

GaN_{1-x}P_x 三元合金的红外谱*

陈敦军 沈波 许福军 陶亚奇 赵红 张荣 郑有焘

(南京大学江苏省光电子信息功能材料重点实验室, 南京 210093)

摘要: 对 GaN_{1-x}P_x 三元合金进行了红外谱的测试和拟合. 分析结果表明在 GaN_{1-x}P_x 三元合金中存在两个彼此竞争的机制制约着载流子浓度的变化. 一个是来自等电子陷阱的影响, 它将减少三元合金中载流子的浓度; 另一个来自缺陷的影响, 它将增加三元合金中载流子的浓度. 对合金介电函数的倒数的虚部进行了计算, 其结果显示, 随着合金中 P 组分比的增加, 纵向光学声子-等离激元 (LPP) 耦合模式向高频方向移动, 同时 LPP 模式线宽逐渐增宽, 说明随着合金中 P 组分比的增加, LPP 模式的耦合作用增加, 阻尼增强.

关键词: GaN_{1-x}P_x 三元合金; 红外反射; 纵向光学声子-等离激元; 晶格振动

PACC: 7830J; 8115H; 6855

中图分类号: TN304 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2005)S0-0005-04

1 引言

由于 III-V 族氮化物半导体材料具有较大的能带弯曲系数, 能够用来制作从紫外波段到红外波段的发光器件, 因而 III-V 族氮化物材料在光电子方面有着极其重要的应用价值^[1,2]. 同时 GaN_{1-x}P_x 三元合金可用作缓冲层生长 GaN 薄膜, 能有效降低 GaN 内部的位错密度^[3]. 但由于 GaN 与 GaP 的晶格常数相差较大, 使得 GaN_{1-x}P_x 三元合金的生长很困难, 导致其发展比较缓慢. 目前有关 GaN_{1-x}P_x 三元合金的研究主要集中在材料的生长和光学性质等方面^[4~6], 对材料内部晶格的振动等微观特征了解很少. 红外反射谱可用来研究半导体薄膜结构声子振动特性以及声子与电子气间的相互作用, 这些特性对研究材料的热力学性质和其他物理性能都是非常重要的.

本文对 GaN_{1-x}P_x 三元合金的红外谱进行了研究和分析, 提出了在合金内部制约载流子浓度变化的两种竞争机制, 根据红外谱的拟合参数, 进而对纵向光学声子-等离激元 (LPP) 耦合模式进行了详细的分析.

2 实验

采用光辐射加热 LP-MOCVD 方法, 以三甲基镓 (TMGa)、高纯氨气 (NH₃) 和磷烷 (PH₃) 分别作为镓、氮和磷源, 在 (0001) 面的蓝宝石衬底上外延生长了 GaN_{1-x}P_x 薄膜. 具体生长过程为: 先在 500°C 下生长 30nm 厚的 GaN 缓冲层, 接着升温至 980°C 生长一层 GaN 层, 最后降温至 925°C 生长一层 GaN_{1-x}P_x 外延层. 在外延 GaN_{1-x}P_x 时, 通过改变 PH₃ 的流量来改变 GaN_{1-x}P_x 中 P 的组分比. 红外反射测试采用傅里叶变换红外光谱仪, 所有光谱测试均在室温下进行.

3 结果和讨论

图 1 为非掺杂 GaN 试样的实验和拟合的红外反射谱, 波数范围为 400~7000cm⁻¹; 图 2 为不同 P 组分比的 GaN_{1-x}P_x 三元合金的红外反射谱, 波数范围为 400~1300cm⁻¹. 拟合的反射谱采用 Lorentz 模型获得, 它考虑了一个纵向光学声子-横向光学声子对 (LO-TO) 以及等离激元的影响. 在模型中, 采

* 国家重点基础研究专项 (批准号: G20000683), 国家高科技研究发展计划 (批准号: 2002AA305304), 国家自然科学基金 (批准号: 60136020), 国家杰出青年基金 (批准号: 60325413), 江苏省创新人才基金 (批准号: BK2003411) 和教育部博士点基金 (批准号: 20020284023) 资助项目

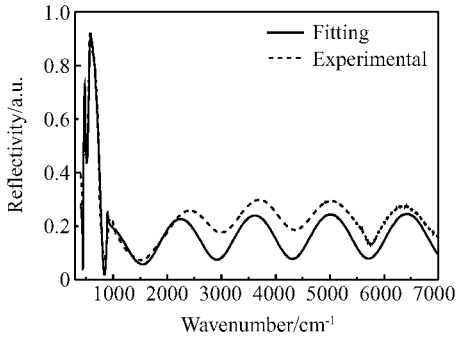


图 1 GaN 的测试与计算的红外反射谱

Fig. 1 Measured (solid line) and calculated (dashed line) infrared spectra of GaN

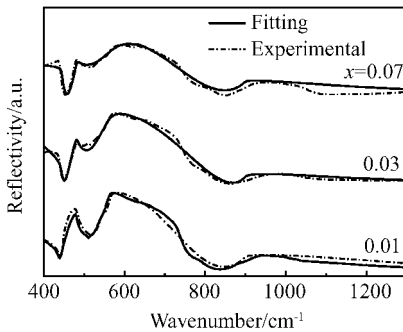


图 2 不同 P 组分的 $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 合金的测试与计算的红外反射谱

Fig. 2 Measured (solid line) and calculated (dotted line) infrared reflectivity spectra of $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ with different P composition ratios

用复介电函数来描述试样的每一个薄膜层,介电函数应是两声子振荡和载流子的贡献之和,可表达为:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \sum_{i=1,2} \frac{f_i}{\omega_{\text{TO}_i}^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_i} - \frac{\epsilon_{\infty}\omega_{\text{P}}^2}{\omega(\omega + i\gamma_{\text{FE}})} \quad (1)$$

$$\omega_{\text{P}}^2 = \frac{ne^2}{\epsilon_0\epsilon_{\infty}m^*} \quad (2)$$

式中 ω_{TO_i} , f_i 和 Γ_i ($i=1,2$ 表示类 GaN 和类 GaP 振动模式) 分别是 TO 声子频率、模式振荡强度和阻尼因子; ω_{P} 和 γ_{FE} 分别是等离激元频率和自由电子气的阻尼; n 和 m^* 分别是载流子浓度和电子有效质量. 蓝宝石的复介电函数来自文献[7].

从图 1 和图 2 可以看出,拟合的反射谱和实验测试的反射谱吻合得较好. 通过拟合谱得到的参数列于表 1, 其中 GaN 的高频介电常数为 5.35, 与文献[8]中的数据一致; 当 P 组分比小于 0.03 时, $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 合金的高频介电常数随 P 组分比的增加

而增加, 但当 P 组分为 0.07 时, $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 合金的高频介电常数又变小, 这可能是由于过多 P 原子的并入导致严重的晶格无序所引起. 同时, 随着 P 组分比的增加, 阻尼因子变得越来越大, 这是由于 P 原子或 P 族团导致 GaN 基体周期性晶格局部破坏所致; 随着 P 组分比的增加, 类 GaN 和类 GaP 模式的 TO 声子频率逐渐减小. 从表 1 中还可看到, 随着 P 组分比的增加, 自由电子气的阻尼变得越来越大, 我们认为这主要源于晶格平移对称性的消除所导致的不规则的库仑散射.

表 1 GaN 和 $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 合金的红外反射谱拟合参数

Table 1 Best-fit parameters of GaN and $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ determined by infrared reflectivity

Parameter	GaN	$\text{GaN}_{0.99}\text{P}_{0.01}$	$\text{GaN}_{0.97}\text{P}_{0.03}$	$\text{GaN}_{0.93}\text{P}_{0.07}$
ϵ_{∞}	5.35	5.51	6.50	5.34
$\omega_{\text{TO}_1}/\text{cm}^{-1}$	560.2	557.6	555.9	555.1
Γ_1/cm^{-1}	2.31	9.00	23.5	91.8
$\omega_{\text{P}}/\text{cm}^{-1}$	644.5	511.9	603.4	843.3
$\gamma_{\text{FE}}/\text{cm}^{-1}$	365.1	645.0	726.6	826.6
$\omega_{\text{TO}_2}/\text{cm}^{-1}$		439.1	415.6	402.4
Γ_2/cm^{-1}		24.1	32.0	71.1

根据等式(2)可以计算出 GaN 和 $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 合金的电子浓度. 对非掺杂的 GaN 试样, 计算得到的电子浓度为 $4.96 \times 10^{18}/\text{cm}^3$; 对 P 组分比为 1%、3% 和 7% 的 $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 合金, 计算得到的电子浓度分别为 2.94×10^{18} , 3.81×10^{18} 和 $7.43 \times 10^{18}/\text{cm}^3$. 这里将载流子浓度的变化归因于两个彼此竞争的机制. 一个是来自等电子陷阱的影响, 它将减少三元合金中载流子的浓度; 另一个来自缺陷的影响, 它将增加三元合金中载流子的浓度. 当 $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 合金中 P 组分比较小时, GaN 基体的晶格周期性没有遭到严重破坏, 在这种情况下, 等电子陷阱的影响将起主要作用. 众所周知, $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 合金中由于 P 原子与取代 N 位的 P_{N} 存在电负性差异, P_{N} 原子在 GaN 中起中性受主作用, 这样, P_{N} 首先通过短程非库仑力捕获一个空穴, 从而使电子束缚在空穴的库仑场内形成束缚激子态^[9], 因此, 当 $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 合金中 P 组分比较小时, 载流子浓度将随 P 组分比的增加而减小. 但当 P 组分比较大时, 晶体内缺陷迅速增加, 来自缺陷的影响将起主要作用, 致使合金中载流子的浓度增加.

另外, 使用表 1 中的参数调查了 GaN 和 $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 合金的 E_1 纵向光学声子与等离激元的耦

合(LPP)模式. 图3为计算得到的GaN和GaN_{1-x}P_x合金的介电函数的倒数的虚部,图中标记A和C分别表示LPP模式的低频分支和高频分支,它们的频率随着载流子浓度的增加向高频方向移动.同时,GaN_{1-x}P_x合金中LPP模式的线宽随着载流子浓度的增加逐渐宽化,说明LPP模式的耦合作用增加,阻尼也在逐渐增强.当P组分比达到0.03后,出现了一个新的峰(标记B),我们认为它源于相分离引起的局部富GaP的GaNP区^[4].

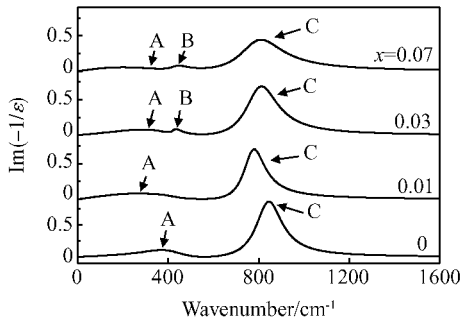


图3 GaN和GaN_{1-x}P_x合金的介电函数倒数的虚部

Fig. 3 Imaginary part of elasticity of GaN and GaN_{1-x}P_x alloys with different P composition ratios

4 结论

本文对GaN_{1-x}P_x三元合金红外反射谱进行了详细研究.通过对GaN_{1-x}P_x三元合金红外反射谱的Lorentz模拟,提出了在合金内部制约载流子浓度变化的两种竞争机制.一个是来自等电子陷阱的影响,它将减少三元合金中载流子的浓度;另一个来自缺陷的影响,它将增加三元合金中载流子的浓度.另外,对合金介电函数的倒数的虚部进行了计算,其

结果显示,随着合金中P组分比的增加,LPP耦合模式向高频方向移动,同时LPP模式线宽逐渐增宽,说明随着合金中P组分比的增加,LPP模式的耦合作用增加,阻尼增强;当P组分比达到0.03后,出现了一个新的峰.

参考文献

- [1] Iwata K, Asahi H, Asami K, et al. Gas source MBE growth of GaN rich side of GaNP using ion-removed ECR radical cell. *J Cryst Growth*, 1997, 175/176: 150
- [2] Chen Dunjun, Shen Bo, Zhang Kaixiao, et al. Raman studies of phosphorus incorporation in GaN_{1-x}P_x alloys. *J Appl Phys*, 2003, 93: 4670
- [3] Kuroiwa R, Asahi H, Asami K, et al. Optical properties of GaN-rich side of GaNP and GaNAs alloys grown by gas-source molecular beam epitaxy. *Appl Phys Lett*, 1998, 73: 2630
- [4] Kuroiwa R, Asahi H, Iwata K, et al. Gas source molecular beam epitaxy growth of GaN-rich side of GaNP alloys and their observation by scanning tunneling microscopy. *Jpn J Appl Phys Part 1*, 1997, 36: 3810
- [5] Seong T Y, Bae I T, Choi C J, et al. Microstructures of GaN_{1-x}P_x layers grown on (0001) GaN substrates by gas source molecular beam epitaxy. *J Appl Phys*, 1999, 85 (6): 3192
- [6] Chen Dunjun, Shen Bo, Bi Zhaoxia, et al. GaNP ternary alloys with high P composition grown by metal-organic chemical vapor deposition. *J Cryst Growth*, 2003, 255: 52
- [7] Barker A S Jr, Ilegems M. Infrared lattice vibrations and free-electron dispersion in GaN. *Phys Rev B*, 1973, 7: 743
- [8] Nakamura S, Mukai T, Semoh M. Candela-class high-brightness InGaN/AlGaIn double-heterostructure blue-light-emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 1994, 64: 1687
- [9] Pankove J I, Hutchby J A. Photoluminescence of ion-implanted GaN. *J Appl Phys*, 1976, 47: 5387

Infrared Spectrum of $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ Ternary Alloy^{*}

Chen Dunjun, Shen Bo, Xu Fujun, Tao Yaqi, Zhao Hong, Zhang Rong, and Zheng Youdou

*(Jiangsu Provincial Key Laboratory of Photonic and Electronic Materials Science and Technology,
Nanjing University, Nanjing 210093, China)*

Abstract: Infrared reflectivity measurements of $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ alloys and quantitative fittings using the dielectric function composed of two phonon oscillators and a carrier contribution are carried out. For the $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ alloys, there are two competitive mechanisms that influence the carrier concentration. The one is from the effect of the isoelectronic traps which decrease the carrier concentration while the other is from the effect of defects which increase the carrier concentration. The calculated results of imaginary part of the reciprocal dielectric function of GaN and $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ alloys show that the longitudinal optical phonon-plasmon (LPP) modes shift to high frequency direction and its linewidth gradually broadens with increasing carrier concentration in $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$, indicating that the coupling of LPP modes gradually enhances and damping of LPP modes gradually augments.

Key words: $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ alloys; infrared reflectivity; longitudinal optical phonon-plasmon; lattice vibration

PACC: 7830J; 8115H; 6855

Article ID: 0253-4177(2005)S0-0005-04

* Projects supported by the Special Funds of National Key Basic Research Plan of China(No. G20000683), the National Natural Science Foundation of China(Nos. 60325413 and 60136020), the Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education(No. 20020284023), the National Science Foundation of Jiangsu Province(No. BK2003411), and the National High Technology Research & Development Project of China(No. 2002AA305304)