

GaP_{1-x}N_x 混晶的喇曼散射谱*

高玉琳¹ 吕毅军¹ 郑健生¹ 张 勇² Mascarenhas A² 辛火平³ 杜武青³

(1 厦门大学物理系, 厦门 361005)

(2 美国可再生能源实验室)

(3 美国加利福尼亚大学电机工程系)

摘要: 在室温下测试了 GaP_{1-x}N_x ($x = 0.05\% \sim 3.1\%$) 混晶的喇曼散射谱. 在一级喇曼散射谱中观测到了 GaP 的 LO(Γ) 模和强度较弱的禁戒 TO(Γ) 模以及 N 的局域模 (495cm^{-1}). 在 N 组分较高的一组样品 ($x = 1.3\% \sim 3.1\%$) 中, 还观察到了位于 GaP 的 LO(Γ) 模和 TO(Γ) 模之间的由 N 导致的 LO(N) 模的喇曼频移 (387cm^{-1}), 其强度随着 N 浓度的增加而增强. 在二级喇曼散射谱中, 除了观测到布里渊区中心的声子散射峰 2LO(Γ) 外, 还观测到了布里渊区边界的声子散射峰 2LO(L), 2TO(X) 以及 LO(L) + TO(X). 且边界散射峰的强度比中心散射峰更强. 另外在组分 $x = 0.0\%$ 和 $x = 0.8\%$ 的样品中, 还得到了诸如来自不同 NN_i 对或 N 原子簇团的局域模和由 N 导致的新的散射峰.

关键词: GaP_{1-x}N_x; 喇曼散射; 混晶

PACC 7280E; 7855E; 7830

中图分类号: O472.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2003)07-0714-04

1 引言

早在 1965 年, 人们在 GaP 中掺入 N 杂质, 发现在其导带以下很近的位置形成局域性很强的束缚激子态, 这些激子的辐射复合会产生一系列尖锐的零声子线和声子伴线^[1], 使得 GaP 由间接跃迁变为准直接跃迁, 从而大大提高了 GaP 的发光效率. 在过去几十年中, 人们对低掺 N 的 GaP ($[N]: 10^{16} \sim 10^{19}\text{cm}^{-3}$) 进行了广泛而深入地研究^[2-6]. 随着与氮有关的化合物半导体在短波发光器件如: 蓝色发光二极管 (LED) 和紫色激光器件的广泛应用, 使得在 GaP 中进行高浓度的掺氮成为人们关注的热点. 但由于 GaP 和 GaN 之间存在较大的物理特性的差异, 特别是晶格结构 (前者为闪锌矿结构, 后者通常为六角结构) 和晶格常数之间的差异, 使得 GaP 和 GaN 存在较大的可混溶性间隙 (miscibility gap), 因此一直难以得到高掺 N 的 GaP 材料. 直到近年来, 由于材料生长技术的进步, 才可以在非平衡条件 (如

低温) 下, 用分子束外延 (MBE)^[7,8]、金属有机物汽相外延 (MOVPE)^[9] 等方法使掺 N 浓度高达 $10^{19} \sim 10^{21}\text{cm}^{-3}$. 高掺 N 浓度的 GaP 通常又被称为 GaPN 混晶, 它在半导体发光器件及光电池方面具有很大的应用潜力. 最近的研究发现, 该材料具有一些独特的光电性质, 例如其带隙不是 GaP 和 GaN 的线性内插而存在着较大的带隙降低和巨大的带隙弯曲系数, 因此 GaPN 混晶又被称为“反常”混晶^[6], 从而引起了人们越来越多地关注^[10,11]. 但是, 由于上述的原因, GaPN 混晶材料的质量会随着 N 浓度的提高 (相应地 N 原子簇团的增多) 而降低. Bellaiche 等人^[12] 认为在 III-V-N 混晶体系中除了存在长程有序, 还存在局域原子弛豫、大的局域应力等影响 GaPN 混晶性质的因素. 因此, 了解 GaPN 混晶的结构特性, 如晶格缺陷、应力、浓度的均匀性等, 对生长高质量的 GaPN 混晶材料具有重要的意义.

喇曼散射谱是一个了解材料结构特性信息的重要手段. 目前对 GaPN 混晶喇曼散射的研究还少有报道^[13]. 本文测试了 GaP_{1-x}N_x ($x = 0.05\% \sim 3.1\%$)

* 国家自然科学基金 (批准号: 60276002) 和福建省自然科学基金 (批准号: A0110007) 资助项目

高玉琳 女, 1969 年出生, 博士研究生, 主要从事 III-V 族半导体发光材料光学性质的研究.

2002-08-11 收到, 2002-11-04 定稿

© 2003 中国电子学会

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

或 $[N]: 1.2 \times 10^{19} \sim 7.66 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)混晶的室温喇曼散射谱.实验除了观测到一级喇曼散射谱和丰富的二级散射谱,还观测到了 N 的局域模以及由 N 导致的喇曼散射峰.并分析了 N 对混晶喇曼散射的影响.

2 实验

实验样品 GaP_{1-x}N_x 是由气源 MBE方法生长在 (100) GaP衬底上,缓冲层 GaP厚度为 200nm.氮浓度 $x = 0.05\%, 0.43\%, 0.6\%, 0.81\%$ 的 GaP_{1-x}N_x外延层厚度为 250nm, $x = 1.3\%, 2.0\%, 2.3\%, 3.1\%$ 的外延层厚度为 750nm.测试系统为 Renishaw 微区喇曼散射系统.采用背散射配置,激发光波长为 514.5nm,温度为室温.

3 结果与讨论

对于所有的样品除了得到一级喇曼散射谱外,都得到了丰富的二级喇曼散射谱.为了清楚起见,图 1只给出了 N 组分为 $x = 0.05\%$ 的整个频移范围的喇曼散射谱,其它组分的样品都具有基本相似的散射谱.在一级喇曼散射谱 ($300 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$)中,除了观测到 GaP较强的纵光学声子 LO(Γ)模和较弱的

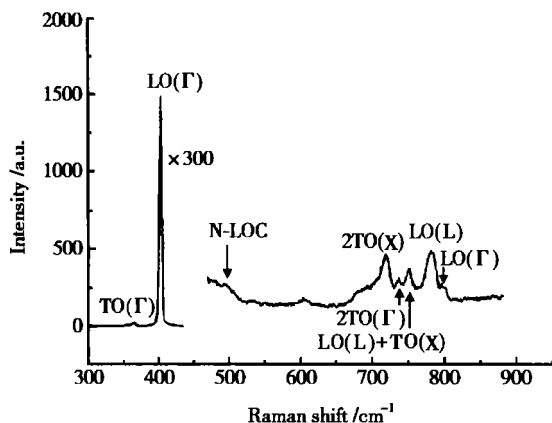


图 1 GaP_{1-x}N_x ($x = 0.05\%$) 的喇曼散射谱

Fig. 1 Raman scattering of GaP_{1-x}N_x ($x = 0.05\%$)

横光学声子 TO(Γ)模.在背散射条件下,作为闪锌矿结构 GaP的 TO模是禁戒的,它呈现喇曼活性的原因可能是样品晶格的非完全的对称性,也可能是由于 N 的掺入引起的混晶无序使晶格的对称性受到破坏,使得禁戒的 TO(Γ)模变为喇曼活性.

从图 1中,还可以看到样品具有丰富的二级散

射谱,各散射峰的强度随 N 组分的不同而有所不同,详细情况如图 2所示.在二级散射谱中,除了观测到布里渊区中心的声子散射峰 2LO(Γ)和 2TO(Γ)外,还观测到了布里渊区边界的声子散射峰 2LO(L), 2TO(X)以及 LO(L)+ TO(X).边界的 2LO(L)和 2TO(X)散射峰相对于中心的声子散射峰 2LO(Γ)和 2TO(Γ)强度较大.而且随着 N 浓度的增加,各喇曼散射峰的强度增大,当 N 浓度增大到 $x = 0.81\%$ 时,二级喇曼散射峰的强度达到最大,随着 N 浓度的进一步增大,强度则随之下降,说明 N 的引入对样品的二级喇曼散射具有较大影响.我们的实验还发现在频移 495 cm^{-1} 处出现了一个新的散射峰,特别是 N 浓度在 0.43% 以上的样品,该

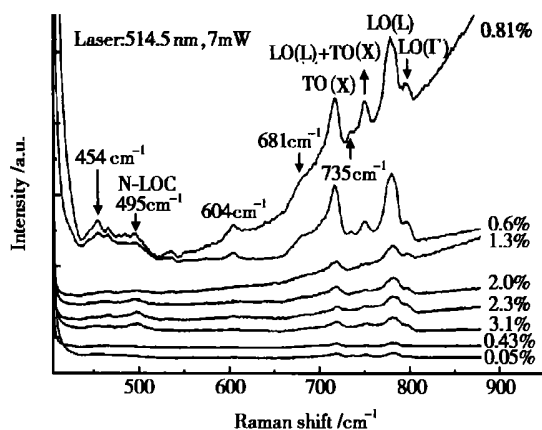


图 2 GaP_{1-x}N_x 的二级喇曼散射谱

Fig. 2 Second order Raman scattering of GaP_{1-x}N_x

散射峰更加明显,如图 2所示.其能量非常接近从 PL谱的声子伴线和 IR吸收谱所得的 GaP中 N 的局域模能量^[1,14],表明它是 GaP中 Ga-N 结合的振动,因此文献[13]又将其称为类 GaN的纵光学声子(即所谓的 LO₂)模. Zhang 等人^[6]认为 N 浓度达到 3% 的 GaP_{1-x}N_x 仍然可被看成杂质体系,而我们对 GaP_{1-x}N_x 的 PL谱的研究表明,该喇曼频移与 NN₃ 的局域模的能量非常吻合(如图 3所示, NN₃ 的局域模的能量为 496 cm^{-1}).因此,在我们的掺 N 浓度范围内,将它看成 N 的局域模更为合适.随着 N 浓度的增加,该局域模的强度有所增加.同时,在组分为 $x = 0.6\%$ 和 $x = 0.81\%$ 的样品中,该局域模在 $454 \sim 495 \text{ cm}^{-1}$ 范围形成一个宽带,这是由于不同的 NN_i 对具有不同的局域模的能量^[15],而且,随着 N 浓度的增加,更深的 NN_i 对的特征得到增强,因而,来自 NN₃ 和更深的 NN_i 对或 N 原子簇团的局域模

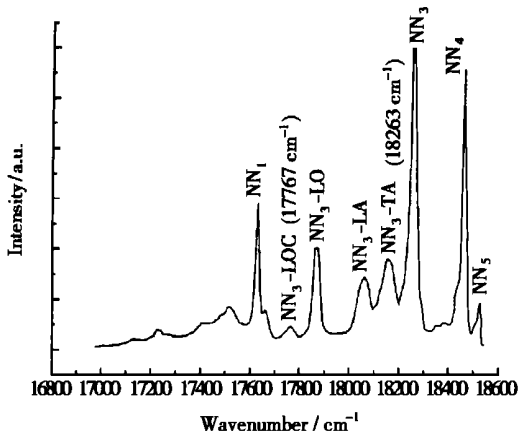
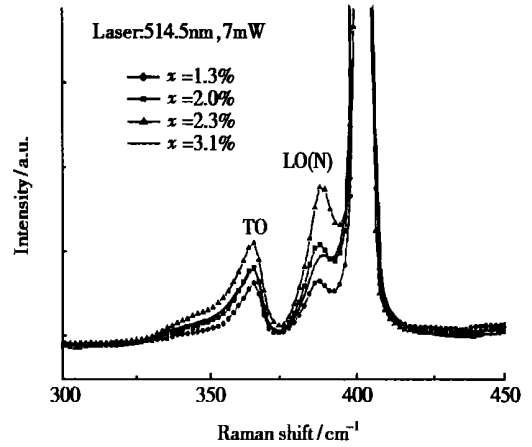
图 3 GaP_{1-x}N_x ($x = 0.03\%$) 的 PL 谱Fig. 3 Photoluminescence of GaP_{1-x}N_x ($x = 0.03\%$)

图 4 N 导致的喇曼散射

Fig. 4 N activated Raman mode LO(N) in GaP_{1-x}N_x

形成了这一宽带.另外,在这两块样品中,我们还观测到了在频移 681cm^{-1} 、 604cm^{-1} 处呈现额外的散射峰,这两个峰的来源还不太清楚,估计也是与 N 有关的散射峰,它们在更高或更低组分的样品中均未观测到,这一现象与前面的局域模宽带类似.这是因为与 N 有关的特征一方面随着 N 浓度的增加得到增强,另一方面也随着 N 浓度的增加而发生谱线展宽,因此,这些特征只能在一定的 N 组分下才能呈现出来.因而,以上几个峰只在 0.6% 和 0.8% 组分中观测到,而在其它更低或更高的组分中都不能观测到.

另外,在高 N 组分 ($x = 1.3\% \sim 3.1\%$) 的样品中,我们还发现在频移 387cm^{-1} 处,出现了一个新的散射峰,记为 LO(N),该峰的强度随着 N 浓度的增加而增强(其中 $x = 3.1\%$ 的样品强度有所减弱,估计与样品的质量下降有关),如图 4 所示.该振动模曾经在低掺 N ($x < 1\%$) 的样品的选择激发中观察到(并被记为“*”) [16].该振动模的频率实际上非常接近所谓的 N 束缚激子“X”声子伴线 [17].与局域模的情况类似,在 PL 谱中在较低组分下观测到的由杂质导致的振动模,在喇曼散射中则必须在高得多的 N 组分下才能观测到.在 PL 谱中 N 束缚激子及其“X”声子伴线在 10^{16}cm^{-3} 的掺 N 水平都可观测到,而在喇曼散射中,则要在 10^{19}cm^{-3} 或更高组分下才能观测到该声子模.从图 4 中,我们还可以看到,TO 的强度随着 N 浓度的增加也有所增强,这也说明了随着 N 引入的混晶无序效应增强,禁戒的 TO 模的喇曼活性也得到增强.

4 结论

在室温下测试了 GaP_{1-x}N_x ($x = 0.03\% \sim 3.1\%$) 混晶的喇曼散射谱.得到了样品的一级和二级喇曼散射谱.在一级喇曼散射谱除了观测到 GaP 的 LO(Γ) 声子峰和强度较弱的由于 N 的引入导致的喇曼活性的禁戒的 TO(Γ) 模,还在 495cm^{-1} 处观测到了 N 的局域模和在 387cm^{-1} 处的由 N 导致的 LO(N) 声子模.在高组分的样品中,在比局域模能量位置低一点点的地方出现了一展宽的喇曼散射带,它们很可能来自不同的 NN 对或 N 原子簇团.在二级喇曼散射谱中,得到了较为丰富的喇曼散射峰,除了来自布里渊区中心的声子散射峰 $2\text{LO}(\Gamma)$ 外,还观测到了相对强度较强的布里渊区边界的声子散射峰 $2\text{LO}(L)$ 、 $2\text{TO}(X)$ 以及 $\text{LO}(L) + \text{TO}(X)$.同时,在 604cm^{-1} 和 681cm^{-1} 处还观测到了与 N 杂质有关的两个新的喇曼散射峰.总的说来,在非共振条件下的喇曼散射中,要观测到在 PL 谱中的声子伴线的声子模,必须要有相当高的 N 组分.另外,随着掺 N 浓度增加,样品的质量有所下降,因而使得某些喇曼特征只能在适当的 N 组分下才能观察到.

参考文献

- [1] Thomas D G, Hopfield J J, Frosch C J. Isoelectronic traps due to nitrogen in gallium phosphide. Phys Rev Lett, 1965, 15 (22): 857
- [2] Zheng J S, Zhang Y. Exciton-phonon coupling in GaP: N. Sci Sin, 1986, A29 (11): 1175 (in Chinese) [郑健生,张勇. GaP: N 中束缚激子与声子的耦合. 中国科学, 1986, A29 (11): 1175]

- 1175]
- [3] Zheng J S, Yen W M. Luminescence decay of excitons bounds to nitrogen pairs in GaP⁺ N. *J Lumin*, 1988, 39: 233
- [4] Bouma T, Scholten A J, Zondag H A, et al. Exciton-phonon interaction and energy transfer of nitrogen-bound excitons in GaP. *Phys Rev*, 1994, 49(3): 1720
- [5] Zhang Y, Zheng J S, Wu B X. Theoretical investigation on the pressure behavior of nitrogen bound excitons in GaP and GaAs_{1-x}P_x. *Acta Physica Sinica*, 1991, 40(8): 1329 (in Chinese) [张勇, 郑健生, 吴伯僖. GaP和 GaAs_{1-x}P_x中 N束缚激子压力行为的理论计算. *物理学报*, 1991, 40(8): 1329]
- [6] Zhang Y, Ge W K. Behavior of nitrogen impurities in III-V semiconductor. *J Lumin*, 2000, 85: 247
- [7] Baillargeon J N, Cheng K Y, Hofler G E, et al. Luminescence quenching and the formation of the GaP_{1-x}N_x alloy in GaP with increasing nitrogen content. *Appl Phys Lett*, 1992, 60(20): 2540
- [8] Bi W G, Tu C W. N incorporation in GaP and band gap bowing of GaP_{1-x}N_x. *Appl Phys Lett*, 1996, 69(24): 3710
- [9] Miyoshi S, Yagchi H, Onabe K, et al. Metalorganic vapor phase epitaxy of GaP_{1-x}N_x alloys on GaP. *Appl Phys Lett*, 1993, 63: 3506
- [10] Zhang Y, Fluegel B, Mascarenhas A, et al. Optical transitions in the isoelectronically doped semiconductor GaP⁺ N. An evolution from isolated centers, pairs, and clusters to an impurity band. *Phys Rev*, 2000, B62: 4493
- [11] Xin H P, Tu C W, Zhang Y, et al. Effects of nitrogen on the band structure of GaN_xP_{1-x} alloys. *Appl Phys Lett*, 2000, 76: 1267
- [12] Bellaiche L, Wei S H, Zunger A. Band gaps of GaPN and GaAsN alloys. *Appl Phys Lett*, 1997, 70(26): 3558
- [13] Buyanov A I A, Chen W M, Goldys E M, et al. Structural properties of a GaN_{1-x}P_x alloys Raman studies. *Appl Phys Lett*, 2001, 78(25): 3959
- [14] Thompson F, Nicklin R. Localized vibrational modes due to isotopes of nitrogen in gallium phosphide. *J Phys*, 1972, C5: L223
- [15] Thomas D G, Hopfield J J. Isoelectronic traps due to nitrogen in gallium phosphide. *Phys Rev*, 1966, 150(2): 680
- [16] Zhang Y, Fluegel B, Mascarenhas A, et al. Optical transitions in the isoelectronically doped semiconductor GaP⁺ N. An evolution from isolated centers, pairs, and clusters to an impurity band. *Phys Rev*, 2000, B62: 4493
- [17] Zhang Y, Ge W K, Sturge M D, et al. Phonon sidebands of excitons bound to isoelectronic impurities in semiconductors. *Phys Rev*, 1993, B47: 6330

Raman Scattering of GaP_{1-x}N_x Alloys*

Gao Yulin¹, Liu Yijun¹, Zheng Jiansheng¹, Zhang Yong², Mascarenhas A²,
Xin Huoping³ and Tu C W³

(¹ Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

(² National Renewable Energy Laboratory, USA)

(³ Department of Electrical and Computer Engineering, University of California, USA)

Abstract The Raman scattering of GaP_{1-x}N_x alloys ($x = 0.05\% \sim 3.1\%$) grown by MBE are studied at room temperature. In addition to the strong GaP-like LO₁ mode and weak forbidden TO₁ mode, the second order Raman scattering of the zone-edge phonon (2LO₁(L) mode and 2TO₁(X) mode) as well as the scattering of the zone-center phonon are observed. Also, the nitrogen local mode (495cm⁻¹) associated with the NN center and the so-called "X" mode (387cm⁻¹) of the LO phonon (manifested as a phonon sideband in the recombination of N bound excitons) are revealed in the Raman spectra of heavily N doped samples even under non-resonant excitation. In high N samples ($x > 0.8\%$), multiple Raman modes are found at frequency, which is slightly lower than the local mode. These new modes are presumably associated with different NN or N cluster configurations. Additional Raman features, activated by N doping, at 604cm⁻¹ and 681cm⁻¹, are observed in the intermediate doping region. In general, a significantly higher N concentration is needed to activate a phonon mode in Raman under non-resonant excitation than to observe the phonon as a phonon sideband in PL.

Key words GaP_{1-x}N_x; Raman scattering; alloy

PACC 7280E; 7855E; 7830

Article ID 0253-4177(2003)07-0714-04

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 60276002) and the Natural Science Foundation of Fujian Province (No. A0110007)

Gao Yulin female, was born in 1969, PhD candidate. She is engaged in the research on optical properties of III-V semiconductors.

Received 11 August 2002, revised manuscript received 4 November 2002

© 2003 The Chinese Institute of Electronics

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>