**(3) 966
- [4] Li Z F, Lu W, Ye H J, Yuan X Z, Shen X C, Li J and Chua S J 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1614 [in Chinese] 李志峰、陆卫、叶红娟、袁先章、沈学础、Li G, Chua S J 2000 *物理学报* **49** 1614]
- [5] Sheu J K and Chi G C 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** R657
- [6] Yoon S F, Li X B and Kong M Y 1997 *J. Cryst. Growth* **180** 27
- [7] Shan W, Hauenstein R J, Fisher A J, Song J J, Perry W G, Bernser M D, Davis R F and Goldenberg B 1996 *Phys. Rev. B* **54** 13 460
- [8] Ilegems M and Dingle R 1973 *J. Appl. Phys.* **44** 4234
- [9] Amano H, Kitocho M, Khiramatsu and Akasaki I 1990 *J. Electr. Chem. Soc.* **137** 1639
- [10] Viswanath A K, Shin E, Lee J I, Yu S, Kim D, Kim B, Choi Y and Hong C H 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 2272
- [11] Reshchikov M A, Yi G C and Wessels B W 1999 *Phys. Rev. B* **59** 13176
- [12] Davydov V Y, Averkiev N S, Goncharuk I N, Nelson D K, Nikitina I P, Polkovnikov A S, Smirnov A N, Jacobson M A and Semchinova O K 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 5097
- [13] Rieger W, Metzger T, Angerer H, Dimitrov R, Ambacher O and Stutzmann M 1996 *Appl. Phys. Lett.* **88** 970
- [14] Reynolds D C, Look D C, Jogai B and Molnar R J 1998 *Solid State Commun.* **108** 49
- [15] Johnson C, Lin J Y, Jiang H X, Khan M A and Sun C J 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 1808
- [16] Smith M, Chen G D, Lin J Y, Jiang H X, Khan M A and Sun C J 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 3295
- [17] Klose M, Wieser N, Rohr G C, Dassow R, Scholz F and Off J 1008 *J. Cryst. Growth.* **189/190** 634
- [18] Davydov V Y, Averkiev N S, Goncharuk I N, Nelson D K, Nikitina I P, Polkovnikov A S, Smirnov A N and Jacobson M A 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 10

Effects of strain and Mg-dopant on the photoluminescence spectra in p-type GaN^{*}

Xu Bo Yu Qing-Xuan Wu Qi-Hong Liao Yuan Wang Guan-Zhong Fang Rong-Chuan

(*Structure Research Laboratory , University of Science and Technology of China , Hefei 230026 ,China*)

(*Department of Physics , University of Science and Technology of China , Hefei 230026 ,China*)

(Received 12 February 2003 ; revised manuscript received 7 April 2003)

Abstract

The photoluminescence (PL) spectra of Mg-doped GaN on sapphire have been measured at 12K. The residual strain induced by the mismatch of the lattice constants and thermal expansion between GaN epilayers and substrates have been investigated by micro-Raman scattering and x-ray diffraction. Redshifts of the ultraviolet PL bands were observed in Mg-doped GaN after annealing in nitrogen ambient , which may be related to the carrier concentration and the strain in the epilayers. For heavily Mg-doped GaN films , the hole concentration in GaN , which shifts the PL peaks , is the dominant influence , whereas the strain is comparatively secondary.

Keywords : photoluminescence , strain , Raman spectra

PACC : 7000 , 7840G , 3320F

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 60176024).