

## GaNAs 的声子拉曼散射研究\*

江德生 孙宝权 谭平恒

(中国科学院半导体研究所, 超晶格与微结构国家重点实验室, 北京, 100083)

李连和 潘 钟

(中国科学院半导体研究所, 光电子工艺中心, 北京, 100083)

**摘要** 对分子束外延生长的 GaNAs 外延层进行了拉曼散射研究, 观测到了由于导带中的  $E_+$  态所引起的共振散射和由此产生的布里渊区非  $\Gamma$  点声子的拉曼峰, 清晰地观测到了随氮含量增大, 氮在 GaAs 中的局域模振动演变为 GaNAs 中的类 GaN 晶格声子带模. 通过样品在 850 度快速热退火前后拉曼谱的对比, 推测性地指认了两个与氮的成对或成团效应有关的振动峰.

**关键词** GaNAs, 拉曼散射, 局域模振动.

## PHONON-INDUCED RAMAN SCATTERING IN GaNAs\*

JIANG De-Sheng SUN Bao-Quan TAN Ping-Hen

(NLSM, Institute of Semiconductors, CAS, Beijing 100083, China)

LI Lian-He PAN Zhong

(NCPT, Institute of Semiconductors, CAS, Beijing 100083, China)

**Abstract** The Raman scattering spectra of MBE-grown GaNAs epilayers were investigated. The resonant enhancement of Raman scattering due to the  $E_+$  states in the conduction band was observed and the Raman peaks related to the phonons at non- $\Gamma$  points of the Brillouin Zone were detected. It was clearly seen that the local vibrational mode induced by nitrogen impurities evolves to the GaN-like lattice phonon mode when the nitrogen content increases. By comparing the Raman spectra measured before and after 850 C rapid thermal annealing, it was tentatively suggested that two weak peaks were induced by the pairing or clustering effect of nitrogen.

**Key words** GaNAs, Raman scattering, local vibrational mode.

### 引言

近年来, 利用分子束外延或金属氧化物化学汽相沉积成功地制备出窄带隙的 GaNAs 和 InGaAs 固溶体薄膜材料, 它们在以 GaAs 为基的近红外光电子学中有重要的应用前景. 其中, GaAs 中掺少量 N 形成 GaNAs 后, 禁带宽度将迅速减小<sup>[1]</sup>. N 在体 GaAs 中的平衡溶解度很小, 在非平衡生长的外延 GaNAs 中 N 含量可大大提高. 氮的引入使 GaAs 禁带宽度迅速减小, 并有可能出现氮的配对及成团效应, 引起缺陷<sup>[2]</sup>. GaNAs 外延层中氮的状态及其对能带结构的影响是一个重要研究课题. 我们研究了在非共振及共振条件下分子束外延生长的 GaNAs

拉曼光谱及其与氮含量的关系, 观测到了与  $E_+$  态有关的共振, 测到了一些在非共振条件下难以测出的弱峰, 并测量了退火前后的变化, 以便对峰的起源给予指认.

### 1 实验

拉曼测量主要是对在  $\langle 100 \rangle$  取向 GaAs 衬底上生长的 GaNAs 外延层进行的, 样品是用等离子辅助的分子束外延方法生长的, 厚度约为 0.25  $\mu\text{m}$ , 其中 N 含量为约 0.05%~5%. GaNAs 层上方一般有 50nm 厚的 GaAs 复盖层. 部分样品在 N 气氛中进行了不同温度条件下的快速热退火处理. 拉曼散射测量采用背散射配置. 除了 514.5nm (绿光) 的非共

\* 国家自然科学基金(编号 29890217)资助项目  
稿件收到日期 2000-08-14, 修改稿收到日期 2000-11-13

\* The project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 29890217)  
Received 2000-08-14, revised 2000-11-13

振激发以外,还采用了波长为 632.8nm 和 676.4nm (红光,接近  $E_+ - \Delta_0$  共振,  $\Delta_0$  为价带的自旋轨道分裂能量)等激光谱线进行了近共振激发,以研究共振行为和提提高弱拉曼峰的探测灵敏度。

## 2 结果和讨论

图 1 是 3 块氮含量不同的样品的非共振拉曼散射光谱,激光波长为 514.5nm,  $E_{ex} = 2.41\text{eV}$ 。由图可知,氮含量为 0.05% 的样品其拉曼谱与一般 GaAs 体材料的拉曼谱基本一致,未观测出与 Ga-N 键有关的振动峰。在另外两块 GaNAs 固溶体样品中同时观测到类 GaAs 和类 GaN 振动模,表明 GaNAs 的声子具有双模行为<sup>[4]</sup>。GaNAs 中测量到的类 GaAs 模  $LO_1$  声子与 GaAs 衬底和 GaAs 复盖层中的 LO 声子模位置相近,部分发生重叠。其频率与体 GaAs 晶体中的声子频率相差不大。但由于合金无序的作用,动量选择规则放松,在(100)方向背散射组态测量中,LO 和 TO 声子峰都能观测到。这两个声子峰的相对强度在不同样品中有着相当大的变化,说明由于合金无序,动量选择规则已大大放松。同时,在压应力作用和合金效应的联合作用下,

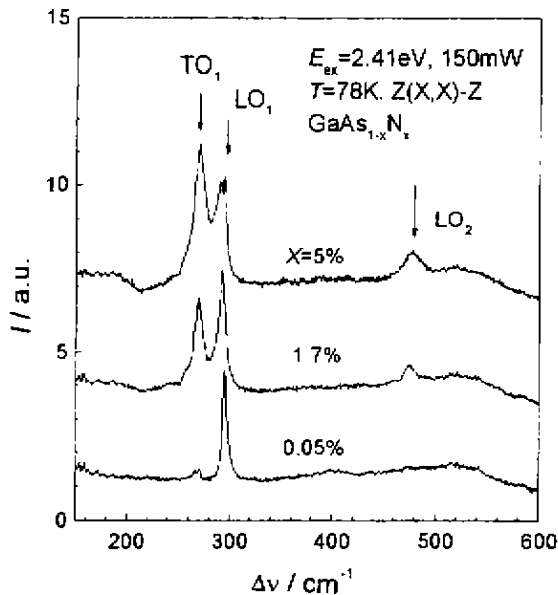


图 1 3 个氮组份不同的样品的非共振拉曼散射光谱,激发光波长为 514.5nm ( $E = 2.41\text{eV}$ ),图中  $LO_1$ 、 $TO_1$ 、 $LO_2$  分别表示类 GaAs LO、TO 声子和类 GaN LO 声子

Fig. 1 Off-resonance Raman spectra of 3 samples with different N content, the wavelength of incident light is 514.5nm.  $LO_1$ ,  $TO_1$ ,  $LO_2$  represent GaAs-like LO and TO phonons, and GaN-like LO phonon, respectively

GaNAs 中类 GaAs 的 LO 声子 ( $LO_1$  声子) 频率向低频方向移动。类 GaN 模  $LO_2$  声子位于约  $472\text{cm}^{-1}$  附近,其峰宽和积分面积随氮含量增多而增大。

GaNAs 的拉曼散射可在多种条件下共振加强,反映了半导体中声子振动和电子态的相互作用。共振拉曼散射的中间态是一个电子实跃迁。GaNAs 中的共振拉曼散射除了通常的  $E_+$  共振和  $E_+ + \Delta_0$  共振 ( $\Delta_0$  为价带的自旋轨道分裂能量) 以外,还有  $E_-$  共振<sup>[4]</sup>。最近的研究表明,  $E_+$  态是由于氮引起的对称性破缺在 GaNAs 导带中产生的电子态,是导带内  $\Gamma-X$ <sup>[5]</sup> 或  $\Gamma-L$  混合的结果。在样品 9105 (氮含量为 0.7%) 的光反射调制光谱中 (见图 2 右上角插图), 我们可以看到除了在  $E = 1.42\text{eV}$  GaAs 导带底  $E_0$  临界点的信号以外,在 1.25eV 和 1.58eV 处分别有 GaNAs  $E_+$  和  $E_+ + \Delta_0$  两个临界点的信号。相应地,样品的  $E_+$  态位于约 1.82eV 处<sup>[4]</sup>。事实上,在室温下

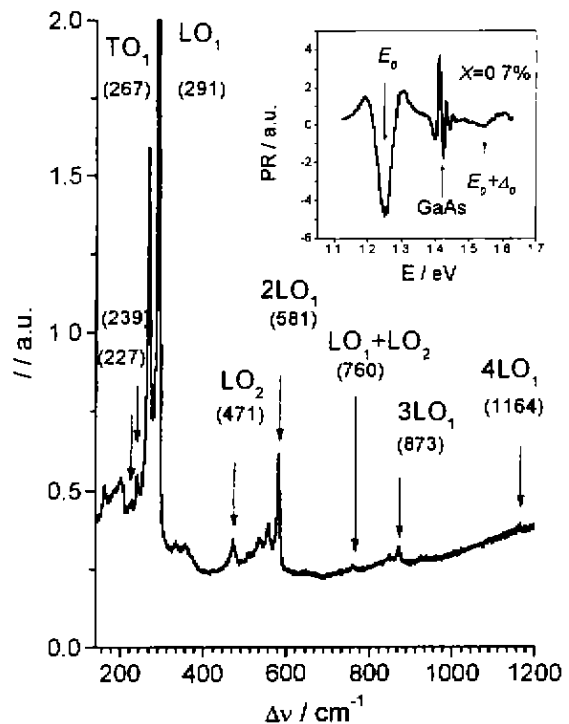


图 2 氮含量为 0.7% 的 GaNAs 样品的室温共振拉曼散射谱,激发光波长为 632.8nm (1.96eV), 右上角插图是同一样品的光反射 (PR) 调制光谱,示出了 GaNAs 样品  $E_0$  和  $E_0 + \Delta_0$  临界点的能量位置

Fig. 2 Room temperature spectrum of resonant Raman scattering from the GaNAs sample containing 0.7% nitrogen, the wavelength of incident light is 632.8nm (photon energy 1.96eV), the inset indicates photoreflection (PR) spectrum of the same sample, showing the energy position of  $E_0$  and  $E_0 + \Delta_0$  critical points

用 632.8nm 激光( $E_{\text{ex}}=1.96\text{eV}$ )激发确实观测到了类 GaAs 和类 GaN 模的共振加强,所得光谱如图 2 所示.这种共振是一种出射共振,即入射光子能量大致相当于电子实跃迁能量加上声子能量.从图 2 可以看出,在近共振条件下,光谱中除了晶格声子的一级拉曼峰大大加强以外,还可看到高价声子拉曼峰及一些在非共振条件下测不到的、有待指认的弱峰.在氮含量为 0.7% 的样品中,可看到类 GaAs LO 声子峰( $\text{LO}_1$ )的高阶拉曼峰,最高到四级峰.图中拉曼位移  $\Delta\nu$  位于  $851\text{cm}^{-1}$ 、 $873\text{cm}^{-1}$  和  $1164\text{cm}^{-1}$  处的峰分别是  $\text{LO}_1$  的二阶、三阶和四阶拉曼峰,位于  $760\text{cm}^{-1}$  的峰被指派为  $\text{LO}_1+\text{LO}_2$  的二阶拉曼峰.二阶以上拉曼散射的动量选择规则与一阶拉曼散射不同,不单有  $\Gamma$  点声子参加,还有布里渊区其他点的声子的贡献,只要参加拉曼散射的声子波矢之和为零,散射就是容许的.图中二阶拉曼谱峰的线形反映了声子的态密度分布,同时,我们发现其频率随温度的变化几乎是一阶拉曼峰的两倍.在低频区,我们发现有几个弱峰在 N 含量不同的 GaNAs 样品中都出现.其中,频率为  $239$  和  $227\text{cm}^{-1}$  的峰被指认为类 GaAs 的 LO(L) 和 LA(X) 声子峰.由于  $E_{\text{ex}}$  态是  $\Gamma$

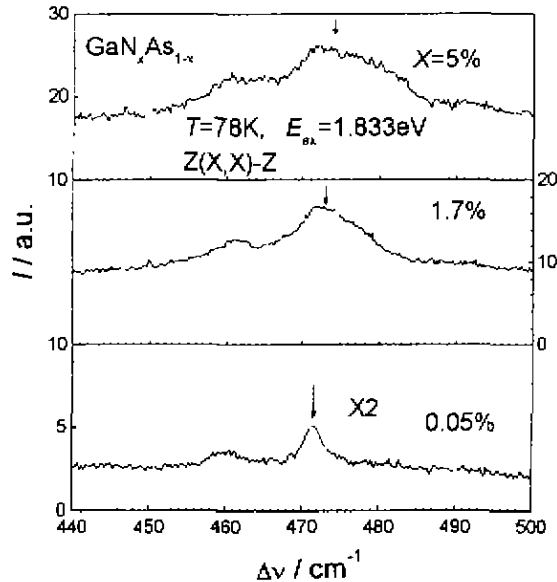


图 3 3 个氮组份不同的样品的共振拉曼散射光谱,激发光波长为 676.4nm,当氮组份  $x$  为 0.05% 时,在  $471\text{cm}^{-1}$  处的锐峰(用箭头示出)是由 N 杂质在 GaAs 中的局域模引起的

Fig. 3 Resonant Raman spectra of 3 samples with different N content  $x$ , the wavelength of incident light is 676.4nm (photon energy 1.833eV), for the sample with nitrogen content of 0.05% the sharp peak (shown by the arrow) at  $471\text{cm}^{-1}$  is induced by local vibrational mode of N impurity in GaAs

—X 混合的结果,在拉曼散射谱中出现布里渊区 L 点和 X 点声子峰的共振加强是可以理解的.

我们在几个含氮量不同样品的共振拉曼谱中在  $470\text{cm}^{-1}$  处附近都观测到了与 Ga—N 键有关的振动峰.图 3 是 78K 下用 676.4nm( $E_{\text{ex}}=1.833\text{eV}$ )激光激发得到的拉曼光谱.在 GaAs 中当 N 的含量很低时( $x=0.05\%$ ),在 1.833eV 激光的激发( $E_0+\Delta_0$  共振)下可以清晰地观测到  $470\text{cm}^{-1}$  处锐峰,频率与用红外吸收在掺 N 的 GaAs 中测到的局域模频率一致<sup>[6]</sup>.该拉曼峰的半高宽很小(约  $3\text{cm}^{-1}$ ).我们指认该峰为 N 杂质局域模引起的.此时, N 在 GaAs 中浓度还足够小,还是“杂质态”而未形成固溶体.当 N 含量增高到 1.7% 和 5% 时,拉曼峰(接近  $E_{\text{ex}}$  共振)的半高宽产生非常明显的增大(约达  $12\text{cm}^{-1}$ ),其频率随 N 组分增加向高频方向有微小移动.这表明,随 N 浓度的增大, N 的掺入所引起的振动,已从 N 的杂质局域模振动转变成 GaNAs 固溶体晶格的带模振动( $\text{LO}_2$ ).由于外延层很薄,低浓度 N 杂质引起的局域模振动的红外吸收测量是很难的.但在共振拉曼散射中这种振动模式得到加强,因而可清晰地加以辨认.

在用等离子辅助分子束外延方法生长的 GaNAs 样品中,当含氮量较高时,在拉曼位移  $\Delta\nu$  为  $410\text{cm}^{-1}$  和  $424\text{cm}^{-1}$  (比  $\text{LO}_2$  声子带频率略低)处观测到了两个拉曼峰.它们的强度随 N 组份的增大而增大,其频率随温度升高所产生的红移与高阶声子

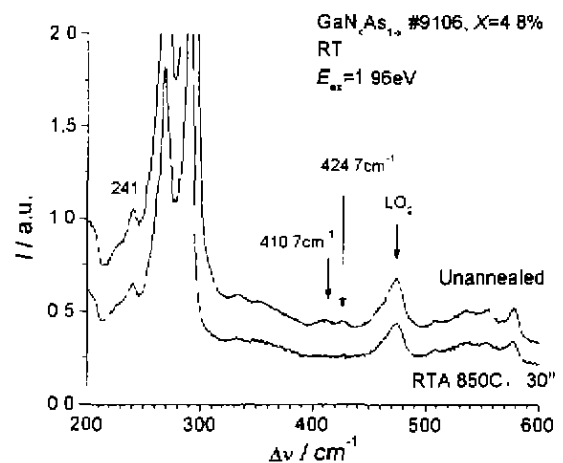


图 4 氮含量为 4.8% 的 GaNAs 样品在 850 C 快速热退火 30s 前后的室温共振拉曼散射谱,激发光波长为 632.8nm  
Fig. 4 Room temperature spectra of resonant Raman scattering from the GaNAs sample with nitrogen content of 4.8% before and after the 850 C rapid thermal annealing (RTA) for 30 s, respectively, the wavelength of incident light is 632.8nm

拉曼散射峰不同(比  $2LO_1$  峰小),因而可能是与成对或形成团簇的氮键振动有关.为了进一步检验  $410\text{cm}^{-1}$  和  $424\text{cm}^{-1}$  峰的起源,我们测量了 GaNAs 外延层退火前后的拉曼光谱.对 GaNAs 层进行快速热退火处理的退火温度等于和低于  $700\text{C}$  (简称为“低温退火”)时,样品在退火后光致发光强度得到很大增强,表明样品中离子轰击产生的结构缺陷通过退火被逐步消除<sup>[7]</sup>,但我们发现,样品的拉曼散射光谱在退火后基本不变,所观测到的拉曼峰都仍存在.但当退火温度进一步升高时,拉曼光谱中有些峰变弱以至消失.图 4 是一个氮含量为 4.8% 的 GaNAs 样品在  $850\text{C}$  退火 30s 前后的拉曼光谱,从图中可以看到,在退火后,大部分拉曼峰基本不变,而位于  $410\text{cm}^{-1}$  和  $424\text{cm}^{-1}$  处的两个峰则在退火后消失.这表明,这两个峰不是用低温退火可以消除的一般结构缺陷(生长过程中离子轰击所形成的点缺陷)所引起的.另一方面,  $850\text{C}$  退火样品的光致发光表明,退火后由于氮和砷的互扩散,发光峰的位置一般发生蓝移<sup>[7]</sup>.这表明,在高温下退火, GaNAs 中的晶格原子发生固相自扩散的几率增大.因而,  $410$  和  $424\text{cm}^{-1}$  处拉曼峰消失,很可能是成对或成团的 N 原子在高温下移动及分解所致.

### 3 结语

总的来说,本工作中我们利用灵敏度比较高的近共振拉曼散射研究了 GaNAs 薄外延层在退火前后的振动模式,观测到了由于导带中的  $E_c$  态所引

起的共振散射和由此产生的布里渊区非  $\Gamma$  点声子的拉曼峰.清晰地观测到了随氮含量增大,氮在 GaAs 中的局域模振动演变为 GaNAs 中的类 GaN 晶格带模,并推测性地指认了与氮的成对效应有关的振动峰.

### REFERENCES

- [1] Bellaiche L, Wei S H, Zunger A. Localization and percolation in semiconductor alloys; GaAsN vs GaAsP, *Phys. Rev. B*, 1996, **54**: 17568—17576
- [2] Francoeur S, Nikishin S A, Jin C, *et al.* Excitons bound to nitrogen clusters in GaAsN, *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**(11): 1538—1541
- [3] Prokofyeva T, Saunty T, Seon M, *et al.* Raman studies of nitrogen incorporation in GaAsN, *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**(10): 1409—1411; Minatairov A M, Blagnov P A, Melehin V G, *et al.* Ordering effects in Raman spectra of coherently strained GaAsN, *Phys. Rev. B*, 1997, **56**(24): 15836—15841
- [4] Cheong H M, Zhang Y, Mascarenhas A, *et al.* Nitrogen-induced levels in GaAsN studied with resonant Raman scattering, *Phys. Rev. B*, 2000, **61**(20): 13687—13689
- [5] Jones E D, Modine N A, Allerman A A, *et al.* Band structures of InGaAsN alloys and effects of pressure, *Phys. Rev. B*, 1999, **60**(7): 4430—4433
- [6] Alt H, Wiedemann C H, Bethge B K. Spectroscopy of nitrogen-related centers in GaAs, *Material Science Forum*, 1997, **258~263**: 867—872
- [7] Li L H, Pan Z, Zhuang W, *et al.* Effects of rapid thermal annealing on the optical properties of GaNAs/GaAs single quantum well structure grown by molecular beam epitaxy, *Jour. Appl. Phys.*, 2000, **87**: 245