

$\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 薄膜的结构特性研究^{*}

陈敦军 沈 波[†] 张开晓 邓咏桢 范 杰 张 荣 施 毅 郑有

(南京大学物理系, 南京 210093)

(2002 年 7 月 14 日收到, 2002 年 12 月 9 日收到修改稿)

用金属有机物化学气相沉积技术在蓝宝石衬底上外延了高 P 组分的 $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 薄膜. 利用 x 射线衍射仪和拉曼光谱仪研究了 P 对 $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 晶体结构的影响. 研究表明, 随着 P 组分比的增加, $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ (0002) 衍射峰逐渐向小角度移动, 即晶格常数变大; 与非掺杂 GaN 相比, $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 薄膜的拉曼光谱中出现了 4 个新的振动模式, 将它们分别归因于 P 族团引起的准局部振动模式、Ga—P 键振动引起的间隙模, 以及来自缺陷引起的无序激活散射. 同时, 随着 P 组分比的增加, $A_1(\text{LO})$ 模式的频率向低频方向移动, 这种红移现象起因于合金化和应变的影响.

关键词: $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$, 金属有机物化学气相沉积, x 射线衍射, 拉曼光谱

PACC: 7830J, 8115H, 6855, 6320P

1. 引 言

由于 $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 薄膜存在巨大的带隙能量弯曲系数, 掺入少量的 P 就能有效地调制其带隙变窄, 形成一种“III-V-N 窄带隙氮化物”新材料, 它在光电子和微电子技术上有着极其重要的应用价值, 受到人们高度重视, 成为近年来研究的热点. 但由于 GaN 与 GaP 之间晶格常数相差很大, 导致 GaN-GaP 体系间存在很大的溶隙, 这使得 $x > 0.015$ 的 $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 薄膜的生长特别困难^[1, 2]. 目前关于 $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 薄膜生长及光学特性研究已有一些报道, 但主要集中在低 P 组分 ($x \leq 0.015$) 的 $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 薄膜的研究^[1-5]. 最近, Kikawa 等人^[6, 7]采用激光辅助的金属有机物化学气相沉积 (MOCVD) 技术在蓝宝石衬底上成功地生长了 P 组分比为 9% 的 $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 薄膜材料. 这表明基于非平衡生长条件的 MOCVD 技术有望获得高 P 组分的 $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 薄膜材料. 尽管如此, 但是掺 P 对 $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 薄膜结构特性的影响仍然缺乏详细的研究. 众所周知, 拉曼光谱是分析晶体结构特性以及杂质引入的晶格结构局部变化的一种有效的无损技术. 然而, 有关 $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 薄膜的拉曼光谱研究迄今

尚未见报道.

本文采用光辐射加热低压 MOCVD 技术, 在非平衡生长条件下成功地生长出了高 P 组分的 $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 薄膜材料. 根据 x 射线衍射 (XRD) 谱及拉曼光谱测试结果分析了 P 对 $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 晶体结构的影响.

2. 实 验

采用光辐射加热低压 MOCVD 技术^[8], 以三甲基镓 (TMGa)、高纯氨 (NH_3) 和磷烷 (PH_3) 分别作为镓、氮和磷源, 在 (0001) 蓝宝石衬底上外延生长 $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 薄膜. 先在 500℃ 下在蓝宝石衬底上生长 GaN 缓冲层, 接着将温度升高到 1000℃ 生长 0.3 μm 厚的 GaN 层, 然后将温度降到 930℃ 外延 1.2 μm 厚的 $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 层. 在外延 $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 层时, 通过改变 PH_3 的流量来改变 $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 层中 P 的组分比. 本文中所生长的 $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 样品的组分比通过俄歇电子能谱 (AES) 分析得到, 所测得的 P 组分比最高为 15%.

XRD 测试采用的 x 射线衍射仪为 $\text{CuK}\alpha_1$ 辐射; 拉曼光谱测试在一台装备为单光栅单色器、CCD 探测器的小型显微拉曼光谱仪上进行, 所用光源为氩

^{*} 国家重点基础研究专项基金 (批准号: G20000683)、国家自然科学基金 (批准号: 60136020) 和国家高技术研究发展计划 (批准号: 2002AA305304) 资助的课题.

[†] E-mail: bshen@nju.edu.cn

离子激光器的 514.5nm 谱线 ,几何配置为背向散射 ,谱线测试精度为 0.7cm⁻¹ .

3. 结果与讨论

3.1. XRD 测试

图 1 给出不同 P 组分比的 GaN_{1-x}P_x 薄膜样品在 GaN(0002)角度附近的 XRD 谱 ,其中位于 34.568° ,34.459°和 34.325°三个衍射峰分别对应于非掺杂 GaN 样品和 P 组分比为 3%和 15%的 GaN_{1-x}P_x 样品的(0002)衍射面 .从图 1 可以看出 随着 P 组分比的增加 (0002)衍射峰逐渐向小角度移动 ,说明晶格常数在变大 .根据六方结构晶格常数的计算公式

$$c = \frac{\lambda}{2\sin\theta}\sqrt{\frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3(a/c)^2} + l^2} \quad (1)$$

其中 λ 为 x 射线波长 ,θ 为(0002)衍射的布拉格角 ,可以通过计算得到掺 P 量为 3%和 15%时所引起的晶格常数偏离率(Δ = (c_{GaNP} - c_{GaN})/c_{GaN})分别为 0.304%和 0.688% .这里将晶格常数的偏离归因于 GaN_{1-x}P_x 三元合金的形成 ,由于半径更大的 P 原子作为等电子替代了部分 N 位 ,从而使得 GaN 晶格常数变大 .同时 ,从图 1 还可发现随着 P 组分比的增加 (0002)衍射峰谱线不断宽化 .说明由于替位式 P 原子的不规则分布以及部分间隙 P 原子的影响造成了 GaN_{1-x}P_x 样品的晶格畸变 .

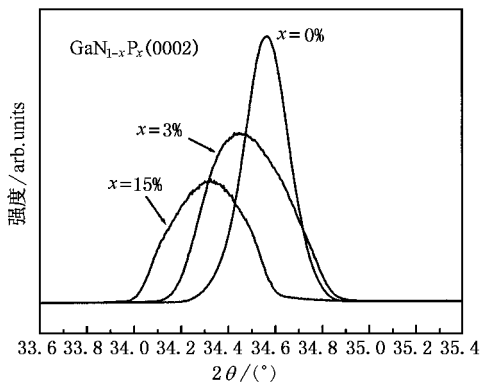


图 1 不同 P 组分的 GaN_{1-x}P_x 薄膜样品在 GaN(0002)角度附近的 XRD 谱图

3.2. 拉曼光谱

图 2 给出具有不同 P 组分比的 GaN_{1-x}P_x 薄膜

样品的拉曼光谱 .为了对比 ,图 2 也给出非掺杂 GaN 样品的拉曼光谱 .图 2 中标明的高频 E₂、低频 E₂ 以及 A₁(LO)纵向光学声子的拉曼散射峰为具有纤锌矿晶体结构的半导体材料的典型振动模式 ,进一步说明掺 P 并没有改变 GaN 晶格的纤锌矿结构^[9] .图 2 中 417cm⁻¹ 谱线来自蓝宝石衬底 ,在 GaN_{1-x}P_x 薄膜样品的拉曼光谱中出现了三个新的谱峰和一个拓宽的结构 ,谱峰位置分别在 256 ,377 ,428cm⁻¹处 ,拓宽的结构中心在 314cm⁻¹处 .

波数为 256 cm⁻¹的散射峰处于完整 GaN 晶体的低密度声子态的能量区^[9] ,且模式振动强度随着 P 含量的增加而增强 .因此 ,我们认为这个振动模式是由于 P 族团使 GaN_{1-x}P_x 晶体的长程有序遭到局部破坏或者 Ga—P 键的振动所引起的准局部振动模式 .波数为 377 和 428 cm⁻¹的两个散射峰处于声学模和光学模的间隙区 ,由于在 GaN 基体中 ,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 ,用下面的公式可对 P 原子引入的间隙模的频率进行粗略估计 :

$$\frac{\omega_{\text{GaN}}}{\omega} = \sqrt{\frac{1/K(1/M_{\text{Ga}} + 1/m_{\text{P}})}{1/K(1/M_{\text{Ga}} + 1/m_{\text{N}})}} \quad (2)$$

如果取 ω_{GaN} 为 A₁(TO)和低频 E₂ 模式 ,则按 (2) 式计算得到的间隙模频率 ω 分别为 392 和 420cm⁻¹ ,与 377 和 428cm⁻¹ 分别接近 .因此 ,我们认为这两个振动模式为 Ga—P 键振动引入的间隙模 .波数为 314 cm⁻¹的拓宽结构处于完整 GaN 晶体的高密度声子态的能量区^[10] .由于掺 P 会导致晶体内缺陷增加或晶格局部无序 ,使晶体的平移对称性遭到破坏 ,不再严格遵循拉曼选择定则 ,即整个布里渊区的声子都参与一级拉曼散射 ,形成弱的连续散射光谱 .因此 ,我们认为波数为 314 cm⁻¹的拓宽结构来自无序激活散射 .此外 ,Limmer 等人^[11]和 Zhang 等人^[12]分别报道了离子注入的 GaN 无序激活的拉曼散射模式 ,其波数分别在 300 和 298 cm⁻¹附近 ,Kaschner 等人^[13]报道了 Mg 掺杂 GaN 的无序激活的拉曼散射模式 ,其波数在 320 cm⁻¹附近 ,他们所报道的值接近我们的 314 cm⁻¹ .

图 3 给出掺 P 对 A₁(LO)模式的影响 .从图 3 可以看出 ,随着 P 组分比的增加 ,A₁(LO)模式的频率不断向低频方向移动 ,这种红移现象在掺杂量相对低时更加明显 ,当 x < 0.03 时 ,红移速率达到了 268cm⁻¹/x ,但随着 P 组分比的继续增加 ,红移的趋势减弱 ,当 x 从 3% 增加到 15% 时 ,仅仅产生了 3

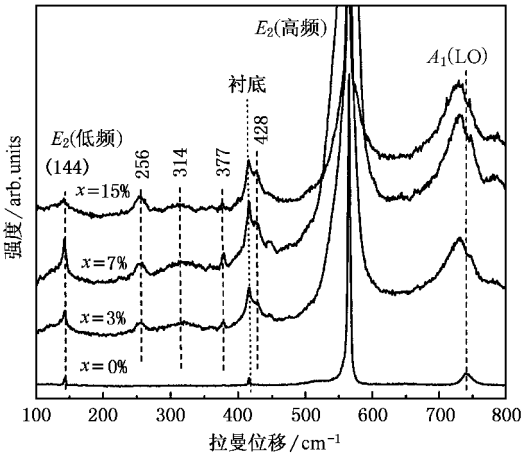


图2 不同 P 组分比的 GaN_{1-x}P_x 薄膜样品的拉曼光谱

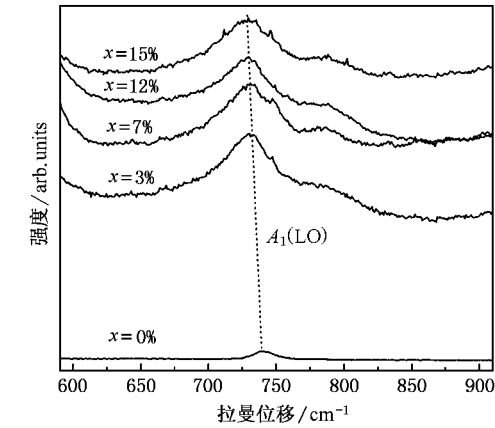


图3 掺 P 对 A₁(LO)模式的影响

的频率向低频方向移动.同时,由于 GaN_{1-x}P_x 层与 GaN 层之间的晶格失配所导致的应变也是造成 A₁(LO)模式红移的原因之一,但随着 P 组分比的进一步增大,会导致应变的部分弛豫,从而使红移的趋势随着 P 组分比的增加而减弱. GaN_{1-x}P_x 晶体内部分应变弛豫也可以从高频 E₂ 声子谱线随着 P 组分比的增加而宽化得到证实.另外,这种红移趋势的减弱也说明了 GaN_{1-x}P_x 薄膜的合金化程度已趋于饱和,过量的 P 原子掺入会导致 P 族团和相分离,严重降低 GaN_{1-x}P_x 晶体的质量.

4. 结 论

综上所述,本文采用光辐射加热低压 MOCVD 技术在蓝宝石衬底上成功地生长了高 P 组分的 GaN_{1-x}P_x 薄膜.通过 XRD 和拉曼光谱结果分析了 P 对 GaN_{1-x}P_x 晶体结构的影响,其主要结论如下:

- 1. 随着 P 组分比的增加, GaN_{1-x}P_x(0002)衍射峰逐渐向小角度移动,即晶格常数变大.
- 2. 与非掺杂 GaN 相比, GaN_{1-x}P_x 薄膜的拉曼光谱中 256 377 428 和 314cm⁻¹处出现了 4 个新的振动模式,文中将它们分别归因于 P 族团引起的准局部振动模式、Ga—P 键振动引起的间隙模,以及来自缺陷引起的无序激活散射.
- 3. 随着 P 组分比的增加, A₁(LO)模式的频率向低频方向移动,这种红移现象起因于合金化和应变的影响.

感谢中国科学院上海技术物理研究所李志锋教授和陆卫教授帮助进行了拉曼测试.

cm⁻¹ 的红移.
这种红移现象可以归因于合金化和应变的影响.在 GaN_{1-x}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 A₁(LO)模式

[1] Iwata K ,Asahi H ,Asami K and Gonda S 1997 *J. Cryst. Growth* **175/176** 150

[2] Kuroiwa R ,Asahi H ,Asami K ,Kim S J ,Iwata K and Gonda S 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 2630

[3] Kuroiwa R ,Asahi H ,Iwata K ,Kim S J ,Noh J H ,Asami K and Gonda S 1997 *Japan. J. Appl. Phys.* **36** 3810

[4] Seong T Y ,Bae I T ,Choi C J and Noh D Y 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 3192

[5] Iwata K ,Asahi H ,Asami K and Gonda S 1996 *Japan. J. Appl. Phys.* **35** L1634

[6] Kikawa J ,Yoshida S and Itoh Y 2001 *J. Cryst. Growth* **229** 48

[7] Yoshida S ,Kimura T ,Wu J ,Kikawa J ,Onabe K and Shiraki Y 2000 *MRS Int. J. Nitride Semicond. Res.* **531** W341

[8] Shen B ,Zhou Y G ,Chen Z Z ,Chen P ,Zhang R ,Shi Y ,Zheng Y D , Tong W and Park W 1999 *Appl. Phys. A* **68** 593

[9] Li Z F ,Lu W ,Ye H J ,Yuan X Z ,Shen X C ,Li G and Chua S J 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1614 (in Chinese) [李志锋、陆卫、叶红娟、袁先璋、沈学础、Li G , Chua S J 2000 物理学报 **49** 1614]

[10] Kaczmarczyk G ,Kaschner A ,Hoffman A and Thomsen C 2000 *Phys. Rev. B* **61** 5353

[11]

Limmer W ,Ritter W ,Sauer R ,Mensing B ,Liu C and Rauschenbach B 1998 *Appl . Phys . Lett .* **72** 2589

[12]

Zhang J C ,Dai L ,Qin G G ,Ying L Z and Zhao X S 2002 *Acta Phys . Sin .* **51** 629 (in Chinese) [张纪才、戴 伦、秦国刚、应丽贞、赵

新生 2002 物理学报 **51** 629]

[13]

Kaschner A ,Siegle H ,Kaczmarczyk G ,Straburg M ,Hoffmann A and Thomsen C 1999 *Appl . Phys . Lett .* **74** 3281

Structural properties of $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ films^{*}

Chen Dun-Jun Shen Bo Zhang Kai-Xiao Deng Yong-Zhen Fan Jie Zhang Rong Shi Yi Zheng You-Dou
(Department of Physics , Nanjing University , Nanjing 210093 , China)
(Received 14 July 2002 ; revised manuscript received 9 December 2002)

Abstract

X-ray diffraction(XRD) and Raman spectra for a series of high-phosphorus-content $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ films , with phosphorus content up to 15% , grown by means of light-radiation heating , low-pressure metal-organic chemical vapor deposition have been investigated. XRD results show that(0002) peaks of $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ samples have shifted to smaller angles compared with that of undoped GaN sample. The Raman spectra of $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ films exhibit four new vibrational modes compared with undoped GaN sample. These modes are assigned to gap modes related to the Ga—P bond vibrations , local vibrational mode related to the phosphorus clusters , and disorder-activated scattering , respectively. The frequency of the $A_1(\text{LO})$ mode is found to decrease with increasing x . This redshift is attributed to the effects of alloying and strain.

Keywords : $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$, metal-organic chemical vapor deposition , x-ray diffraction , Raman spectra
PACC : 7830J , 8115H , 6855 , 6320P

^{*} Project supported by the Special Foundation for State Major Basic Research Program of China(Grant No. G20000683) , the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 60136020) , and the National High Technology Development Program of China(Grant No. 2002AA305304).