

# 利用光致发光法测定 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 外延膜中的铝元素含量

王雪蓉 魏莉萍 郑会保 刘运传 周燕萍 孟祥艳

(中国兵器工业集团公司第五三研究所, 山东 济南 250031)

**摘要** 采用深紫外光致发光技术测量  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  半导体异质外延膜的禁带宽度, 结合 Material Studio 软件中的 CASTEP 模块模拟计算  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  异质外延膜材料的弯曲因子, 测定了  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  外延膜样品中的 Al 元素物质的量分数。结果表明, 发射波长为 224.3 nm 的 HeAg 激光器能够激发  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  半导体材料产生发光现象。CASTEP 软件模拟计算得到  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  的弯曲因子为  $1.01462 \pm 0.06772$  eV, 认为其弯曲因子在 1.0 eV 附近, 由此可以理论计算得到具有 Al 组分梯度的一系列  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  外延膜样品中的 Al 元素物质的量分数。

**关键词** 薄膜; AlGa<sub>x</sub>N 外延膜; 光致发光; 弯曲因子; CASTEP 软件

**中图分类号** O649.1; O471.5 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/LOP49.051601

## Al Contents of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Epitaxial Films Studied by Photoluminescence Technique

Wang Xuerong Wei Liping Zheng Huibao Liu Yunchuan  
Zhou Yanping Meng Xiangyan

(Institute 53 of China North Industries Group Corporation, Jinan, Shandong 250031, China)

**Abstract** Deep-ultraviolet photoluminescence technique is used to investigate the band gaps of  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  epitaxial films. The bowing parameter of  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  is studied by CASTEP module of Material Studio simulation software and the Al molar fractions of  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  epitaxial films are researched. The result shows that the HeAg laser with 224.3 nm emission wavelength can make  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  material produce luminescence. The bowing parameter of  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  epitaxial film is calculated with CASTEP software simulation to be  $1.01462 \pm 0.06772$  eV, from which we can calculate the Al molar fractions of  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  epitaxial films.

**Key words** thin films; AlGa<sub>x</sub>N epitaxial film; photoluminescence; bowing parameter; CASTEP software

**OCIS codes** 160.5293; 310.6860; 310.6805

## 1 引言

氮化镓(GaN)基材料的光电性质是决定紫外传感器件性能的主要因素,而光电性能依赖于元素成分和晶体质量。为了实现 GaN 基材料可见光盲区的紫外光响应,即实现紫外传感器只对所需紫外波段响应,需要向其晶格中掺入高含量的 Al 元素。在日盲区紫外探测范围,AlGa<sub>x</sub>N 合金具有禁带宽度大、导热性能好、电子漂移饱和速度高以及化学稳定性好等优点。随着合金中 Al 组分的改变,禁带宽度在 3.4~6.2 eV 之间连续可调,对应截止波长范围为 200~365 nm,能在不受可见光辐射影响的条件下探测日盲区特性<sup>[1,2]</sup>。

光致发光技术的基本原理是当半导体受到光子能量带隙的光照射时,价带电子将被激发至导带,同时在价带中形成空穴,非平衡的电子和空穴可越过禁带发生复合,或通过禁带中的局域态发生复合,其能量以光子的形式释放。半导体光致发光的物理过程大致分为光吸收、光生非平衡载流子的弛豫扩散以及电子-空穴

收稿日期: 2011-10-11; 收到修改稿日期: 2011-10-21; 网络出版日期: 2012-02-09

基金项目: “十一五”化学计量项目资助课题。

作者简介: 王雪蓉(1985—),女,硕士,助理工程师,主要从事材料理化检测方面的研究。

E-mail: wangxuerong19851228@126.com

的辐射复合发光三个步骤。测量光致发光光谱时,一般将激光器波长固定,扫描探测光的波长,记录样品在不同波长下的发光强度,即光致发光谱是发光强度按光子能量分布的曲线<sup>[3,4]</sup>。

半导体光致发光测量是非破坏性的,对样品的尺寸形状以及样品两个表面的平行度等都没有特殊要求,在光谱上可达到很高的分辨率,可提供半导体的大量本征性质和杂质缺陷的信息,适合进行薄层和微区的分析,可分析样品的深度为  $1\ \mu\text{m}$ <sup>[5]</sup>。光致发光谱中激发光峰的能量对应于外延膜的禁带宽度  $E_g$ ,通过禁带宽度与组分关系的理论公式可以得到 Al 含量  $x$ ,  $E_g(\text{AlN})$ 、 $E_g(\text{GaN})$  分别为 AlN 和 GaN 的禁带宽度理论值,二次项系数  $b$  为弯曲因子。通常  $b$  的确定方法有两种:一是根据高分辨 X 射线衍射技术或背散射技术确定出元素含量,根据紫外可见光分光光度技术或光致发光技术确定禁带宽度  $E_g$ ,再通过拟合曲线得到  $b$  值<sup>[6~8]</sup>;二是采用 Material Studio 软件中的 CASTEP 模块进行理论模拟。本文采用后一种方法来确定  $b$  值<sup>[9~12]</sup>。

利用 Material Studio 软件中的 CASTEP 模块可以对半导体外延片的能带结构进行模拟。CASTEP 是一个基于密度泛函理论(DFT)的从头算量子力学程序,利用总能量平面波赝势方法,将粒子势用赝势替代,电子波函数用平面波基组展开,电子与电子间相互作用的交换和相关势由局域密度近似(LDA)或广义梯度近似(GGA)进行校正,是目前较为准确的电子结构计算的理论方法。具体地说,如果给定初始的原子排列,CASTEP 能解出此系统最稳定时电子的分布、系统总能量以及各原子的受力情况,由于量子力学足以精确地描述原子间的交互作用,CASTEP 便能根据原子间受力的情形来移动原子,进行分子动力学模拟。CASTEP 结合了量子力学和分子动力学这两种基础理论,因此对于原子尺度上发生变化而造成的物理或化学现象都具有极佳的预测能力<sup>[13,14]</sup>。

纤锌矿结构 AlGa<sub>x</sub>N 晶体属于 p63mc 空间群,对称性为  $C_{6v}^4$ ,其晶格常数随着 Al 组分含量的变化介于二元化合物 GaN(晶格常数  $a=b=0.3189\ \text{nm}$ ,  $c=0.5185\ \text{nm}$ ) 和 AlN( $a=b=0.3111\ \text{nm}$ ,  $c=0.4978\ \text{nm}$ ) 之间,空间坐标轴的夹角  $\alpha=\beta=90^\circ$ ,  $\gamma=120^\circ$ ,其晶胞结构由 Al 的六角密堆积和 Ga 的六角密堆积反向套构而成,其中部分 Ga 原子被 Al 原子替代<sup>[15]</sup>。

## 2 实 验

实验样品为 Al 元素物质的量分数依次增大的 4 片 Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N 外延膜样品,分别编号为 A、B、C、D。实验仪器:MINI PL/Raman 宽带隙深紫外光致发光仪;激光器为 PSI HeAg 30,发射波长为 224.3 nm,发射光经光栅单色仪分光,由光电倍增管接收后,通过计算机采样收集数据。实验条件:先用仪器自带的 AlGa<sub>x</sub>N 薄膜样品进行零点校准和波长校准,再各随机选取样品上 10 个点进行扫描,扫描范围分别为 280~350、220~310、190~280、200~275,扫描步长为 2 nm,每步脉冲数为 5,实验在室温下进行,激光能量为 0.325  $\mu\text{J}$ 。

本实验中 AlGa<sub>x</sub>N 外延膜的能带结构采用 CASTEP 软件包完成,其基本原理是第一性原理 DFT,计算中交换关联函数采用 GGA 下的 Perdew-Bueke-Ernzerhof (PBE) 梯度修正函数,采用超软赝势描述价电子的相互作用,各原子的赝势计算选取的价电子分别是 Al( $3s^2 3p^1$ )、Ga( $3d^{10} 4s^2 4p^1$ )、N( $2s^2 2p^3$ )。计算中采用 16 原子的 Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N 超晶胞(对应于  $2\times 2\times 1$  结构)来建立 AlGa<sub>x</sub>N 纤锌矿模型,通过调整 Al 原子的个数来改变 Al 元素的含量。

二元化合物 GaN 和 AlN 的平面波截止能量分别设为 600 eV 和 450 eV,三元化合物 Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N 的平面波截止能量设为 295 eV,系统总能量和电荷密度在布里渊区的积分计算采用 Monkhorst-Pack 方案选择  $k$  网格点为  $5\times 5\times 5$ 。在自洽场运算中,采用 BFGS 算法(由 Broyden, Fletcher, Goldfarb, Shannon 提出的一种能对固定外应力的晶胞进行优化的算法)对模型进行优化,收敛精度设为每原子  $1.0\times 10^{-5}$  eV,原子间相互作用力的收敛标准设为 0.3 eV/nm,晶体内应力的收敛标准设为 0.1 GPa,原子最大位移收敛标准设为 0.01 nm。模拟过程中,设定 Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N 中 Al 组分含量即  $x$  值分别为 0、0.125、0.25、0.325、0.5、0.625、0.75、0.875 和 1。

## 3 结果与讨论

### 3.1 光致发光法测量样品的禁带宽度

图 1 是室温下仪器自带 AlGa<sub>x</sub>N 样品在室温下的光致发光谱。由图中可以看出,仪器自带 AlGa<sub>x</sub>N 样品

的发光峰位置恰好在 363 nm 处,因此实验时不需要进行波长校准。

图 2 是激光强度为  $0.325 \mu\text{J}$  时,各  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  外延膜样品的室温光致发光谱。从图中可以看出,A、B、C、D 样品的发光峰位置依次向短波长方向移动,发光峰能量依次增大,各样品的发光峰峰形较尖锐,半峰全宽较小,说明样品的纵向均匀性比较好,晶体质量比较高。表 1 列出  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  样品在随机选择的 10 个不同位置处的发光峰能量,激光能量为  $0.325 \mu\text{J}$ 。

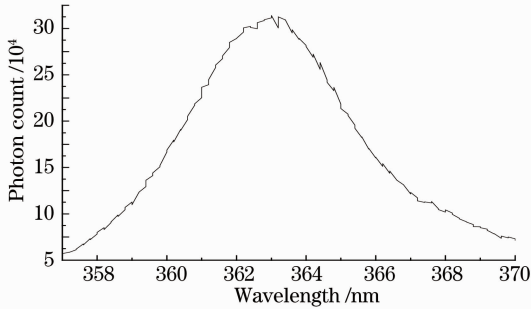


图 1 室温下仪器自带 AlGa<sub>N</sub> 样品的光致发光谱  
Fig. 1 Photoluminescence spectrum of AlGa<sub>N</sub> at room temperature

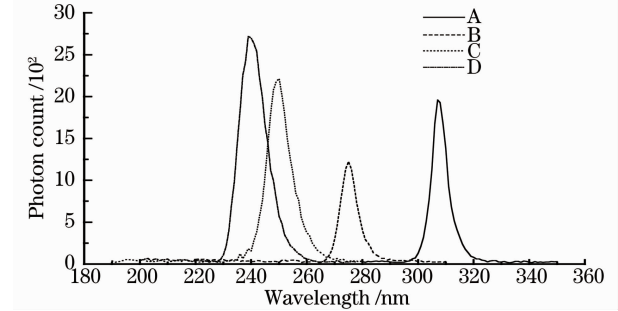


图 2 各  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  外延膜样品的室温光致发光谱  
Fig. 2 Photoluminescence spectra of four  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  epitaxial film samples at room temperature

表 1  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  样品 10 个不同位置处的发光峰能量

Table 1 Luminescence peak energies of four  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  film samples at ten different locations

Number	$E_g/\text{eV}$			
	A	B	C	D
1	3.978	4.499	4.960	5.225
2	4.026	4.499	4.960	5.208
3	4.026	4.499	4.960	5.225
4	4.001	4.499	4.884	5.208
5	4.023	4.499	4.923	5.208
6	3.933	4.499	4.960	5.208
7	4.026	4.499	4.960	5.241
8	4.026	4.499	5.002	5.241
9	4.026	4.493	4.998	5.241
10	4.026	4.499	4.998	5.241
Mean	4.009	4.498	4.960	5.225
Standard deviation	0.031	0.002	0.036	0.016

### 3.2 利用软件模拟分析外延膜的弯曲因子

利用 CASTEP 对不同 Al 组分含量  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  外延膜样品的能带结构进行几何结构优化模拟时,首先要建立六方晶系的晶体模型,然后进行计算。 $\text{GaN}$  和  $\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$  的纤锌矿晶体模型分别如图 3 和图 4 所示。

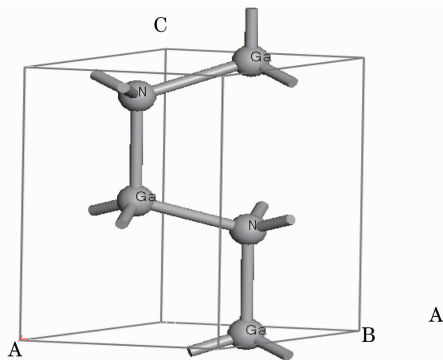


图 3  $\text{GaN}$  纤锌矿晶体模型

Fig. 3 Crystal structure for GaN wurtzite cell

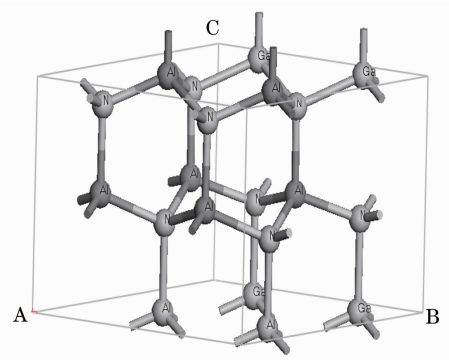


图 4  $\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$  的纤锌矿晶体模型

Fig. 4 Crystal structure for  $\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$  wurtzite cell

利用 GGA 通常会导致带隙计算值偏低的现象,其原因是 GGA 对电子与电子之间的交换关联作用处理不足,这也是能带结构计算的普遍问题,因此需要对模拟结果进行修正。对于二元化合物 GaN 和 AlN,可将其整个导电带的能带向上平移,使二者的带隙值与实验值 3.42 eV 和 6.25 eV 相符合;对于三元化合物  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ,则根据 GaN 和 AlN 的能带修正值计算剪刀算子,再进行线性修正。图 5 给出了  $\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$  修正前后的能带结构图。由图中可以看出  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  的能带结构中导带底和价带顶都位于布里渊区的 G 点上,这反映出  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  具有直接带隙能带结构的典型特征。

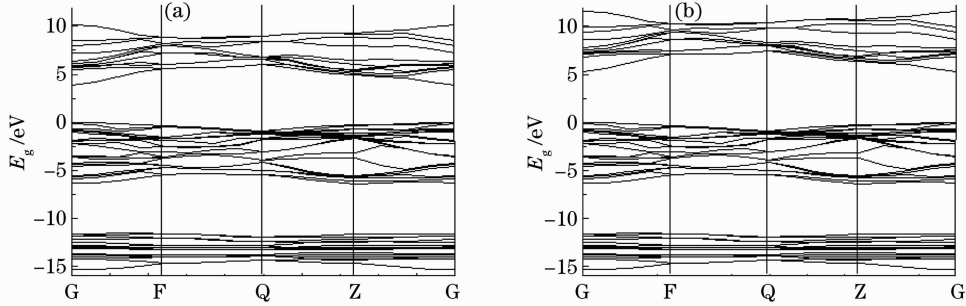


图 5  $\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$  (a)修正前和(b)修正后的能带结构图

Fig. 5 Energy-band structures of  $\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$  (a) before and (b) after correction

表 2 列出了不同 Al 元素含量的  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  禁带宽度的模拟值和修正后的值。从中可以看出,随着 Al 组分含量的增大,禁带宽度逐渐增大,二者的关系如图 6 所示。

表 2  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  禁带宽度的模拟值和修正后的值

Table 2 Band gaps of  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  films with different Al contents before and after correction

	Scissors operator		
	Simulated $E_g/\text{eV}$	$\Delta E_g/\text{eV}$	Corrected $E_g/\text{eV}$
GaN	1.9908	1.4292	3.42
$\text{Al}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{N}$	2.2339	1.4259	3.6598
$\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$	2.5158	1.4226	3.9384
$\text{Al}_{0.375}\text{Ga}_{0.625}\text{N}$	2.8381	1.4193	4.2574
$\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$	3.2154	1.4159	4.6008
$\text{Al}_{0.625}\text{Ga}_{0.375}\text{N}$	3.5113	1.4126	4.9305
$\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$	3.9027	1.4093	5.312
$\text{Al}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}\text{N}$	4.3481	1.406	5.7541
AlN	4.8473	1.4027	6.25

根据  $E_g$  与组分的对应关系理论公式对曲线做回归得到弯曲因子  $b$  为  $1.01462 \pm 0.06772$  eV。

由上文已得出的各  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  外延膜的禁带宽度  $E_g$ ,根据禁带宽度与组分关系的理论公式

$$E_g(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}) = xE_g(\text{AlN}) + (1-x)E_g(\text{GaN}) - bx(1-x), (1)$$

可得到 Al 组分含量  $x$ ,其中  $E_g(\text{AlN}) = 3.42$  eV,  $E_g(\text{GaN}) = 6.25$  eV,  $b = 1.01462$  eV,即

$$E_g = 3.42x + 6.25(1-x) - 1.01462x(1-x) = 3.42 + 1.81538x + 1.01462x^2. (2)$$

计算得到 A、B、C、D 4 种外延膜样品中的 Al 元素物质的量分数分别为 0.280、0.470、0.628 和 0.711。

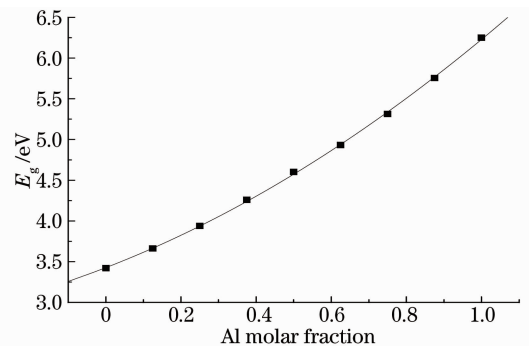


图 6 Al 元素物质的量分数与禁带宽度关系图

Fig. 6 Relation between band-gap and Al molar fraction

## 4 结 论

采用深紫外光致发光技术测量  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  异质外延膜的禁带宽度,结合 CASTEP 软件模拟计算

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  异质外延膜材料的弯曲因子  $b$ , 研究了  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  外延膜样品中的 Al 元素物质的量分数。结果表明, 发射波长为 224.3 nm 的 HeAg 激光器能够激发  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  材料产生发光现象, CASTEP 软件模拟计算得  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  的弯曲因子  $b$  为  $1.01462 \pm 0.06772$  eV, 认为其弯曲因子应该在 1.0 eV 附近, 由此可以理论计算得到具有 Al 组分梯度的一系列  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  外延膜样品中的 Al 元素物质的量分数。

### 参 考 文 献

- Xie Zili, Zhang Rong, Xiu Xiangqian *et al.*. MOCVD growth and characterization of high-quality AlGaIn materials for UV detector DBR structures[J]. *Acta Physica Sinica*, 2007, **56**(11): 6717~6720  
谢自力, 张荣, 修向前等. 用于紫外探测器 DBR 结构的高质量 AlGaIn 材料 MOCVD 生长及其特性研究[J]. *物理学报*, 2007, **56**(11): 6717~6720
- Hao Ruiting, Liu Huanlin. Ultraviolet detectors and their developments[J]. *Optoelectron. Technol.*, 2004, **24**(2): 129~133  
郝瑞亭, 刘焕林. 紫外探测器研究进展[J]. *光电技术*, 2004, **24**(2): 129~133
- Xue Chenyang, Zhang Wendong. Semiconductor Thin Film Spectroscopy[M]. Beijing: Science Press, 2008. 105~108  
薛晨阳, 张文栋. 半导体薄膜光谱学[M]. 北京: 科学出版社, 2008. 105~108
- Chen Qian, Xie Quan, Yang Chuanghua *et al.*. First-principles calculation of electronic structure and optical properties of  $\text{Mg}_2\text{Si}$  with doping[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(1): 229~235  
陈茜, 谢泉, 杨创华等. 掺杂  $\text{Mg}_2\text{Si}$  电子结构及光学性质的第一性原理计算[J]. *光学学报*, 2009, **29**(1): 229~235
- Xu Zhenjia. Detection and Analysis of Semiconductor[M]. Beijing: Science Press, 2007. 142~146  
许振嘉. 半导体的检测与分析[M]. 北京: 科学出版社, 2007. 142~146
- Li Shutu, Jiang Fengyi, Fan Guanghan *et al.*. The bowing parameters and Stokes shift in InGaIn film[J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(6): 751~755  
李述体, 江凤益, 范广涵等.  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  薄膜的弯曲因子及斯托克斯移动研究[J]. *光学学报*, 2004, **24**(6): 752~754
- Wang Huan, Yao Shude, Pan Yaobo *et al.*. Strain in AlInGaIn thin films caused by different contents of Al and In studied by Rutherford backscattering/channeling and high resolution X-ray diffraction[J]. *Acta Physica Sinica*, 2007, **56**(6): 3350~3353  
王欢, 姚淑德, 潘尧波等. 用卢瑟福背散射/沟道技术及高分辨 X 射线衍射技术分析不同 Al 和 In 含量的 AlInGaIn 薄膜的应变[J]. *物理学报*, 2007, **56**(6): 3350~3353
- Ding Zhibo, Yao Shude, Wang Kun *et al.*. Characterization of crystal lattice constant and strain of GaN epilayers with different  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  and AlN buffer layers grown on Si(111)[J]. *Acta Physica Sinica*, 2006, **55**(6): 2977~2980  
丁志博, 姚淑德, 王坤等. Si(111)衬底上生长有多缓冲层的六方 GaN 晶格常数计算和应变分析[J]. *物理学报*, 2006, **55**(6): 2977~2980
- Yenkuang Kuo, Boting Liou, Shenghorng Yen. Vegard's law deviation in lattice constant and band gap bowing parameter of zincblende  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ [J]. *Opt. Commun.*, 2004, **237**(4-6): 363~369
- Chen Dafeng, Ren Xiaomin, Ren Aiguang *et al.*. Band structure and bowing parameter of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ [J]. *Opt. & Optoelectron. Technol.*, 2006, **4**(4): 16~18  
陈达峰, 任晓敏, 任爱光等.  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  能带结构和 Bowing 参数的研究[J]. *光学与光电技术*, 2006, **4**(4): 16~18
- M. Ferhat, J. Furthmuller, F. Bechstedt. Gap bowing and Stokes shift in  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  alloys: first-principles studies[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**(8): 1394~1396
- Wenwei Lin, Yenkuang Kuo, Boting Liou. Band-gap bowing parameters of zincblende ternary III-nitrides derived from theoretical simulation[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2004, **43**(1): 113~114
- Zhang Fuchun, Zhang Zhiyong, Zhang Weihua *et al.*. First-principles calculation of electronic structure and optical properties of AZO( $\text{ZnO}:\text{Al}$ )[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(4): 1025~1031  
张富春, 张志勇, 张威虎等. AZO( $\text{ZnO}:\text{Al}$ ) 电子结构与光学性质的第一性原理计算[J]. *光学学报*, 2009, **29**(4): 1025~1031
- Zhou Shiyun, Xie Quan, Yan Wanjuan *et al.*. First-principles calculation of electronic structure and optical properties of  $\text{CrSi}_2$  with doping Mn[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(10): 2848~2853  
周士芸, 谢泉, 闫万娟等. 锰掺杂二硅化铬电子结构和光学性质的第一性原理计算[J]. *光学学报*, 2009, **29**(10): 2848~2853
- Lu Wen, Lei Tianmin. First-principle study of electronic and optical properties of the wurtzite structure GaN[J]. *Electron. Technol.*, 2009, **22**(5): 55~57  
陆稳, 雷天民. 纤锌矿 GaN 光电性质的第一性原理研究[J]. *电子科技*, 2009, **22**(5): 55~57