

GaN 载流子浓度和迁移率的光谱研究

李志锋 陆 卫 叶红娟 袁先璋 沈学础

(中国科学院上海技术物理研究所, 红外物理国家重点实验室, 上海 200083)

G. Li S. J. Chua

(*Institute of Materials Research and Engineering, National University of Singapore,*
10 Kent Ridge Crescent, Singapore 119260)

(1999 年 12 月 9 日收到, 2000 年 1 月 23 日收到修改稿)

用红外反射光谱的方法对生长在蓝宝石衬底上的 α -GaN 外延薄膜的载流子浓度和迁移率进行了研究. 通过测量蓝宝石衬底和不同 Si 掺杂浓度的一系列 GaN 外延膜的远红外反射谱并进行理论计算和拟合, 得到 GaN 中的声子振动参量和等离子体振荡的频率及阻尼常量, 并由此计算得到其载流子浓度和迁移率. 计算结果, 红外方法得到的载流子浓度与 Hall 测量相一致, 但迁移率比 Hall 迁移率要低约二分之一. 同时红外谱与喇曼谱上明显观察到 LO 声子与等离子体激元耦合模 (LPP) 随掺杂浓度的变化.

关键词: α -GaN 外延薄膜, 红外反射光谱, 载流子浓度, 迁移率, LO 声子与等离子体激元耦合模, Raman 光谱

PACC: 7830, 7865, 7360F

1 引 言

GaN 薄膜作为蓝光材料和日盲紫外探测器材料已经在近几年得到飞速的发展. 除了在光电子领域的广泛应用之外, GaN 薄膜以其能够实现三高器件(高功率、高温、高速)的特点正日益在微电子领域得到重视. 对于器件应用而言, 材料的载流子浓度和迁移率是基本参量, 在器件设计和性能优化等方面起决定性作用. 目前获得这些参量最广泛采用的方法是 Hall 测量. 但 Hall 测量有时可能存在欧姆接触的问题, 有时需要制作特定形状的电极. 而这些对于像 GaN 薄膜这样的材料而言并不总是十分地容易.

红外反射光谱与 Raman 光谱测量不仅长期以来一直是研究固体声子振动状态的最有力的手段之一, 而且也被用来确定载流子浓度和迁移率^[1]. 早在 1973 年 Barker, Jr. 和 Ilegems^[2]就已研究过 GaN 薄膜的红外反射谱, 并给出了 GaN 薄膜中光学声子和自由载流子的吸收. 可是当时的薄膜质量和均匀性较差, 限制了它的实际应用. 最近, Perlin 等^[3]利用 Raman 散射和红外反射观察到 GaN 体样品的纵向光学声子与等离激元(longitudinal optical phonon-

plasmon, 简称 LPP)耦合模, 并展示了自由载流子对 GaN 中 LPP 模的影响. 前不久, Mirjalili 等^[4]测量了在 GaAs 和 GaP 衬底上外延生长的立方和六角结构的 GaN 的红外和 Raman 谱, 以研究其晶格振动模和界面模以及衬底的影响, 并认为衬底材料的种类和晶向都对 GaN 薄膜的谱线有影响. 尽管有了上述许多工作, 但对于实际应用的器件而言, 最常用的结构是在蓝宝石衬底上外延生长的 GaN 薄膜, 特别是对那些在高温下工作的器件尤为如此, 因为高温可能使生长在 GaAs 或 GaP 衬底上的器件失效. 这种蓝宝石/外延膜体系曾被 Kozawa 等^[5]和 Demangeot 等^[6]用 Raman 光谱方法研究过, 通过对 LPP 模的拟合他们研究了自由载流子与声子之间的相互作用并得出了载流子浓度. 与 Raman 光谱相比, 红外光谱所反映的物理过程更为直接. 因此, 用红外反射谱来仔细考察“器件级”质量的以蓝宝石为衬底的 GaN 外延膜将是非常有意义的.

另一方面, 在上述提到的文献中只有少数几篇^[5, 6]考察了载流子的迁移率. 本文中我们通过对外延在蓝宝石衬底上的 GaN 薄膜的红外反射谱测量, 利用适当的数据拟合方法, 给出了不同掺杂浓度样品的载流子浓度和迁移率的计算结果. 与 Hall 测量的结果相比较, 用红外方法得到的载流子浓度与

其相一致,但迁移率大约只有 Hall 迁移率的二分之一.对同一批样品也进行了 Raman 光谱的测试,发现其谱峰较为复杂.通过结合红外光谱的结果进行分析,我们也能够指出 GaN 中 LPP 模及其随掺杂浓度的增加而变化.

2 实 验

所用 GaN 样品为 Si 掺杂的纤锌矿结构,用金属有机化学气相沉积法(MOCVD)淀积在蓝宝石衬底上.在 GaN 外延层与衬底之间有一 300 nm 的未掺杂 GaN 缓冲层.纤锌矿的 c 轴沿生长方向,垂直于衬底表面.

用 Nicolet-200SXV 和 Bruker IFS-113v 型傅里叶变换红外光谱仪对样品分别进行远红外和中红外波段的反射谱测试.远红外测试所用分束片为 3 μm 厚度的 Mylar 膜,谱线范围为 50—700 cm^{-1} .而中红外测试的分束片为 KBr,测试范围为 400—4000 cm^{-1} .自 1000 cm^{-1} 以上的光谱中出现强烈的干涉现象,利用公式 $D_n = 1/2nd$ (n 为折射率),量得干涉周期 D_n 后即可得到薄膜的厚度 d .在所研究的样品中红外干涉得到的厚度与生长参量给出的相一致.所有的反射测量都采用近垂直入射的配置.

Raman 光谱测量是在 Dilor LabRam-INFINITY 显微喇曼光谱仪上进行的,背散射配置.激发光为 He-Ne 激光的 632.8 nm 线,入射方向平行于 GaN 的 c 轴.

3 结果与讨论

3.1 红外反射光谱的基本公式

对于光学声子的振动采用多谐振子模型,而自由载流子采用 Drude 模型,通过标准的多层膜光学传输过程的计算可以得到理论的反射谱^[7].在我们的实验条件下入射光是从真空入射到 GaN 外延膜然后到蓝宝石衬底.实验的红外反射谱表明,在我们的测试条件下,在所感兴趣的频率范围内(50—1600 cm^{-1})来自蓝宝石衬底底部的反射可以忽略不计.因此,薄膜样品的反射系数可以简化为

$$R = \left| \frac{e^{-4\pi ch_f \alpha} (1 - n_f \chi (n_f + n_s)) + (1 + n_f \chi (n_f - n_s))}{e^{-4\pi ch_f \alpha} (1 + n_f \chi (n_f + n_s)) + (1 - n_f \chi (n_f - n_s))} \right|^2, \quad (1)$$

式中 n_f 和 n_s 分别为 GaN 薄膜和蓝宝石衬底的复折射率, d 为 GaN 薄膜的厚度,而 ω 为入射光的频率.复折射率通过下式与介电函数相联系:

$$n_{f,s} = \sqrt{\epsilon_{f,s}}. \quad (2)$$

薄膜和衬底的介电函数 $\epsilon(\omega)$ 可用阻尼谐振子和 Drude 模型的组合来表示

$$\epsilon_f(\omega) = \epsilon_{\infty,i} + \sum_j \frac{S_{i,j} \omega_{\text{TO}i,j}^2}{\omega_{\text{TO}i,j}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_{i,j}} - \epsilon_{\infty,i} \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma_p}, \quad (3)$$

式中 $\omega_{\text{TO}i,j}$, $S_{i,j}$ 和 $\gamma_{i,j}$ 分别为第 i 层中的第 j 个横光学声子模(TO)的振动频率、振子强度和阻尼因子. $i=f,s$ 分别表示 GaN 薄膜和蓝宝石衬底.第一项 ϵ_{∞} 是高频介电常量,它包含了所有带间跃迁对介电函数的贡献.第二项为晶格振动对应的光学声子的贡献,第三项描述了以等离子体激元频率 ω_p 和阻尼因子 γ_p 的自由载流子的贡献.通过这些物理参量可以得到材料的全部与光学性质直接相关的介电常量.

通过调节振子参量对实验谱作拟合,我们可以得到每个振子的强度、频率和阻尼因子.除了得到晶格振动特性之外,特别令人感兴趣的是等离子体激元的行为,因为它是与自由载流子浓度和迁移率相关联的.等离子体激元的频率 ω_p 及其阻尼因子 γ_p 由下式给出:

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi n e^2}{m^*}, \quad (4)$$

$$\gamma_p = \frac{e}{m^* \mu}, \quad (5)$$

式中 n 为自由载流子浓度, e 为电子电荷, m^* 为电子有效质量, μ 为载流子迁移率.所以由拟合得到的 ω_p 和 γ_p 可以导出载流子浓度 n 和迁移率 μ .

3.2 红外反射光谱的拟合

我们首先对蓝宝石晶体衬底的反射谱进行了拟合.图 1 曲线 a 示出了其理论和实验的反射谱.可以看到它们符合得相当好.所得的振子频率分别为 384 444 564 和 635 cm^{-1} ,这些模式与文献报道相一致^[8].在 575 cm^{-1} 处有一弱的振动模,类似于沿 c 轴方向的声子振动.认为该模是由于测试时入射光偏离正入射条件所致.在随后对 GaN 外延膜的拟合中,这些蓝宝石衬底的振动参量被作为固定不变的衬底参量加入到总的拟合参量中.

与文献中研究过的 GaAs 和 GaP 衬底不同^[4], 蓝宝石衬底的剩余射线反射带与 GaN 的相交叠, 都在 $560\text{--}740\text{ cm}^{-1}$ 附近. 尽管如此, 我们的理论计算和实验结果都表明, 红外反射谱对于 GaN 光学声子的参量是非常敏感的. 在蓝宝石光学声子的强烈影响和背景下我们仍然能够清楚地得到 GaN 的光学声子参量.

表 1 给出了不同掺杂浓度的 GaN 外延膜样品经红外反射谱拟合得到的光学声子参量. 在拟合中我们只允许声子参量作微小的调整以获得最佳的拟合结果. 从物理的角度而言, 光学声子参量不应该随样品而异, 但在实际测量过程中各个样品的测量条件并不完全相同, 例如由于实验中各样品测量过程可能引起光路准直的变化、样品表面光洁度的差异、由于样品尺寸大小不一而采用样品架孔径与光斑大小间匹配程度的差异, 等等. 尽管如此, 从表 1 中可见, 不同样品的声子参量并不发生太大的变化. 图 1 曲线 b—e 示出了不同掺杂浓度样品的实验和理论反射谱. 可以看到, 理论曲线与实验值拟合得相当好. 对于样品 1, 其掺杂浓度相对较低, LO 声子-等离子体激元之间的耦合较弱, 其反射谱基本保持了来自蓝宝石衬底和 GaN 外延层的两种晶格振动的特征. 从样品 1 到样品 4, 随着掺杂浓度的增加, 在 $50\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ 之间和 $550\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ 之间的两个反射带逐渐发生畸变并向高频方向移动, 位于大约 460 cm^{-1} 处的来自蓝宝石衬底的反射峰变得越来越弱, 表明由于薄膜中载流子浓度的提高使该波段吸收不断增强, 来自于衬底的反射强度在光谱中的贡

献不断减弱. 同时也可以看到, 随着掺杂浓度的增加, 等离子体激元对材料介电函数的影响变得越来越强. 在样品 1—3 中位于大约 880 cm^{-1} 处的峰是来自于薄膜的干涉. 这种干涉在我们的理论计算中也得到清楚的再现. 为了更好地看清反射谱中的特征区域, 我们在给出的光谱中高频方向只取到 1700 cm^{-1} . 对于较高的载流子浓度(样品 4)的反射谱, 位于 880 cm^{-1} 处的干涉峰由于材料吸收系数的增大而消失.

表 1 由红外反射谱拟合计算得到的 GaN 外延膜的晶格光学声子参量和等离子体振荡参量

样品	声子频率 $\omega_{\text{TO}}/\text{cm}^{-1}$	声子阻尼 常量 $\gamma_{\text{TO}}/\text{cm}^{-1}$	声子振子 强度 S_{TO}	等离子体 振荡频率 ω_p/cm^{-1}	等离子体 振荡阻尼 γ_p/cm^{-1}
1	557	11.2	4.43	261	227
2	559	13.5	4.36	365	253
3	561	14.5	3.84	631	347
4	560	10.5	3.56	1062	514

用(4)和(5)式计算得到的载流子浓度和迁移率列于表 2 中, 其中电子有效质量 m^* 取 $0.2m_0$, 高频介电常量取 5.35^3 . 表 2 中同时列出了 Hall 测量的结果以资比较. 可以看到, 两种方法得到的载流子浓度符合得很好, 而红外迁移率要小于 Hall 迁移率, 但表现出相似的对载流子浓度的依赖关系. 我们计算了两种迁移率之比, 发现对不同样品其比值非常接近, 为 $0.51\text{--}0.57$. 这种红外迁移率降低的现象可能与测试条件下的散射过程和机制有关. 考虑到电离杂质散射下的漂移迁移率 $\mu_{\text{D}} = 0.52\mu_{\text{Hall}}$ ^[9], 与红外反射测得的迁移率极为相近, 也许可以认为在红外测试条件下最可能的主导散射机理为电离杂质散射. 其物理过程的详细分析研究正在进行之中.

表 2 红外反射谱和 Hall 测量得到的 Si 掺杂 GaN 外延膜载流子浓度与迁移率的比较

样品	薄膜厚度 $l/\mu\text{m}$	Hall 方法		红外反射方法		$\mu_{\text{IR}}/\mu_{\text{Hall}}$
		载流子 浓度 n/cm^{-3}	迁移率 $\mu/\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	载流子 浓度 n/cm^{-3}	迁移率 $\mu/\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	
1	2.0	5.3×10^{17}	370	8.4×10^{17}	205	0.55
2	2.0	1.5×10^{18}	320	1.6×10^{18}	184	0.57
3	1.8	3.7×10^{18}	234	4.8×10^{18}	134	0.57
4	2.3	1.3×10^{19}	178	1.4×10^{19}	91	0.51

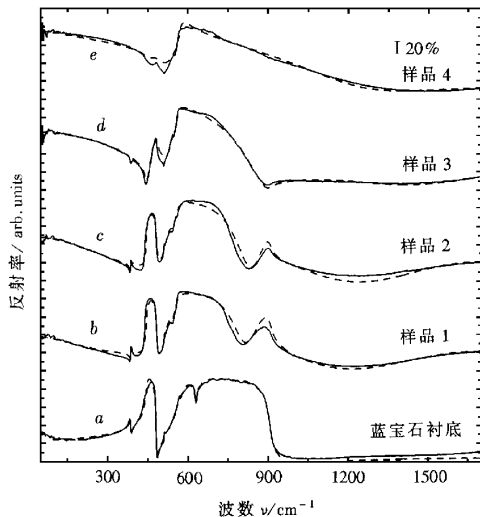


图 1 蓝宝石衬底以及其上的不同掺杂浓度 GaN 外延膜的红外反射谱. 实线为实验谱; 虚线为理论计算的结果

3.3 LO 声子-等离子体激元耦合模

利用拟合结果的振子参量我们计算了复介电函

数倒数的虚部以进一步考察 LPP 耦合模. 图 2 给出了不同样品的计算结果, 每条曲线的两个峰分别代表耦合模的高频支 (LPP^+) 和低频支 (LPP^-). 可以看到, 耦合模的两支都得到了很好的再现. 随着杂质浓度的增加, 耦合模的两支逐渐向高频方向移动, 低频支在靠近 GaN 的 TO 频率时接近饱和, 耦合模的峰形逐渐变宽, 意味着耦合的逐渐增强和阻尼的逐渐增大. 这与图 1 中红外反射率的变化和表 2 中迁移率的变化相一致.

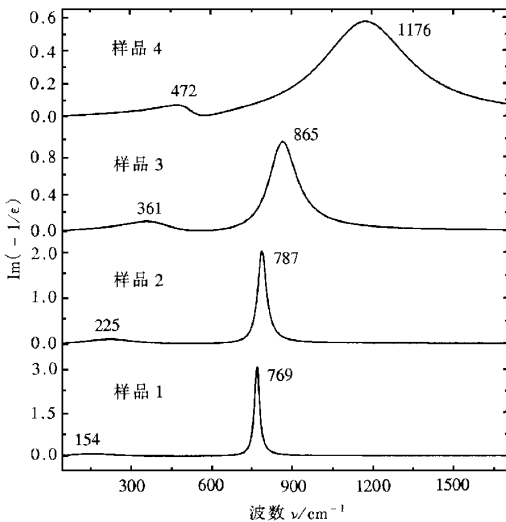


图 2 不同样品介电函数虚部的倒数的计算结果. 每条曲线的两个峰分别代表 LPP 耦合模的高频支和低频支

3.4 GaN 外延膜的 Raman 光谱

对同一批 GaN 样品进行了 Raman 光谱的测试, 结果示于图 3. 同时示出了蓝宝石衬底的 Raman 谱以便比较. 可以看到各谱中位于 417 cm^{-1} 处的尖峰是来自于衬底. 图 3 中位于 568 和 143 cm^{-1} 的两个尖锐的峰分别对应于 GaN 中 E_2 横光学声子模的高频支和低频支. 它们不与等离子体振荡模耦合, 因此不随掺杂的浓度而变化. 红外谱中所测量的 E_1 (TO) 模在本实验的散射配置中不出现. GaN 的 A_1 (LO) 模应该位于 735 cm^{-1} , 对于样品 1 可以看到, A_1 (LO) 模因与等离子体激元耦合而出现在 745 cm^{-1} , 同时表现出较宽的峰形. 这一 LPP^+ 模与红外的结果 (769 cm^{-1}) 相近, 在低频端出现两个宽峰, 其中位于约 150 cm^{-1} 的宽峰, 结合其红外反射拟合结果可以指认为 LPP^- . 对于样品 2, 其 LPP^+ 应该出现在 787 cm^{-1} 附近, 但 Raman 谱中在此附近未出现明显可辨认的结构. 然而可以看到, 在大约 280 cm^{-1}

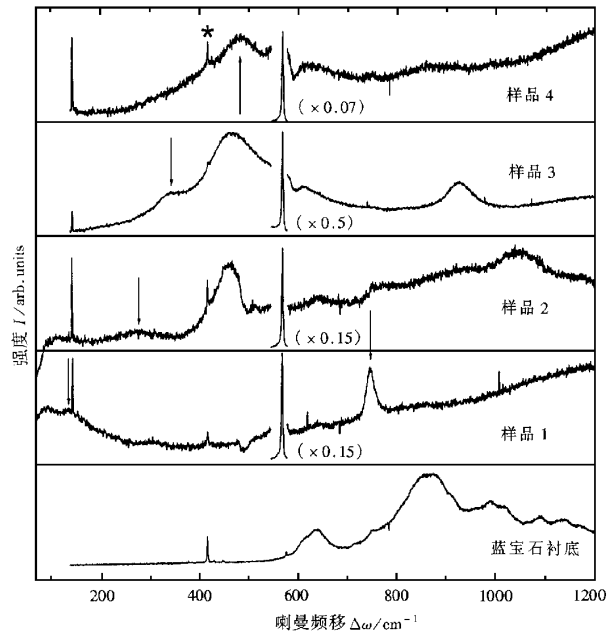


图 3 蓝宝石衬底上不同掺杂浓度的 GaN 外延膜的 Raman 谱. 实线箭头所指为 LPP^- ; 虚线箭头所指为 LPP^+ ; * 号所指的峰来自蓝宝石衬底; 表 2 列出了相应的掺杂浓度

处存在一凸起, 认为可能是 LPP^- 所致 (红外的 LPP^- 位于 225 cm^{-1}). 样品 3, 4 中也未观察到 LPP^+ , 但样品 3 中位于 350 cm^{-1} 的宽峰与红外谱中的 LPP^- (361 cm^{-1}) 相接近, 样品 4 中位于 485 cm^{-1} 的峰可以认为是 LPP^- 与位于 463 cm^{-1} 附近的峰相交叠所致. 样品 2, 3, 4 中位于 463 cm^{-1} 附近的峰以及位于高频端的 $1050, 930, 870$ 等峰其来源尚有待于进一步分析. 可以认为, 从系列 GaN 样品的 Raman 谱中同样也观察到载流子浓度对散射峰的影响, LO 声子与等离子体激元形成耦合模. 随着载流子浓度的增加, 耦合模的高频支 LPP^+ 向更高的频率移动而低频支 LPP^- 也向高频方向移动接近 A_1 (TO) 模的频率 (A_1 (TO) 模频率在 533 cm^{-1} 附近). 在掺杂浓度超过一定值时 LPP^+ 的峰不再明显, 但 LPP^- 的作用逐渐增强. 由于存在其他模式的影响, 对 Raman 谱的分析显得较为复杂. 但由于 Raman 光谱具有灵敏度高、可测小面积样品等特点, 在测试上有其优越性. 采用探测光斑直径小于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的显微喇曼光谱方法更能够测量薄膜侧面的喇曼谱, 从而揭示其电学参量的各向异性^[10]. 因此在排除其他散射峰的干扰并建立有效的理论拟合方法之后, 喇曼光谱测量将为电学性质的光学测量提供一种有力的手段.

4 结 论

本文对蓝宝石衬底上的 GaN 外延膜用红外反射光谱方法进行了详细的研究. 通过拟合得到其载流子浓度和迁移率. 与 Hall 测量相比较, 两者的载流子浓度数值相近, 而红外迁移率约为 Hall 迁移率的二分之一. 观察了 LO 声子与等离子体激元耦合

膜随掺杂浓度变化的行为, 耦合模的高频支随载流子浓度的增加向更高频率方向移动, 而低频支也向高频方向移动, 接近 TO 声子频率. 对同一批样品进行了 Raman 光谱测试, 同样观察到耦合模的类似行为. 结果表明, 光谱测量可以提供较为准确的载流子浓度, 对发展半导体功能材料的非接触、无损伤的表征具有重要意义. 迁移率的光谱表征尚有待于进一步的分析探讨.

-
- [1] S. Perkowitz, in "Infrared and Millimeter Waves," edited by K. J. Button (Academic, New York, 1983) Vol. 8, p. 1; S. Perkowitz, *J. Electron. Mater.*, **14** (1985), 563.
- [2] A. S. Barker, Jr., M. Ilegems, *Phys. Rev.*, **B7** (1973), 743.
- [3] P. Perlin, J. Camassel, W. Knap, T. Taliercio, J. C. Chervin, T. Suski, I. Grzegory, S. Porowski, *Appl. Phys. Lett.*, **67** (1995), 2524.
- [4] G. Mirjalili, T. J. Parker, S. Farjami Shayesteh, M. M. Bulbul, S. R. P. Smith, T. S. Cheng, C. T. Forxon, *Phys. Rev.*, **B57** (1998), 4656.
- [5] T. Kozawa, T. Kachi, H. Kano, Y. Taga, M. Hashimoto, *J. Appl. Phys.*, **75** (1994), 1098.
- [6] F. Demangeot, J. Frandon, M. A. Renucci, C. Many, O. Briot, R. L. Aulombard, *J. Appl. Phys.*, **82** (1997), 1305.
- [7] S. C. Shen, *Optical Properties of Semiconductors* (Science Press, Beijing, 1992) p. 21 (in Chinese [沈学础, 半导体光学性质(科学出版社, 北京, 1992), 第 21 页]; W. Lu, H. J. Ye, Z. Y. Yu, S. Y. Zhang, Y. Fu, W. L. Xu, S. C. Shen, W. Giriat, *Solid. Stat. Phys.*, **B147** (1988), 767; W. Lu *et al.*, *Acta Physica Sinica*, **36** (1987), 965 (in Chinese [陆卫、叶红娟、陶凤翔、沈学础、方志烈、劳浦东、物理学报, **36** (1987), 965]).
- [8] A. S. Barker, Jr., *Phys. Rev.*, **132** (1963), 1474.
- [9] M. Shi, *Physics of Semiconductor Devices* (2nd Edition) (Electronic Industrial Press, Beijing, 1987), p. 21 (in Chinese [施敏, 半导体器件物理(电子工业出版社, 北京, 1987), 第 21 页]).
- [10] F. Demangeot, J. Frandon, M. A. Renucci, N. Grandjean, B. Beaumont, J. Massies, P. Gibart, *Sol. Stat. Commun.*, **106** (1998), 491.

OPTICAL SPECTROSCOPY STUDY ON CARRIER CONCENTRATION AND MOBILITY IN GaN

LI ZHI-FENG LU WEI YE HONG-JUAN YUAN XIAN-ZHANG SHEN XUE-CHU

(*State Key Laboratory for Infrared Physics , Shanghai Institute of Technical Physics ,
Chinese Academy of Sciences , Shanghai 200083 , China*)

G. Li S. J. Chua

(*Institute of Materials Research and Engineering , National University of Singapore ,
10 Kent Ridge Crescent , Singapore 119260*)

(Received 9 December 1999 ; revised manuscript received 23 January 2000)

ABSTRACT

We have studied the carrier concentration and the mobility in GaN epitaxial thin films deposited on sapphire substrate using infrared reflection spectroscopy. By theoretical calculation and fitting with the experimental IR reflection spectra for a series of Si-doped GaN epilayers and the sapphire substrate , we obtain the phonon vibrating parameters and plasmon frequency and damping constant in GaN. The carrier concentration and mobility have been deduced. The results show that the data for carrier concentration coincide with Hall measurement while the mobility is lower than Hall data by a factor of about 0.5. The variation of the LO phonon-plasmon coupling mode with doping level has been clearly observed. Raman measurement has been performed on the same series of samples , showing that the behavior of the LO phonon-plasmon coupling mode is similar to that in IR measurement.

Keywords : α -GaN epitaxy thin film , IR reflection spectra , carrier contraction , mobility , LO phonon-plasmon coupling mode , Raman spectra

PACC : 7830 , 7865 , 7360F