

Исследование фундаментальных физических свойств нитридных полупроводников (AlN, GaN, InN) и характеристика структур на их основе методом раман-спектроскопии

В. Ю. Давыдов

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург, Россия

Метод раман-спектроскопии основывается на неупругом рассеянии света элементарными возбуждениями в твердом теле (фононы, одноэлектронные возбуждения, плазмоны, поляритоны, спиновые волны и т.д.). С использованием различных механизмов неупругого рассеяния света, эта неразрушающая, обладающая высоким пространственным разрешением ($\sim 1-3$ мкм) методика дает возможность получать информацию как о динамике кристаллической решетки, так и об электронных свойствах исследуемых объектов. Информация получается из анализа частот и полуширин фононных линий, детектируемых в рамановских спектрах, а также из анализа формы и интенсивности этих линий. В лекции, на примере группы нитридных полупроводников металлов III группы (GaN, AlN, InN и их твердые растворы), приводятся данные о фундаментальных физических свойствах этих соединений, полученные с использованием раман-спектроскопии, а также демонстрируется применение этой методики для количественной характеристики гетероструктур, созданных на их основе.

Дисперсионные соотношения для фононов по зоне Бриллюэна являются одной из важнейших характеристик фононного спектра. Исключительно ценную информацию о дисперсии фононов можно получить из данных по неупругому рассеянию света, когда размер имеющихся образцов недостаточен для использования такой прямой техники, как нейтронная спектроскопия. Известно, что в двухфононных стоксовых процессах могут участвовать возбуждения с противоположными волновыми векторами, что делает возможным наблюдение фононов во всей зоне Бриллюэна в рамановском рассеянии второго порядка. С использованием методов теоретико-группового анализа был выполнен полный симметричный анализ спектров второго порядка, что дало возможность соотнести особенности, наблюдаемые в них, с энергиями фононов в высокосимметричных точках на границе зоны Бриллюэна. В рамках феноменологической модели, с использованием рамановских данных об

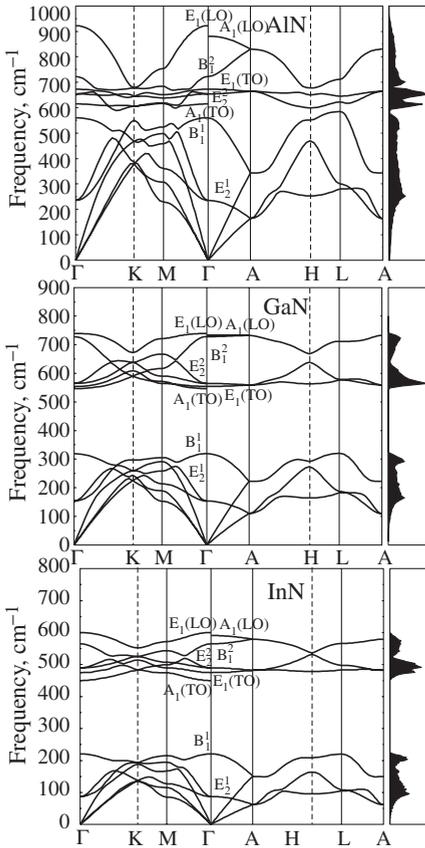


Рис. 1. Рассчитанные дисперсионные кривые и функции плотности фононных состояний для гексагональных AlN, GaN и InN.

энергиях фононов в центре зоны Бриллюэна и высокосимметричных точках на ее границе, впервые были рассчитаны дисперсионные кривые и функции плотности фононных состояний для гексагональных AlN, GaN и InN (рис. 1). Были выявлены существенные различия в динамике кристаллической решетки этих материалов как в области акустических, так и в области оптических фононных мод, а также различия в процессах распада LO фононов, которые в III-нитридах изучены исключительно слабо. Так, например, в противоположность AlN, каналы распада LO фононов на два акустических фонона с равными частотами и противоположными волновыми векторами невозможны для GaN или InN поскольку, как следует из дисперсионных кривых, $\omega_{LO} > 2\omega_{LA}$, та во всем спектральном диапазоне. В соответствии с полученными результатами можно предположить, что LO фононы в GaN и InN могут распадаться на

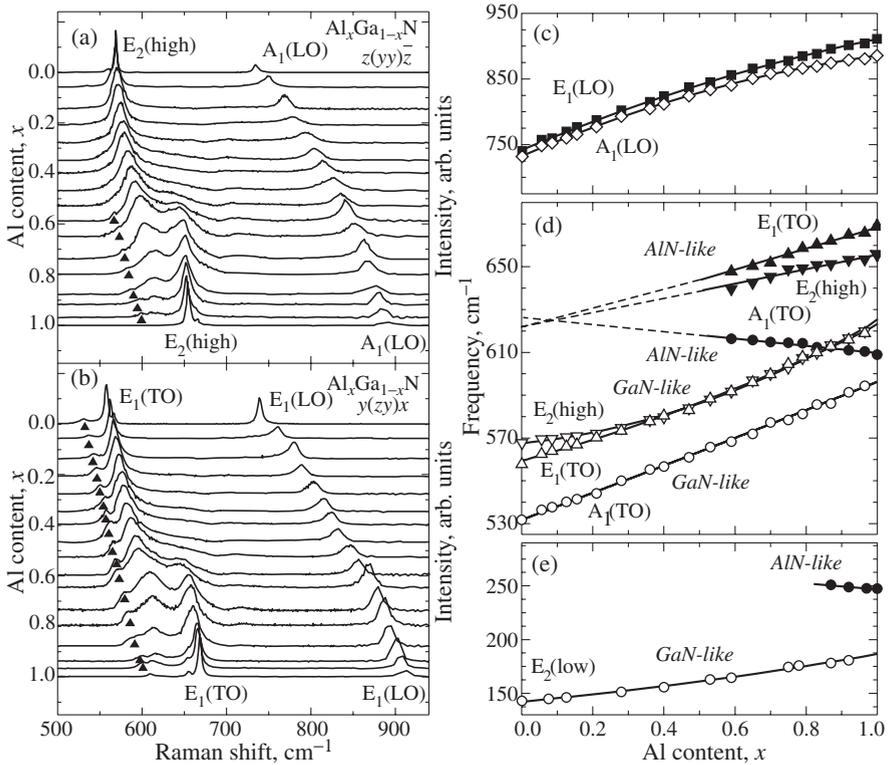


Рис. 2. (a, b) Рамановские спектры твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ в зависимости от содержания Al; (c-e) Зависимость частот оптических фононов твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ от содержания Al; символы — экспериментальные данные.

ТО фононы с большими волновым векторами и на LA или ТА фононы также с большими волновыми векторами. Такие процессы распада существенно влияют на время жизни LO фононов и, следовательно, на транспортные свойства горячих носителей, что важно учитывать при проектировании высокоскоростных устройств на основе GaN и InN [1, 2].

Изоэлектронные твердые растворы AlGaN являются многообещающими материалами для различных оптоэлектронных устройств, в частности для светоизлучающих устройств в голубой и ультрафиолетовой частях спектра, а также для создания различных высокотемпературных полупроводниковых устройств [3]. Задачи оценки состава твердых растворов AlGaN и степени их однородности являются ключевыми для успешного развития технологии этих

соединений. В результате проведенных исследований было показано, что рамановские спектры AlGaN могут быть интерпретированы в терминах тех же фононных мод, которые характерны для образующих их кристаллов, и впервые была получена полная картина поведения всех оптических фононов во всем диапазоне концентраций (рис. 2). Было установлено, что поведение LO фононов носит одномодовый характер, а остальных фононов — двухмодовый. Теоретический анализ изменений в динамике решетки AlGaN, базирующийся на рассмотрении статистических кластеров Ga в катионной подрешетке твердого раствора, позволил объяснить наблюдаемое в эксперименте поведение фононных мод. Сравнение результатов теории и эксперимента выявило, что рамановский спектр является очень чувствительным к составу и однородности твердых растворов AlGaN, что послужило основой для создания количественного метода характеризации этих материалов [4].

Вследствие отсутствия нитридных подложек, полупроводниковые нитридные структуры выращивают на инородных подложках. Это ведет к образованию остаточной деформации в слоях, которая, в основном, обусловлена различиями в коэффициентах термического расширения слоя и подложки. Ко-

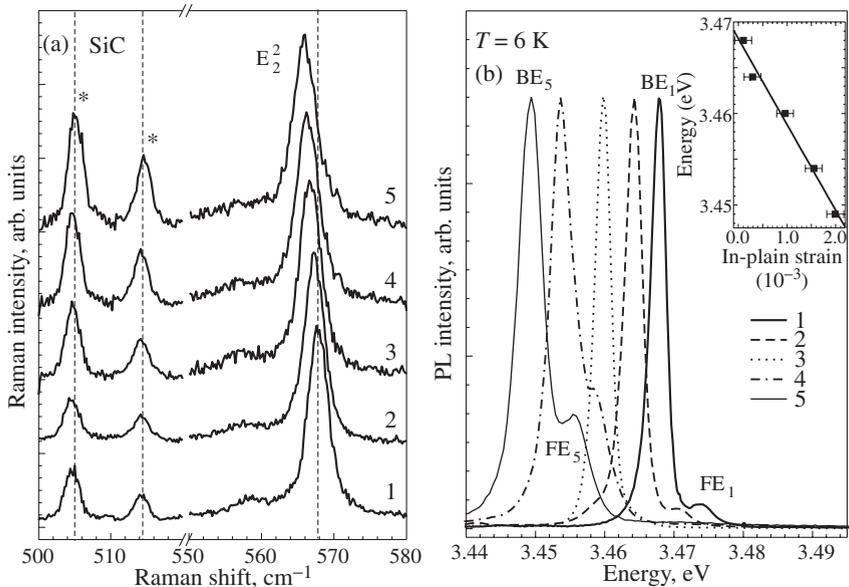


Рис. 3. Рамановские спектры (а) и спектры фотолюминесценции (б) слоев GaN, выращенных на SiC с использованием разных буферных слоев.

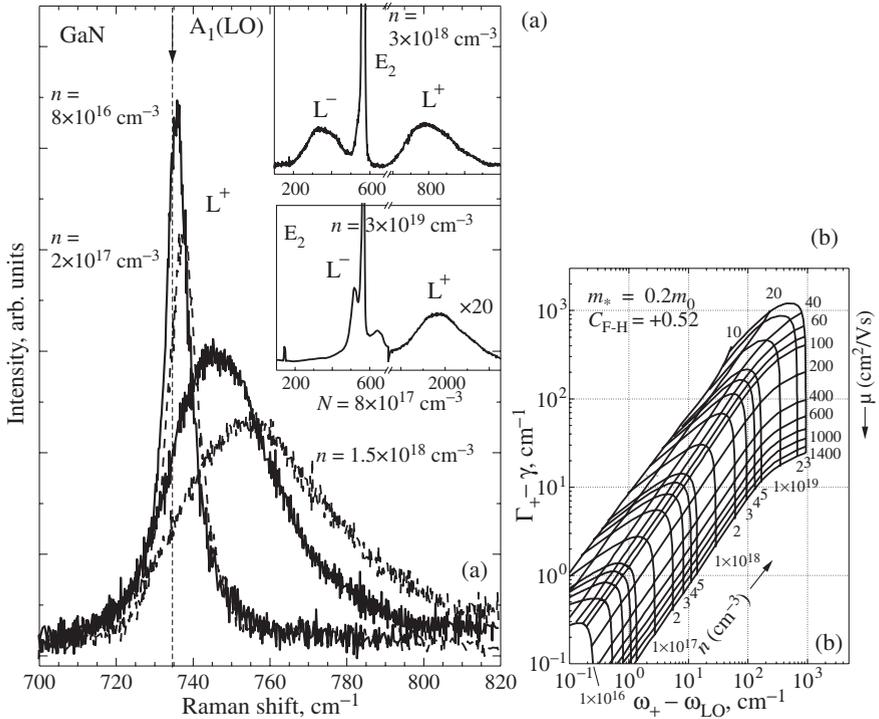


Рис. 4. (а) Рамановские спектры слоев GaN с разной концентрацией свободных электронов; (б) Номограмма для оценки концентрации и подвижности свободных электронов в GaN.

личественная информация о деформации весьма актуальна при создании приборных структур. По результатам рамановских исследований образцов гексагонального GaN, обладающих широким спектром остаточных деформаций (рис. 3а), удалось оценить такие фундаментальные параметры, как константы деформационного потенциала оптических фононных мод. В совокупности с теоретическим рассмотрением слоя GaN в условиях двуслойной деформации был создан количественный метод оценки нормальной и тангенциальной составляющих деформации в эпитаксиальных слоях GaN, основанный только на данных раман-спектроскопии [5]. Изучение спектров фотолюминесценции, выполненное на том же наборе образцов (рис. 3б), позволило установить коэффициент пропорциональности между сдвигом линии связанного экситона в гексагональном GaN и величиной тангенциальной составляющей напряжения в слое ($K = 20 \pm 3$ мэВ/ГПа). Известно, что в случае,

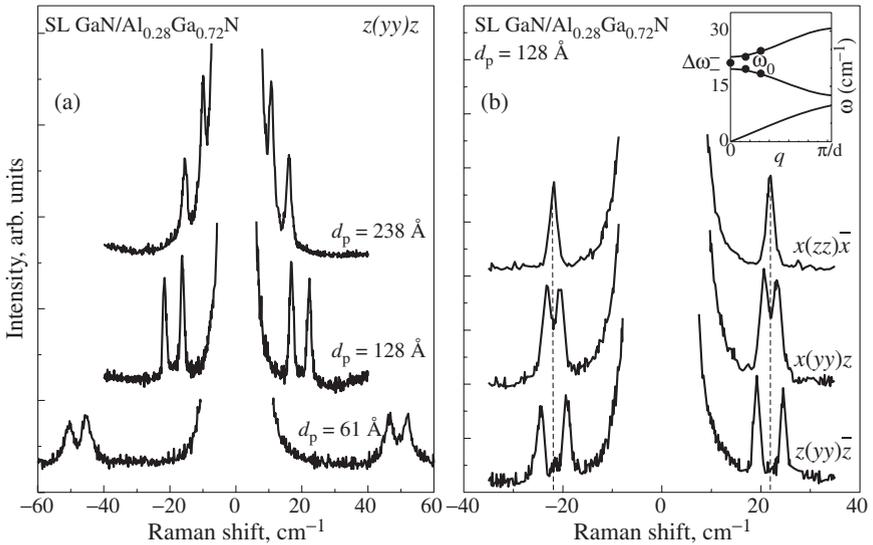


Рис. 5. Рамановские спектры CP GaN/AlGaIn в области акустических фононов: (а) для CP с различными периодами; (б) при разных геометриях эксперимента; на вставке показана сложенная акустическая фононная ветвь (LA).

когда частоты продольных оптических фононов и плазменных колебаний носителей заряда сравнимы по порядку величины, возникают две смешанные плазмон-фононные моды (L^+ , L^-), которые могут наблюдаться в рамановских спектрах [6]. Анализ частотного положения и ширины этих мод позволяет проводить оценку концентрации и подвижности свободных носителей заряда. Методом раман-спектроскопии были выполнены исследования поведения связанных фонон-плазмонных мод в образцах n -GaN с концентрацией электронов, изменяющейся в широком интервале от 10^{16} до $5 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Рамановские спектры, полученные на этих образцах, показаны на рис. 4а. Были выявлены основные механизмы, ответственные за рассеяние света на фонон-плазмонных модах. С использованием этих данных была рассчитана номограмма (рис. 4б), позволяющая по уширению и изменению частотного положения фонон-плазмонной моды симметрии A_1 определять концентрацию и подвижность носителей свободного заряда в n -GaN [7]. Оценки этих параметров из данных раман-спектроскопии в пределах 10–15% согласуются с результатами холловских и вольт-фарадных измерений в широкой области концентраций свободных носителей. Важнейшими преимуществами созданного метода являются его бесконтактность и локальность.

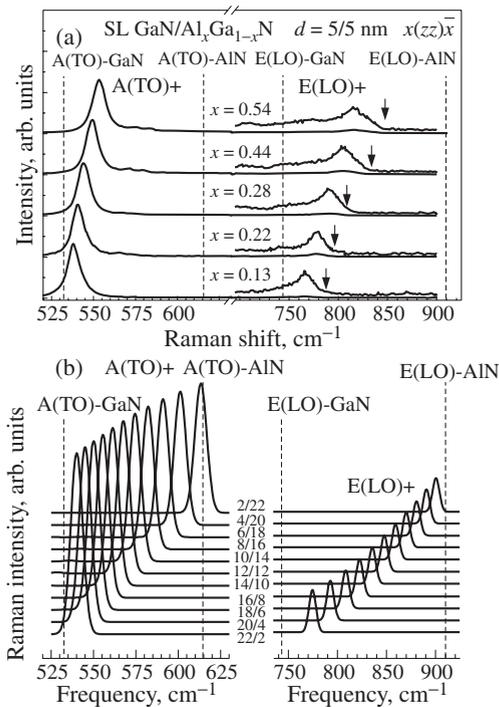


Рис. 6. (a) Экспериментальные рамановские спектры CP GaN/Al_xGa_{1-x}N; (b) Рассчитанные рамановские спектры CP GaN/AlN.

Методом Раман-спектроскопии были выполнены первые исследования поведения акустических и оптических фононных мод в гексагональных сверхрешетках GaN/Al_xGa_{1-x}N ($0 < x < 0,5$). Формирование сверхрешеток (CP) ведет к сложению зоны Бриллюэна в направлении роста, в результате чего в рамановском рассеянии появляются моды от сложенных акустических ветвей (рис. 5). Изучение этих мод позволяет получать информацию о периоде CP, дает сведения об усредненной скорости звука в CP и дисперсии акустической фононной ветви. В спектрах рамановского рассеяния всех исследованных CP в области оптических колебаний были обнаружены две группы линий, одна из которых характеризуется одномодовой, а другая двухмодовой зависимостью от соотношения толщин слоев CP. В результате численного моделирования динамических свойств CP GaN/Al_xGa_{1-x}N была установлена микроскопическая природа колебательных состояний, соответствующих наиболее интенсивным полосам в спектрах рамановского рассеяния. По результатам расчета предложена интерпретация экспериментальных спектров. Результаты компьютерного моделирования и расчеты в приближении диэлектрического

континуума позволили объяснить наблюдаемое поведение мод степенью их локализации в слоях, составляющих СР (локализованные и делокализованные моды), а механизм межслоевого взаимодействия приписать дальнедействующим диполь-дипольным силам. Эффект одновременного существования в СР мод, ограниченных слоями, которые отражают характеристики этих слоев, и делокализованных мод, несущих усредненные характеристики структуры, был использован для оценки деформации в слоях, составляющих СР, содержания Al в слое твердого раствора и соотношения между толщинами слоев GaN и $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ в СР [8, 9].

Литература

- [1] V. Yu. Davydov, Yu. E. Kitaev, I. N. Goncharuk, A. N. Smirnov, J. Graul, O. Semchinova, D. Uffmann, M. B. Smirnov, A. P. Mirgorodsky, and R. A. Evarestov, *Phys. Rev. B* **58**, 12899 (1998).
- [2] V. Yu. Davydov, V. V. Emtsev, I. N. Goncharuk, A. N. Smirnov, V. D. Petrikov, V. V. Mamutin, V. A. Vekshin, S. V. Ivanov, M. B. Smirnov, and T. Inushima, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3297 (1999).
- [3] *Gallium Nitrides I*, edited by J. I. Pankove and T. Moustakas, *Semiconductors and Semimetals*, Vol. **50**, (Academic, San Diego, CA, 1998).
- [4] V. Yu. Davydov, I. N. Goncharuk, A. N. Smirnov, A. E. Nikolaev, W. V. Lundin, A. S. Usikov, A. A. Klochikhin, J. Aderhold, J. Graul, O. Semchinova, H. Harima, *Phys. Rev. B* **65**, 125203 (2002).
- [5] V. Yu. Davydov, N. S. Averkiev, I. N. Goncharuk, D. K. Nelson, I. P. Nikitina, A. S. Polkovnikov, A. N. Smirnov, M. A. Jacobson, and O. K. Semchinova, *J. Appl. Phys.* **82**, 5097 (1997).
- [6] M. V. Klein, in *Light Scattering in Solids IV*, ed. M. Cardona, *Topic in Applied Physics*, Vol. **8**, (Springer, 1975).
- [7] V. V. Emtsev, V. Yu. Davydov, V. V. Kozlovskii, V. V. Lundin, D. S. Poloskin, A. N. Smirnov, N. M. Shmidt, A. S. Usikov, J. Aderhold, H. Klausning, D. Mistele, T. Rotter, J. Stemmer, O. Semchinova, and J. Graul, *Semicond. Sci. Technol.* **15**, 73 (2000).
- [8] V. Yu. Davydov, A. A. Klochikhin, I. E. Kozin, V. V. Emtsev, I. N. Goncharuk, A. N. Smirnov, R. N. Kyutt, M. P. Scheglov, A. V. Sakharov, W. V. Lundin, E. E. Zavarin, A. S. Usikov, *Phys. stat. sol. (a)* **188**, 863 (2001).
- [9] М.Б. Смирнов, С.В. Карпов, В.Ю. Давыдов, А.Н. Смирнов, Е.Е. Заварин, В.В. Лундин, *ФТТ* **47**, 716 (2005).