

GaN 薄膜的椭偏光谱研究

余养菁, 张斌恩, 李孔翌, 姜伟, 李书平, 康俊勇

(厦门大学 物理系 教育部微纳光电子材料与器件工程研究中心

福建省半导体材料及应用重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 采用椭圆偏振光谱法, 在 1.50 ~ 6.50 eV 光谱内, 研究了在蓝宝石衬底 (0001) 面上使用金属有机化学气相沉积 (MOCVD) 的方法制备的非掺杂纤锌矿结构 GaN 薄膜的光学性质。建立 GaN 表面层/外延层/缓冲层/衬底四层物理结构模型。与 Cauchy 和 Sellmeier 色散公式比较后选择了 Tanguy Extended 色散公式来分析 GaN 薄膜的光学性质。椭圆偏振光谱拟合结果表明, Tanguy Extended 色散公式能更准确、方便地描述 GaN 薄膜在全波段 (特别是带隙及带隙之上波段) 的色散关系。提供了 GaN 薄膜在 1.50 ~ 6.50 eV 光谱范围内的寻常光 (o 光) 和非寻常光 (e 光) 折射率和消光系数色散关系, 为定量分析 GaN 薄膜带边附近各向异性的光学性质提供了依据。

关键词: GaN 薄膜; 椭圆偏振光谱; 光学各向异性; 色散关系; 纤锌矿结构

中图分类号: TN304.2; O433.4 文献标识码: A 文章编号: 1003-353X (2011) 11-0821-05

Study of the GaN Film by Spectroscopic Ellipsometry

Yu Yangjing, Zhang Bin'en, Li Kongyi, Jiang Wei, Li Shuping, Kang Junyong

(Key Laboratory of Semiconductors and Applications of Fujian Province, Eng. Res. Center for Micro-Nano Optoelectronic Materials & Devices of State Education Ministry, Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Optical property of wurtzite GaN film was investigated by spectroscopic ellipsometry (SE) in the spectrum range of 1.50 ~ 6.50 eV. Unintentionally doped wurtzite GaN film was fabricated by metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) on (0001) sapphire. Four-layer physical structure model including surface layer, epilayer, buffer layer and substrate was built by analysis. Compared with common dispersion formulas such as Cauchy and Sellmeier, Tanguy Extended dispersion formulas was used to characterize optical property of wurtzite GaN film. According to the fitting result of SE, Tanguy Extended dispersion formulas can well characterize dispersion relation of refractive and extinction index with full waveband, especially around and above bandgap. The dispersion relation of refractive and extinction index of ordinary (o) and extraordinary (e) was offered, which is the base of quantitative analysis of anisotropic optical property of GaN film.

Key words: GaN film; spectroscopic ellipsometry; optical anisotropy; dispersion relation; wurtzite structure

EEACC: 2520D

0 引言

GaN 基宽带隙氮化物半导体具有优良的光学、电学性质, 在短波长 (蓝光和紫外光) 发光二极

基金项目: 国家自然科学基金重点专项 (60827004); 国家自然科学基金 (60776066); 国家 863 计划项目资助项目 (2011AA03A110)

管、激光二极管等光电子器件上得到广泛应用^[1]。近年来, 人们已对 GaN 的光学特性做了大量研究, 例如 S. Shokhovets 等人^[2]用反射谱分别研究了 III 族氮化物在带隙之下和带隙之上的吸收边特性; C. X. Lian 等人^[3]研究了 GaN 在可见-近红外区域的折射率色散关系; G. L. Yu 等人^[4]研究了寻常光 (o 光) 和非寻常光 (e 光) 折射率的差异等。但

主要研究集中于带隙之下的波段, 仍不能准确地描述 GaN 带隙及带隙之上波段的色散关系。因此, 必须通过更精确的测量手段对 GaN 在全波段 (尤其是带隙及带隙以上的波段) 的折射率及消光系数进行进一步分析, 获得全波段 GaN 的光学性质, 为 GaN 基光电子器件的进一步发展奠定重要基础。

本文采用椭圆偏振光谱仪测量了光谱范围 1.50 ~ 6.50 eV 的 GaN 外延薄膜, 建立了 GaN 表面层/GaN 外延层/GaN 缓冲层/蓝宝石衬底四层物理结构模型, 通过 Tanguy Extended^[5-7] 公式分析全波段范围的色散关系, 得出了不同角度下各向同性的 GaN 薄膜的椭圆偏振光谱。最后, 分析了 GaN 薄膜的光学各向异性, 得到 o 光和 e 光的折射率和消光系数。

1 样品与实验

在 GaN 基材料的外延中, SiC 和蓝宝石是目前应用最广泛的两种衬底, 本文的实验样品是在单面抛光的蓝宝石衬底 (0001) 面上, 采用金属有机化学气相沉积 (MOCVD) 的方法制备的非掺杂纤锌矿结构 GaN 外延薄膜。GaN 样品采用两步生长法: 首先, 蓝宝石衬底在 H₂ 气氛环境下进行高温处理 (>1 000 °C), 并形成富 Al 表面。为避免衬底被氮化, 将温度降至 473 °C, 而后, 以高纯度 H₂ 为载气, 通入三甲基镓和氨气, 在 500 Torr (1 Torr = 133 Pa) 的压力下进行 GaN 低温缓冲层生长; 其次, 将反应室压力降低至 200 Torr, 在衬底温度 1 045 °C 的条件下, 先通入低 V/III 比反应气体以实现岛状生长, 然后提高 V/III 比, 使其生长模式由三维生长转变为二维生长, 外延层逐渐长平, 实现高温 GaN 生长。通过扫描电子显微镜 (SEM) 测量了 GaN 薄膜的总厚度, 薄膜约为 2 858 nm, 如图 1 所示, 与外延监控曲线计算的厚度相符合。

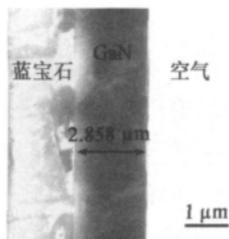


图 1 GaN 样品的扫描电镜截面图

Fig. 1 SEM cross sectional image of GaN sample

采用法国 Jobin Yvon 公司生产的可变角度的 UVSEL 扫描光谱型相位调制椭圆偏仪, 对 GaN 样品分别从 55°, 65° 和 75°, 以 0.01 eV 的步长测量了光谱范围 1.50 ~ 6.50 eV 的椭圆偏光谱。为得到生长在衬底上的 GaN 薄膜的光学常数, 必须建立合适的物理模型和色散模型来拟合测得的数据。由于生长用的蓝宝石衬底是单面抛光的, 入射光入射到蓝宝石背面时会发生漫反射, 反射光被探测器接收到的概率很小, 所以可以忽略蓝宝石背面的影响, 将它视为无限厚的衬底。同时, GaN 样品长时间暴露在空气中, 表面会因为氧化、玷污等原因形成覆盖层, 因此建立了 GaN 表面层/GaN 外延层/GaN 缓冲层/蓝宝石衬底四层物理结构模型, 其中表面层中空气和 GaN 的体积分数分别选取为 50%, 如图 2 所示。

L3 层	50% GaN	50% 空气
L2 层	GaN 外延层	
L1 层	GaN 缓冲层	
S 层	蓝宝石衬底	

图 2 GaN 样品的结构模型

Fig. 2 Structure model of GaN sample

在透明波段 (1.5 ~ 3.4 eV), 由于光子能量小于带隙, 同时外延层与衬底之间存在多重内部反射, 因此可以观测到干涉振荡, 该区域可以利用 Cauchy^[8] 或 Sellmeier^[9-10] 等经验公式来拟合; 吸收波段 (3.4 ~ 6.5 eV) 的光子能量大于带隙, GaN 外延层的吸收效应导致干涉振荡停止, 用 Cauchy 或 Sellmeier 公式对带隙及带隙之上波段的色散关系无法进行准确描述, 一般是通过逐点拟合法对带隙之上的波段进行拟合^[11], 这种方法对材料的光学常数不加以模型限制, 可以得到带隙之上色散曲线的大致趋势, 但对带隙之处及带隙以上波段的描述也不够准确, 而且得到的光学常数可能不连续。而 Tanguy Extended 色散公式是 Tanguy^[5-7] 在前人得出瓦尼埃激子 (Wannier Exciton) 复介电常数的基础之上推导出来的, 此公式考虑了激子效应的影响, 不但能有效地描述透明波段和吸收波段的光学常数, 而且可以较精确地表示出带隙处的拟合结果, 同时满足 Kramers-Kronig 色散关系^[12]。因此, 本文采用 Tanguy Extended 公式来描述 1.50 ~ 6.50 eV 光谱范围内 GaN 薄膜的光学常数。Tanguy Extended 公式表示如下

$$\varepsilon = 1 + \frac{a}{b - (E + i\Gamma)^2} + \frac{A\sqrt{R}}{(E + i\Gamma)^2} \{g[\xi(E + i\Gamma)] + g[\xi(-E - i\Gamma)] - 2g[\xi(0)]\} \quad (1)$$

其中

$$\xi(z) = \sqrt{\frac{R}{E_g - z}} \quad (2)$$

$$g(\xi) = 2\ln(\xi) - 2\pi\cot(\pi\xi) - 2\psi(\xi) - \frac{1}{\xi} \quad (3)$$

$$\psi(z) = \frac{d}{dz} \ln[\Gamma(z)] \quad (4)$$

$$k = \begin{cases} \text{Im}(\sqrt{\varepsilon}) & E < E_g \\ \text{Im}(\sqrt{\varepsilon}) + c(E - E_g) + d(E - E_g)^2 & E \geq E_g \end{cases} \quad (5)$$

式中: ε 为高频介电常数; a 和 b 分别对应吸收峰的高度和位置; E 为能量; Γ 为吸收边展宽; A 为谐振子强度; R 为激子束缚能; $\xi(z)$, $g(\xi)$ 和 $\psi(z)$ 为数学函数; E_g 为禁带宽度; k 为消光系数; c 和 d 分别对应带隙以上 k 值的线性项和平方项。

2 结果和讨论

2.1 GaN 薄膜的光学各向同性分析

由于 GaN 中 o 光和 e 光折射率相差不超过 3%^[4], 首先将 GaN 外延层设定为光学各向同性, 基于测得的 GaN 样品的椭圆光谱, 研究 GaN 材料的光学性质。图 3 和图 4 是入射角分别为 55°, 65° 和 75° 的椭圆仪测量的 I_s 和 I_c 实验测量结果。 I_s 和 I_c 是椭圆仪测量得到的光强经傅里叶展开得到的傅里叶分量。由图可知, I_s 值在 1.50 ~ 3.38 eV 内随着光子能量增加而上下振荡, 在 3.38 ~ 3.45 eV 内随着光子能量增加急剧上升, 在 3.45 ~ 6.5 eV 内随着光子能量增加平缓上升, 峰位在 3.45 eV, 此峰与激子有关; I_c 值在 1.50 ~ 3.43 eV 内随着光子能量增加而上下振荡, 在 3.43 ~ 6.50 eV 内随着光子能量增加先上升后下降, 在 3.43 eV 出现一个倒 V 形的尖峰, 可能与激子和带边强吸收相关。本文拟合获得的标准差 χ^2 、缓冲层厚度、外延层厚度、粗糙层厚度、带隙 E_g 以及激子束缚能 R 列于表 1, 拟合结果的 χ^2 越小, 说明实验数据和模型吻合的越好, 也表明所用的色散公式和物理模型越合理。从表中可以看到, 对于不同的入射角, 标准差 χ^2

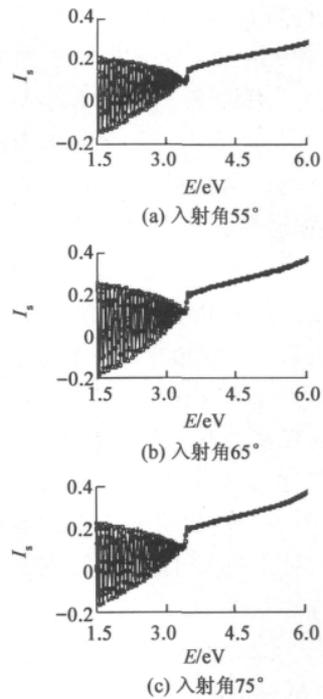


图 3 I_s 实验谱与拟合结果

Fig. 3 Experimental spectra and fitting results of I_s

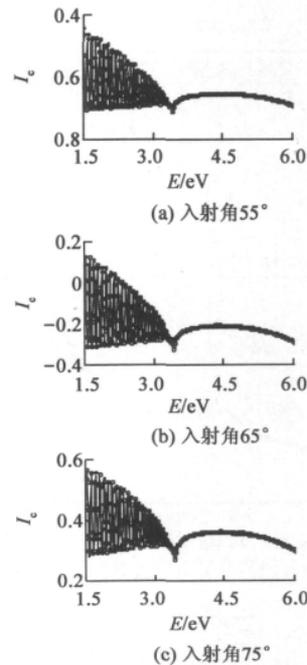


图 4 I_c 实验谱与拟合结果

Fig. 4 Experimental spectra and fitting results of I_c

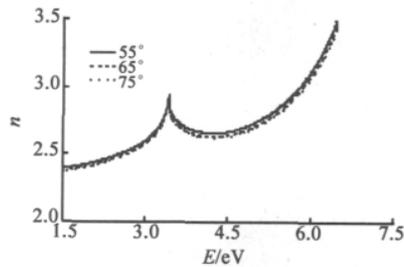
均在 0.18 左右, 拟合的各层厚度值与样品实验制备的厚度经验值基本吻合。GaN 薄膜的禁带宽度 E_g 在 3.45 ~ 3.46 eV 的范围内, 比实验值大 0.05 eV 左右, 这是由于通过实验测量得出的禁带宽度 $E_g = 3.4$ eV 对应的是吸收边为零的位置, 而实际禁带宽

度对应的是吸收边出现指数陡增的位置 ($E_g = 3.45 \text{ eV}$)^[13], 这种情况可能是由激子而非带-带跃迁引起的; 激子束缚能 R 值约为 20 meV , 与他人的结果一致^[13-14]。上述结果表明本文所构建的物理结构模型合理, 选用的 Tanguy Extended 色散公式能较好地描述 GaN 半导体材料的光学性质, 尤其是带边附近的特性。在此基础上, 进一步计算了不同入射角度下的 GaN 薄膜材料的折射率和消光系数的色散关系, 得到结果如图 5 所示。由图可见, 不同入射角拟合的折射率和消光系数的色散关系基本相同。在带隙之下, 各角度的消光系数几乎都为零; 在近带边处会出现一个指数陡增, 并在 3.45 eV 附近出现一个较尖锐的谱峰。本文所得的 GaN 薄膜的色散关系包含带隙之下、带隙和带隙之上全波段范围的折射率和消光系数, 相比于 T. Yang 等人^[8]用 Cauchy 色散公式拟合的结果或 G. Yu 等人^[9-10]用 Sellmeier 公式拟合的结果更精确和全面。

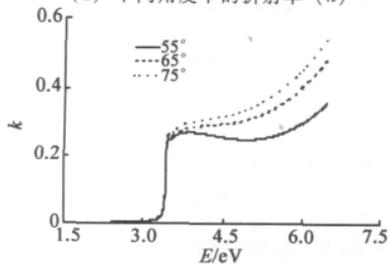
表 1 拟合结果中的各参数值

Tab. 1 Parameters of fitting results

椭圆偏振光与样品法线的夹角	55°	65°	75°
标准差 χ^2	0.18	0.18	0.18
缓冲层厚度/nm	6.33	7.79	8.07
外延层厚度/nm	2 884.60	2 914.3	2 919.2
粗糙层厚度/nm	6.82	5.79	5.30
带隙 E_g /eV	3.452	3.455	3.463
激子束缚能 R /meV	18.8	20.6	23.8



(a) 不同角度下的折射率 (n)



(b) 不同角度下的消光系数 (k)

图 5 不同角度实验谱的拟合结果

Fig. 5 Fitting results of experimental spectra for different incident angles

2.2 GaN 薄膜的光学各向异性分析

进一步分析表 1 数值和图 5 色散关系可得, 不同入射角的结果仍表现出一定的差异, 特别在带隙之上部分表现得更为明显。从表 1 和图 5 可以看到, 随着入射角度的增大, 带隙 E_g 和激子束缚能 R 递增; 折射率变小而消光系数增大。这些物理参量随入射角度有规律变化, 反映了 GaN 薄膜具有较强的各向异性。为了验证实验样品是否具有较强的各向异性, 本文对 65° 椭圆偏谱进行了各向异性拟合, 将其中的 GaN 外延层当作具有各向异性的介质进行拟合。各向异性是指不同的晶向会有不同的光学性质。偏振光的电场分量平行光轴的光定义为 e 光 ($E // c$), 垂直光轴的光定义为 o 光 ($E \perp c$), 各向异性介质的 o 光折射率和消光系数同 e 光不同。产生不同的原因是价带分裂, o 光和 e 光的吸收分别对应不同的带隙^[15]。其中, o 光的吸收对应的是 ($\Gamma_7^c - \Gamma_9^c$ 以及 $\Gamma_7^c - \Gamma_7^{v'}$) 之间跃迁带隙, e 光吸收对应 ($\Gamma_7^c - \Gamma_7^v$) 之间跃迁带隙, 如图 6 所示。

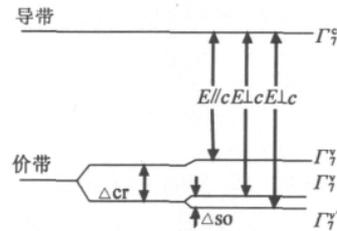


图 6 o 光、e 光的生成机制

Fig. 6 Generation mechanism of o and e light

Δ_{cr} 和 Δ_{so} 分别表示晶体-场以及自旋-轨道分裂能。他们两者的带隙不同, e 光对应的带隙比 o 光对应的带隙要大, 从而光学性质会存在差异, 即光学常数会不同^[16]。折射率与储存光子的能力成正比, GaN 吸收 o 光的带隙比较小, 因而 o 光更容易被储存, 折射率会更大。消光系数和折射率满足 Kramers-Kronig 色散关系, 随着光子能量增大而减小。拟合得到的各层厚度、标准差及相应的 o 光、e 光带隙与束缚能如下: $L_1 = 8.32 \text{ nm}$, $L_2 = 2 906.5 \text{ nm}$, $L_3 = 5.94 \text{ nm}$, $\chi^2 = 0.25$, $E_{g_o} = 3.454 \text{ eV}$, $R_o = 20.3 \text{ meV}$, $E_{g_e} = 3.497 \text{ eV}$, $R_e = 23.3 \text{ meV}$, 从拟合结果看, 将 GaN 平整层看作各向异性介质与各向同性介质在厚度、带隙与束缚能等方面没有明显差别, o 光、e 光的带隙与束缚能分别处于将 GaN 外延层看作各向同性介质的带隙与束缚能的两端, 也较为合理。

S. Shokhovets 等人^[17]研究了 GaN 在带隙之下 (光谱范围 1.5 ~ 3.0 eV) 的寻常光 (o 光) 以及非寻常光 (e 光) 的介电函数, 得到 $E_{g, \rho} = 3.450$ eV, $R_o = 21$ meV, $E_{g, \rho} = 3.504$ eV, $R_e = 24$ meV; J. F. Muth 等人^[13]分析透射谱测得的吸收系数, 给出 $E_{g, \rho} = 3.452$ eV, $E_{g, \rho} = 3.507$ eV, $R_o = 20.4$ meV, $R_e = 23.5$ meV。由于不同的实验所用的样品生长条件不同, 因此, 测量的带隙和激子束缚能会存在一定的偏差, 本文结果与其基本吻合, 并且 e 光的带隙比 o 光约大 50 meV, 激子束缚能约 20 meV, 本文结果与其一致。拟合的折射率和消光系数如图 7 所示, o 光、e 光的折射率和消光系数是有差别的, 将 GaN 平整层当作具有各向异性介质的拟合结果介于 o 光、e 光的结果之间, 从图 7 可知, 带隙之上波段的 o 光折射率比 e 光折射率大, o 光消光系数比 e 光消光系数小, 且差距随着能量的增大有逐渐增大的趋势。内嵌的小图为 3.2 ~ 3.6 eV 范围的消光系数, 可以看到明显的激子峰。由此表明本实验样品确实具有各向异性, 在带隙之上的波段会表现得更加明显。GaN 薄膜材料紫外波段器件对消光系数要求高, 则应将 GaN 薄膜材料看作各向异性介质进行拟合, 可以获得更为可靠的 GaN 薄膜材料光学性质。

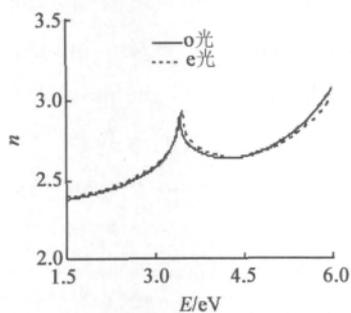
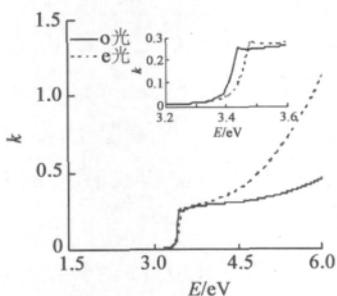
(a) o 光和 e 光的折射率 (n)(b) o 光和 e 光的消光系数 (k)

图 7 各向异性模型拟合的色散曲线

Fig. 7 Fitting dispersion curves of the anisotropic model

3 结语

本文采用椭圆偏振光谱法, 在 1.50 ~ 6.50 eV 光谱范围内研究了纤锌矿结构 GaN 外延平整薄膜的光学常数。根据 GaN 样品的外延过程, 建立合理的物理和色散模型。得到了合适的色散公式参数以描述 GaN 外延膜材料在全波段 (特别是带隙及带隙之上波段) 的光学常数, 弥补了相关研究的不足。提供了不同角度下各向同性的 GaN 薄膜在 1.50 ~ 6.50 eV 光谱范围内的折射率和消光系数色散关系; 提供了 GaN 薄膜在 1.50 ~ 6.50 eV 光谱范围内的寻常光 (o 光) 和非寻常光 (e 光) 折射率和消光系数色散关系, 为定量分析 GaN 薄膜带边附近各向异性光学性质提供了依据。

参考文献:

- [1] MONEMAR B. III-V nitrides—important future electronic materials [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 1999, 10 (4): 227–254.
- [2] SHOKHOVETS S, GOLDHAHN R, GOBSCH G, et al. Reflectivity investigation as a method for characterizing group III nitride films [J]. *J Appl Phys*, 1999, 86 (5): 2602–2610.
- [3] LIAN C X, LI X Y, LIU J. Study on refractive index of GaN by spectroscopy ellipsometry [J]. *J Infrared Millim Waves*, 2004, 23 (4): 262–264.
- [4] YU G L, ISHIKAWA H, EGAWA T, et al. Polarized reflectance spectroscopy and spectroscopic ellipsometry determination of the optical anisotropy of gallium nitride on sapphire [J]. *Jpn J Appl Phys*, 1997, 36 (8A): 1029–1031.
- [5] TANGUY C. Optical dispersion by wannier excitons [J]. *Phys Rev Lett*, 1995, 75 (22): 4090–4093.
- [6] TANGUY C. Refractive index of direct bandgap semiconductors near the absorption threshold: influence of excitonic effects [J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1996, 32 (10): 1746–1751.
- [7] TANGUY C, LEFEBVRE P, MATHIEU H, et al. Analytical model for the refractive index in quantum wells derived from the complex dielectric constant of Wannier excitons in noninteger dimensions [J]. *J Appl Phys*, 1997, 82 (2): 798–802.

(下转第 865 页)

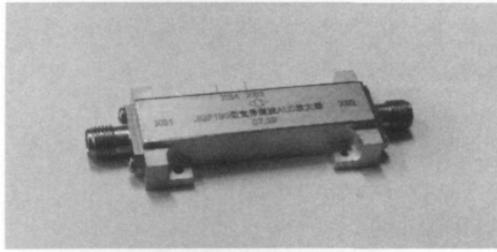


图9 2 ~ 18 GHz 宽带 ALC 放大器实物图

Fig. 9 Photograph of 2 - 18 GHz broadband ALC amplifier

4 结论

本文论述了一种超宽带 ALC 放大器, 具有闭环控制功能, 由宽带放大器、宽带电调衰减器、宽带检波器、宽带均衡器及闭环控制器组成, 比较复杂, 技术难度较大。通过对检波电压及衰减平坦度与输出功率平坦度的研究, 使稳幅输出稳定在 12.5 ~ 13.5 dBm。

超宽带 ALC 放大器在微波薄膜混合集成电路

工艺线加工制作, 箱体为可伐镀金, 平行封焊保证气密。其体积、可靠性及可调试性与传统 ALC 电路相比具有明显优势, 在超宽带系统中有着良好的应用前景。

参考文献:

- [1] 黎剑, 章煜. 一种无过冲 RF 功率控制技术的研究及实现 [J]. 通信对抗, 2008 (4): 42 - 45.
- [2] 顾其铮, 项家桢, 彭孝康. 微波集成电路设计 [M]. 北京: 人民邮电出版社, 1978: 603 - 604.

(收稿日期: 2011 - 04 - 26)



作者简介:

高长征 (1968—), 男, 河北人, 高级工程师, 研究方向为射频与微波混合集成电路。

(上接第 825 页)

- [8] YANG T, GOTO S, KAWATA M, et al. Optical properties of GaN thin films on sapphire substrates characterized by variable-angle spectroscopic ellipsometry, [J]. Jpn J Appl Phys, 1998, 37 (10A): 1105 - 1108.
- [9] YU G, WANG G, ISHIKAWA H, et al. Optical properties of wurtzite structure GaN on sapphire around fundamental absorption edge (0.78 - 4.77 eV) by spectroscopic ellipsometry and the optical transmission method [J]. Appl Phys Lett, 1997, 70 (24): 3209 - 3211.
- [10] KAWASHIMA T, YOSHIKAWA H, ADACHI S, et al. Optical properties of hexagonal GaN [J]. J Appl Phys, 1997, 82 (7): 3528 - 3535.
- [11] TOMPKINS H G, IRENE E A. Handbook of ellipsometry [K]. New York: William Andrew Inc, 2005: 676 - 677.
- [12] LUCARINI V, SAARINEN J J, PEIPONEN K E, et al. Kramers - Kroing relations in optical materials research [M]. Heidelberg: Springer, 2005: 44 - 47.
- [13] MUTH J F, LEE J H, SHMAGIN I K, et al. Absorption coefficient, energy gap, exciton binding energy, and recombination lifetime of GaN obtained from transmission measurements [J]. Appl Phys Lett, 1997, 71 (18): 2572 - 2574.

- [14] SHAN W, LITTLE B D, FISCHER A J, et al. Binding energy for the intrinsic excitons in wurtzite GaN [J]. Phys Rev: B, 1996, 54 (23): 16369 - 16372.
- [15] JIANG W, LIN W, LI S P, et al. Optical anisotropy of AlN epilayer on sapphire substrate investigated by variable-angle spectroscopic ellipsometry [J]. Optical Materials, 2010, 32 (9): 891 - 895.
- [16] KIM T S, YOUN C J, JEONG T S. Splitting of the valence band for polycrystalline ZnO [J]. Journal of the Korean Physical Society, 2001, 38 (1): 42 - 46.
- [17] SHOKHOVETS S, GOLDHAHN R, GOBSCH G, et al. Determination of the anisotropic dielectric function for wurtzite AlN and GaN by spectroscopic ellipsometry [J]. J Appl Phys, 2003, 94 (1): 307 - 312.

(收稿日期: 2011 - 06 - 23)

作者简介:

余养菁 (1986—), 男, 福建人, 硕士研究生, 主要从事 III 族氮化物的光学性质研究;



李书平 (1973—), 男, 福建人, 博士, 教授, 主要从事半导体光电子材料与器件的理论与实验研究。