

用 MOCVD 方法制备的 $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 三元合金的 喇曼与红外光谱^{*}

张开骁¹ 沈 波¹ 陈敦军¹ 张 荣¹ 施 肖¹ 郑有才¹ 李志锋² 陆 卫²

(1 南京大学物理系, 南京 210093)

(2 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)

摘要: 采用光辐射加热低压金属有机化学气相淀积(LP-MOCVD)方法在蓝宝石衬底上生长了高 P 组分的 $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 三元合金薄膜, 通过喇曼光谱和红外反射谱技术研究了 $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 合金中 P 掺杂所引入的振动模。与非掺 P 的 GaN 相比, 在 $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 合金的喇曼谱和红外反射谱中分别观测到了多个由 P 所引入的振动模, 文中将它们分别归因于 Ga-P 键振动引起的准局域模、间隙模以及 P 掺入造成的局部晶格无序激活的振动模。

关键词: $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$; MOCVD; 喇曼; 红外反射

PACC: 6855; 7855; 8115; 7830

中图分类号: TN 304

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2004)01-0048-04

P 掺杂所引入的新的晶格振动模。

1 引言

$\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 三元合金具有很大的带隙能量弯曲系数(bandgap bowing parameter), 可实现从紫外波段到红外波段的发光器件, 是一种极具应用前景的光电子材料, 近年来已成为国际上 III 族氮化物领域的研究热点^[1]。但由于 GaN 和 GaP 之间的晶格常数相差很大, 导致 GaN-GaP 体系之间存在很大的溶隙(miscibility gap), 容易出现相分离, 从而使得高 P 组分的 $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 薄膜的生长特别困难^[2]。尽管目前有关 $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 方面研究的报道已不少, 但主要集中在合金的分子束外延的制备方法、晶体质量和光学特性的研究, 因此, 掺 P 对 $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 结构特性的影响尚不清楚^[1~4]。本文在用光辐射加热低压金属有机化学气相淀积(LP-MOCVD)方法制备出高 P 组份 $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 三元合金的基础上采用喇曼光谱和红外反射谱技术研究了 $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 合金中

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、氮和磷的源, 在(0001)面的蓝宝石衬底上外延生长了 $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 薄膜。具体生长过程为: 先在 500℃ 下生长 30 nm 厚的 GaN 缓冲层, 接着升温至 980℃ 生长一层 0.3 μm 厚的 GaN 层, 再降温至 925℃ 生长一层 1.2 μm 厚的 $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 外延层。在外延 $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 时, 通过改变 PH₃ 的流量来改变 $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 中 P 的组分比。喇曼光谱的测试在 Jobin-Yvon LabRam-INFINITY 显微喇曼光谱仪上进行, 使用的光源为氩离子(Ar⁺)激光器, 其谱线为 514.5 nm, 几何配置为背散射方式 Z(Y-Z), 激发功率密度为 $7 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$, 谱线测试精度为 0.7 cm^{-1} 。红外反射测试采用 Bruker-413v 傅里叶变换红外光谱仪。所有光谱测

* 国家重点基础研究专项(编号: G20000683), 国家自然科学基金(批准号: 60136020 和 60276031)和国家高技术研究发展计划(863)(项目号: 2002AA305304)资助项目

张开骁 男, 1978 年出生, 硕士研究生, 目前从事 III 族氮化物半导体材料和器件研究。

沈 波 男, 1963 年出生, 教授, 博士生导师, 目前从事 III 族氮化物半导体材料和器件研究。

陈敦军 男, 1970 年出生, 博士后, 目前从事 III 族氮化物半导体材料和器件研究。

2003-01-31 收到, 2003-04-14 定稿

©2004 中国电子学会

试均在室温下进行。

3 结果与讨论

图 1 给出了具有不同 P 组分的 $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 以及非掺 P 的 GaN 的喇曼谱。 $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 样品中 P 的组分通过俄歇电子能谱 (AES) 分析得到^[5]。与非掺 P 的 GaN 喇曼谱相比, 在 $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 的喇曼谱中出现了三个新的谱峰 (M_1 、 M_2 、 M_3) 和一个较宽的峰包 (N), M_1 、 M_2 、 M_3 的位置分别在 256, 377 和 428cm^{-1} 处, N 的中心在 314cm^{-1} 处。同时, 原 GaN 中 $A_1(\text{LO})$ 声子的频率在 $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 合金中随着掺 P 量的增加而向低频方向移动。

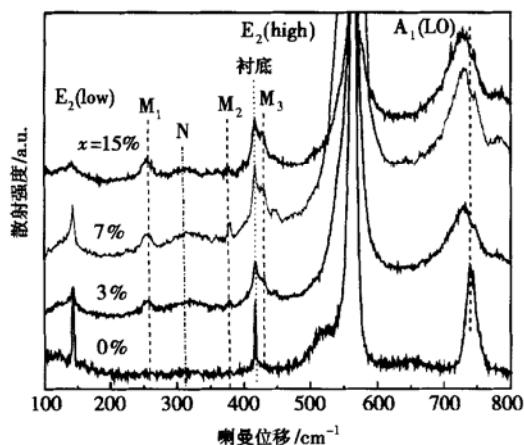


图 1 GaN 和不同 P 组分比的 $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 合金的喇曼光谱

Fig. 1 Raman spectra of GaN and $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ alloys with different phosphorus compositions recorded in backscattering geometry

M_1 峰处于完整 GaN 晶体的低密度声子态的能量区^[6], 且强度随着 P 含量的增加而增强, 因此, 我们认为这个振动模是由 Ga—P 键的振动所引起的准局域振动模, 陆卫等人^[7]在掺 Zn 的 CdTe 的喇曼谱中也观测到了类似的现象。 M_2 和 M_3 峰处于 GaN 声学模和光学模的间隙区。由于在 $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 中, 较重的 P 原子替代了较轻的 N 原子, 因而会产生间隙振动模, 用(11)式可对 P 原子引入的间隙模的频率进行粗略估计:

$$\omega_{\text{GaN}} = \sqrt{\frac{1/(M_{\text{Ga}} + 1/m_{\text{P}})}{1/(M_{\text{Ga}} + 1/m_{\text{N}})}} \quad (1)$$

式中 M_{Ga} 、 m_{P} 和 m_{N} 分别为镓、磷、氮的原子质量。如果取 ω_{GaN} 为 GaN 的 $A_1(\text{LO})$ 和 $E_2(\text{high})$ 模式, 则按公式(1)计算得到的 $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 合金中两个间隙

模频率 ω 分别为 392cm^{-1} 和 420cm^{-1} , 与实验观测到的 M_2 (377cm^{-1}) 和 M_3 (428cm^{-1}) 非常接近。因此, 我们认为 M_2 和 M_3 为 Ga—P 键振动所引入的间隙模。N 峰包处于完整 GaN 晶体的高密度声子态的能量区^[6]。由于掺 P 会导致 GaN 晶体内缺陷增加和晶格的局部无序, 使 GaN 晶体的平移对称性遭到破坏, 不再严格遵循喇曼选择定则, 即整个布里渊区的声子都参与一级喇曼散射, 形成弱的连续散射光谱。因此, 我们认为 N 峰包来自无序激活的喇曼散射。此外, Limmer 等人^[8]报道了离子注入的 GaN 的无序激活的喇曼散射模式, 其波数在 300cm^{-1} 附近, Kaschner 等人^[9]报道了 Mg 掺杂 GaN 的无序激活的喇曼散射模式, 其波数在 320cm^{-1} 附近, 他们所报道的值接近我们实验观测到的 314cm^{-1} 。

$\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 合金中 $A_1(\text{LO})$ 声子红移量与合金中 P 组分比的关系如图 2 所示, 红移量与 P 组分比为非线性关系。当 x 从 0 增加到 3% 时, 产生了 8cm^{-1} 的红移; 当 x 从 3% 增加到 7% 时, 产生了

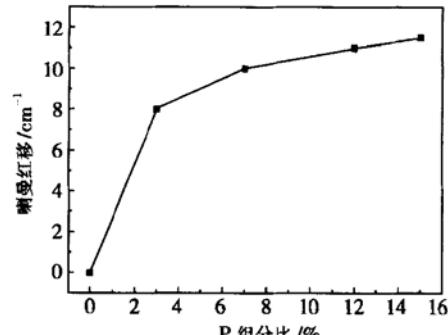


图 2 $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 合金中 $A_1(\text{LO})$ 振动模的红移与掺 P 量的关系

Fig. 2 $A_1(\text{LO})$ Raman shift as the function of the phosphorus compositions in $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ alloys

2cm^{-1} 的红移; 而当 x 从 7% 增加到 15% 时, 仅仅产生了 1cm^{-1} 的红移。 $A_1(\text{LO})$ 声子的红移现象可以归因于合金化及应变的影响。在 $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 薄膜中, 因为替代 N 位的 P 原子要比 N 原子重, 所以合金化的结果会使原 GaN 晶体的 $A_1(\text{LO})$ 声子的频率向低频方向移动。同时, 由于 $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 层与 GaN 层之间的晶格失配所导致的应变也会导致 $A_1(\text{LO})$ 声子红移。但随着 P 组分比的增加, 红移的趋势会减弱, 这种红移趋势的减弱说明了 $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 薄膜的合金化程度已趋于饱和。同时, 随着 P 组分比的增加, $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 晶体中会逐渐产生部分的应变弛豫, 也会

导致 $A_1(LO)$ 声子红移的趋势减弱, $GaN_{1-x}P_x$ 晶体中的应变弛豫现象可以从图 1 中高频 E_2 声子谱线随 P 组分比的增加而变宽得到证实。

图 3 显示了 GaN 和不同 P 组分比的 $GaN_{1-x}P_x$ 合金的红外反射谱。如图所示, 与 GaN 相比, $GaN_{1-x}P_x$ 的反射谱中出现了在喇曼谱中没有观测到的一个新结构, 其频率在 GaN 剩余射线带内 630cm^{-1} 附近。而且, 随着 P 组分比 x 的增加, 该结构的强度增加且伴随着红移现象。同 $A_1(LO)$ 声子的红移类似, 当 x 从 3% 到 7% 时, 红移为 2cm^{-1} ; 当 x 从 7% 到 15% 时, 红移仅为 1cm^{-1} 。我们认为, 这个新结构产生的原因是由于 P 原子在 $GaN_{1-x}P_x$ 中的无规则分布和局部晶格平移对称性的消除所导致的 $E_2(TO)$ 声子模。Yu 等人^[10] 也在他们的 Al-GaN/GaN 样品的红外反射谱的 645cm^{-1} 附近观测到类似的结构。

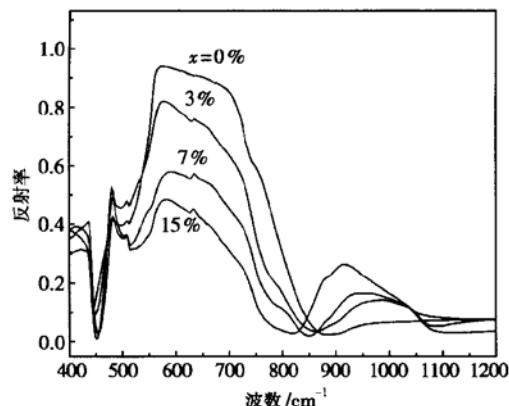


图 3 GaN 和不同 P 组分比的 $GaN_{1-x}P_x$ 合金的红外反射光谱

Fig. 3 Infrared reflection spectra of GaN and $GaN_{1-x}P_x$ alloys with different phosphorus compositions

4 结论

本文采用光辐射加热 LP-MOCVD 方法生长了不同 P 组分的 $GaN_{1-x}P_x$ 合金样品, 用喇曼光谱和红外反射光谱技术研究了 $GaN_{1-x}P_x$ 合金中 P 掺杂

所引入的振动模。与 GaN 相比, 在 $GaN_{1-x}P_x$ 合金的喇曼谱中观测到了分别位于 $256, 377, 428$ 和 314cm^{-1} 处的四个新的振动模; 在红外反射谱中观测到了位于 630cm^{-1} 处的另外一个非喇曼激活的振动模, 文中将它们分别归因于由 Ga—P 键振动所引起的准局域模、间隙模以及 P 掺入造成的局部晶格无序激活的振动模。同时发现掺 P 会导致 $A_1(LO)$ 声子红移, 文中将这种红移现象归因于合金化及应变的影响。

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] 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
- [3] 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
- [4] 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
- [5] Chen Dunjun, Bi Zhaoxia, Shen Bo, et al. $GaN_{1-x}P_x$ ternary alloy grown by metal-organic chemical vapor deposition. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2002, 23(7): 782 (in Chinese) [陈敦军, 毕朝霞, 沈波, 等. $GaN_{1-x}P_x$ 三元合金的 MOCVD 生长. 半导体学报, 2002, 23(7): 782]
- [6] Kaczmarsky G, Kaschner A, Hoffman A, et al. Impurity-induced modes of Mg, As, Si, and C in hexagonal and cubic GaN. *Phys Rev B*, 2000, 61: 5353
- [7] Lu W, Ye H J, Yu Z Y, et al. Far infrared quasi-local modes of ZnTe in CdTe. *Solid State Commun*, 1987, 64: 1167
- [8] Limmer W, Ritter W, Sauer R, et al. Raman scattering in ion-implanted GaN. *Appl Phys Lett*, 1998, 72: 2589
- [9] Kaschner A, Siegle H, Kaczmarsky G, et al. Local vibrational modes in Mg-doped GaN grown by molecular beam epitaxy. *Appl Phys Lett*, 1999, 74: 3281
- [10] Yu G, Ishikawa H, Umeno M, et al. The infrared optical functions of Al_xGaN_{1-x} determined by reflectance spectroscopy. *Appl Phys Lett*, 1998, 73: 1472

Raman and Infrared Spectra Study of $\text{GaN}_{1-x}\text{Px}$ Ternary Alloys Grown by MOCVD*

Zhang Kaixiao¹, Shen Bo¹, Chen Dunjun¹, Zhang Rong¹, Shi Yi¹, Zheng Youdou¹,
Li Zhifeng² and Lu Wei²

(1 Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

(2 Infrared Physics Laboratory of Nation, Shanghai Institute of Technology Physics,
The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract: Both Raman and infrared reflection spectra for a series of high P compositional $\text{GaN}_{1-x}\text{Px}$ alloys grown by means of light-radiation heating, low-pressure metal-organic chemical vapor deposition are investigated. The Raman spectra of $\text{GaN}_{1-x}\text{Px}$ alloys, recorded in backscattering geometry, exhibit four new vibrational modes at 256, 314, 377, and 428cm^{-1} compared with an undoped GaN sample. Those modes are assigned to the so called quasi-local mode induced by P in GaN, disorder-activated scattering and gap modes related to the Ga-P bond vibrations, respectively. The frequency of the $A_1(\text{LO})$ mode is found to redshift, which is attributed to the effects of alloying and strain. The infrared reflectance spectra show another new mode near 630cm^{-1} , which is associated with the $E_2(\text{TO})$ phonon mode that results from a random distribution of the P atoms in $\text{GaN}_{1-x}\text{Px}$ alloys and elimination of lattice translational symmetry.

Key words: $\text{GaN}_{1-x}\text{Px}$; MOCVD; Raman; infrared reflection

PACC: 6855; 7855; 8115; 7830

Article ID: 0253-4177(2004)01-0048-04

* Project supported by Special Funds for Major State Basic Research Project of China (No. G20000683), National Natural Science Foundation of China (Nos. 60136020 and 60276031), and National High Technology Research & Development Project of China (No. 2002AA305304)

Zhang Kaixiao male, was born in 1978, graduate student. He is engaged in the research on III-nitride semiconductor materials and devices.

Shen Bo male, was born in 1963, professor. He is engaged in the research on III-nitride semiconductor materials and devices.

Chen Dunjun male, was born in 1970, postdoctor. He is engaged in the research on III-nitride semiconductor materials and devices.

Received 31 January 2003, revised manuscript received 14 April 2003

© 2004 The Chinese Institute of Electronics