

分类号 O472

密级

UDC

学号 4103070001



西安交通大学
Xi'an Jiaotong University

博士学位论文

Dissertation for Doctoral Degree

GaN 基半导体材料的拉曼散射研究

学位申请人: 王瑞敏

指导教师: 陈光德 教授

学科专业: 凝聚态物理

学位类别: 理学

2006 年 5 月

3265378

**Raman scattering study of GaN based semiconductor
materials**

Dissertation Submitted to

Xi'an Jiaotong University

In partial fulfillment of the requirement

For the degree of

Doctor of philosophy

By

Wang Ruimin

(Condensed Matter Physics)

Dissertation Supervisor: Professor Chen Guangde

May, 2006

论文题目: GaN 基半导体材料的拉曼散射研究

学科专业: 凝聚态物理

申 请 人: 王瑞敏

指导教师: 陈光德 教授

摘 要

由于在紫外可见光范围的电子器件和高功率器件等方面巨大的应用潜力,近些年来对 GaN 基半导体材料的基础与应用研究引起人们极大的兴趣。对 GaN 基半导体材料而言,其基础研究明显滞后于其应用与开发。但随着应用与开发要求的提高,对 GaN 基材料基本性质的研究变得愈来愈重要,它不但具有重要的学术价值,可以为提高材料和器件的质量提供有力的理论指导,还可以进一步发掘 GaN 基材料的应用潜力。本文主要采用拉曼散射的方法,对 GaN 基半导体材料(包括非特意掺杂的 GaN、掺 Mg 的 P 型 GaN 以及三元合金 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$)的晶格振动、组分、缺陷、应变、声子—声子以及电子—声子相互作用等方面进行了深入系统地研究。

首先,对室温下非特意掺杂的 GaN 和掺 Mg 的 P 型 GaN 的拉曼谱的研究发现,谱中都存在着位于 640 cm^{-1} 和 660 cm^{-1} 左右的两个峰,其中 660 cm^{-1} 峰的产生机制一直存在较大争议。通过分析我们认为 640 cm^{-1} 的峰是布里渊区边界(L 点)最高声学声子的二倍频, 660 cm^{-1} 的峰为布里渊区边界的光学声子支或缺陷诱导的局域振动模。掺 Mg 的 GaN 谱中峰型的展宽是 Mg 诱导的缺陷引起的加宽或 Mg 的局域模与上述两峰叠加的结果。对分别用 MOCVD 法和 MBE 法生长的两个 GaN 样品的应力分析结果显示,除衬底类型和缓冲层的作用外,材料中的点缺陷、位错以及生长温度等对应力的形成有着很大的影响。

在非掺杂 GaN 和掺 Mg 的 GaN 薄膜的低温拉曼谱中同时观察到位于 247 cm^{-1} 左右的散射峰,其中掺 Mg 的 GaN 中此峰的散射强度随温度升高先增大再减小,在 500K 以上消失,因此认为它是缺陷产生的振动模。样品重新降温到 78K 观察此峰不再出现,说明产生此峰的缺陷在加热过程中由于重新结晶而消失,但此时谱中可以观察到位于 275 cm^{-1} 和 360 cm^{-1} 的两个峰,它们是 Mg 诱导的局域化振动模。对非掺杂 GaN 样品采取同样的方法加热到 573K 后再降温到 78K 观察, 247 cm^{-1} 的峰仍然存在,因此认为非掺杂 GaN 样品中此峰的产生机制与掺 Mg 的样品中不同,非掺杂 GaN 样品中此峰可能与电子跃迁有关。

在 78K 到 573K 变温的情况下,对掺 Mg 的 P 型 GaN 声子模的温度效应进行了实验和理论研究。与非掺杂的 GaN 相比,掺 Mg 的 GaN 中 E_2^H 声子的振动频率向低频方向移动,且具有不对称线形,本文认为是空穴—声子相互作用的结果。而非掺杂 GaN 中 $A_1(\text{LO})$ 声子频率大于掺 Mg 的 GaN,其线形在高频方向出现拖尾而且此拖尾在低温时变得尖锐,本文认为是等离子激元—LO 声子耦合的结果。对声子线宽随温度变化规律的研究发现, GaN:Mg 中与温度无关的线形展宽 Γ_0 增大,说明掺 Mg 后使杂质和缺陷的散射增强,同时也存在空穴—

声子相互作用的贡献。与非掺杂 GaN 相比, GaN:Mg 中由声子间的非简谐相互作用引起的声子线宽随温度升高而展宽的效应减弱。这主要是因为 P 型 GaN 中, 声子的衰减除了杂质缺陷的散射和声子非简谐相互作用外, 还存在空穴—声子散射引起的声子峰的展宽。在较高温度时, 空穴—声子散射引起的声子峰展宽会随温度升高而减小, 与非简谐作用相反, 因而使 P 型 GaN 中声子线宽随温度升高而展宽的效应减弱。

最后, 利用拉曼散射和 X 射线衍射的方法对六方相 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜样品进行了研究, 观察到相分离现象。在拉曼谱中, 没有观察到 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的 $\text{A}_1(\text{LO})$ 模, 而观察到位于 778 cm^{-1} 的等离子激元—LO 声子耦合模, 对其产生原因作了解释, 并根据耦合模的位置估算了载流子浓度。同时, 对 E_2 和 $\text{A}_1(\text{TO})$ 声子模进行了观察, 结果显示 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 层中的 E_2 和 $\text{A}_1(\text{TO})$ 模与 GaN 层相比向低频方向有所移动。在 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 样品的低温拉曼谱中还观察到位于 227.1 cm^{-1} 处单电子跃迁产生的拉曼散射信号。

通过本文的工作, 分析得到了不同温度下非掺杂 GaN 和掺 Mg 的 GaN 拉曼谱中, 除主晶格之外的一些散射峰的产生机制以及材料中的应力分布; 给出了 P 型 GaN 中声子模的温度效应以及声子—声子、电子—声子相互作用的规律; 研究了 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的声子散射特性, 等离子激元—LO 声子耦合模和电子散射峰的行为。

关键词: GaN 基半导体材料, 拉曼散射, 声子—声子相互作用, 电子—声子相互作用, 应力, 杂质, 缺陷

论文类型: 应用基础

Title: Raman scattering study of GaN based semiconductor materials
Specialty: Condensed Matter Physics
Name: Wang Ruimin
Supervisor: Prof. Chen Guangde

Abstract

The basic and applied research of GaN based semiconductor materials has attracted considerable interest in recent years because of their tremendous potential for optoelectronic applications and high-power devices in the visible and ultraviolet spectral region. For GaN based semiconductor materials, it is obvious that the basic research can not keep up with its application and development. With the requirement of application and development increasing, the research of the basic property of GaN based materials has become more and more important. In the concrete, the significance of this research not only means academic value, which can provide the powerful theoretical guidance for improving the quality of materials and devices, but also means to discover the applied potential of GaN based materials farther. In this work, the lattice vibration, composition, defect, strain, phonon-phonon interaction and electron-phonon interaction of GaN based new semiconductor materials, including unintentionally doped GaN, Mg-doped P-type GaN and ternary alloy $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, have been systematically studied by using Raman scattering method.

Firstly, the Raman scattering spectra of undoped GaN and Mg-doped GaN films are investigated at room temperature. Two peaks at 640 and 660 cm^{-1} were observed both in the spectra of undoped GaN and Mg-doped GaN samples. The 640 cm^{-1} peak is attributed to an overtone process of the highest acoustic-phonon branch at the zone boundary (L point). The peak at 660 cm^{-1} is attributed to the optical-phonon branch at the zone boundary or the local vibrational mode induced by defects. In the spectrum of Mg-doped GaN sample there is a broad feature near the two peaks. It is suggested that the broad feature arises from the local vibrational mode of Mg-N bond which superposed on the two peaks above mentioned or arises from defect-induced broaden. The stresses in two GaN samples grown by MOCVD and MBE have been analyzed, the results indicated that the point defects, dislocation and growth temperature play an important role on stress generation, besides substrate and buffer layer.

A peak at 247 cm^{-1} was observed in low temperature Raman spectra of GaN and Mg-doped GaN. When the temperature increase, the peak in Mg-doped GaN become strong at first, but then become weak again above room temperature and disappears at about 500K. It is suggested that the defect-induced vibrational mode is origin of this peak. When the temperature decrease to 78K, the peak at 247 cm^{-1} is absent, which means recovery in crystallinity at high temperature. The Mg-induced local vibrational modes at 275 cm^{-1} and 360 cm^{-1} have also been observed in this spectrum.

For undoped GaN, when the temperature decrease to 78K, the 247cm^{-1} peak still exists, which implies that the peak of GaN has different origin from which of GaN:Mg. We think it is related to electronic transition.

The temperature dependences of phonon modes in Mg-doped GaN were investigated from 78K to 573K. Compared with undoped GaN sample, the frequency of E_2^H phonon in Mg-doped GaN shifts to low energy, and shows asymmetric lineshape. It is explained that the red shift and asymmetric lineshape of E_2^H phonon arise from the hole-phonon interaction. For undoped GaN, The frequency of $A_1(\text{LO})$ mode shift to high energy, the line shape of $A_1(\text{LO})$ mode has a clear tail to the higher frequency side and becomes prominently at low temperature, we attributed it to the LO phonon-plasmon coupled mode (LPP^+). Compared with undoped GaN, the temperature independent linewidth Γ_0 become larger in Mg-doped GaN. This indicates that the impurity scattering and electron-phonon interaction enhances due to Mg doped. Additionally, the phonon damping due to phonon-phonon interaction deceases. Apart from impurity scattering and phonon anharmonic interaction, the electron-phonon interaction must be taken into account in phonon damping of heavily doped P-type semiconductors. At high temperature, the hole-phonon interaction induced phonon damping could decrease with the temperature increasing. It is opposed to the anharmonic contribution. As a result, the increase of linewidth with temperature became slowly in high temperature region.

Finally, hexagonal $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ film was studied by Micro-Raman scattering and X-ray diffraction. The phase separation was observed in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. In Raman spectroscopy, the $A_1(\text{LO})$ mode of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ is absent. Instead of it, the LO phonon-plasmon coupled mode (LPP^+) was observed at about 778cm^{-1} . The carrier concentration was determined by the frequency of the coupled mode. The E_2 and $A_1(\text{TO})$ mode of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ layer exhibit a down-shift compare to those of GaN layer. In low temperature, the peak at 227.1cm^{-1} induced by electronic transition was observed.

Though this work, the origins of some scattering peaks in Raman spectra of undoped and Mg-doped GaN at defferent temperatures except for the main phonon modes and the stress of these samples were analyzed; The temperature effection of phonon modes, the rule of phonon-phonon and electron-phonon interaction in Mg-doped GaN were given; The phonon characterizations, the LO phonon-plasmon coupled mode and electronic scattering signal in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ were investigated.

Keywords: GaN based semiconductor materials, Raman scattering, phonon-phonon interaction, electron-phonon interaction, stress, impurity, defect.

Type of Thesis: Applied Fundamental

目 录

第一章 绪 论	1
1.1 GaN 基材料的研究发展简述	1
1.2 GaN 基材料的生长及器件应用	2
1.2.1 GaN 基材料的生长	3
1.2.2 器件及应用	4
1.3 GaN 基材料的特性	6
1.4 GaN 基材料的晶格振动	12
1.5 本文的主要研究内容及意义	14
1.6 本章小结	16
第二章 拉曼散射的基本原理及实验方法	17
2.1 简介	17
2.2 晶体拉曼散射的经典理论	18
2.3 晶体拉曼散射的量子理论	19
2.4 晶体拉曼散射的选择定则	21
2.5 拉曼散射的实验方法	22
2.6 本章小结	23
第三章 室温下六方相 GaN 的拉曼光谱	24
3.1 六方相 GaN 的基本晶格振动模式分析	24
3.2 六方相 GaN 的一级拉曼散射谱	27
3.3 六方相 GaN 的多声子散射及缺陷模	29
3.4 六方相 GaN 中的应力分析	32
3.5 本章小结	34
第四章 六方相 GaN 的低温拉曼散射及电子特性	36
4.1 拉曼散射的温度效应	36
4.2 六方相 GaN 的低温拉曼散射谱	38
4.3 GaN 的电子拉曼散射特性	40
4.3.1 束缚电子的拉曼散射	41
4.3.2 等离子-LO 声子耦合模	41
4.3.3 表面耗尽层的散射	46
4.4 本章小结	47
第五章 掺 Mg 的 P 型 GaN 的变温拉曼散射	49
5.1 P 型材料的制备及补偿性	49
5.2 杂质和缺陷模	50
5.3 掺杂对主晶格声子模的影响	58
5.4 电子-声子相互作用	61
5.5 P 型 GaN 的温度效应	66
5.6 本章小结	73
第六章 三元合金 InGaN 的拉曼散射	75
6.1 合金的拉曼散射及 InGaN 的研究现状	75
6.2 InGaN 的 X 射线衍射谱	76

6.3 InGaN 的拉曼散射谱	78
6.4 本章小结	84
第七章 全文总结与展望	85
7.1 主要结论和创新点	85
7.2 未来工作展望	86
致 谢	88
参 考 文 献	89
攻读博士学位期间的研究成果及项目	98

第一章 绪 论

1.1 GaN 基材料的研究发展简述

在半导体产业的发展中,一般将 Si、Ge 称为第一代半导体材料,它们奠定了二十世纪电子工业的基础,其主要产品是以大规模集成电路为基础的计算机等电子产品,形成了巨大的微电子产业群。而 GaAs、InP、GaP、InAs、AlAs 及其三元、四元合金被称为第二代半导体材料,它的主要产品是以光发射器件,如半导体发光二极管(LED)和激光二极管(LD)等为基础的光显示、光通讯、光存储等电子系统,形成了巨大的信息光电产业群。

随着微电子技术的发展,高速的电子设备急需解决耐高温、大功率、抗辐照等问题。在光电子产业方面,半导体发光二极管具有高效率、长寿命、低功耗等优点,可以用于大屏幕全色显示和室内外白光照明。对于三元色中的红、黄光的发光材料早已产业化,但长期以来蓝色发光材料始终得不到解决,这必然阻碍全色显示的实现。而在光存储、光通讯方面,由于记录和再生的可能的容量与光源波长的二次方成反比,因此高密度的存储呼唤短波长的激光光源。总之,寻找耐高温、大功率的蓝色和紫外发光光源材料就成为科学家们努力的目标。

由于材料本身的性质所决定,上述问题无法在第一和第二代半导体材料中得到解决。第一代半导体材料 Si 基器件的工作温度不能超过 130°C ,而第二代半导体材料 GaAs 基器件的工作温度最高也只能达到 200°C 。另外,由于 Si 和 GaAs 的带隙(分别为 1.119eV 和 1.428eV)较小,也无法用于制造蓝色和紫外的发光器件。与前两代半导体材料相比, GaN 基 III-V 族氮化物材料(GaN、AlN、InN 及其三元化合物)无论在光学特性还是电学特性方面,都具有 Si 和 GaAs 无法比拟的优良性能。首先,作为直接宽带隙半导体材料, GaN 基半导体材料的带隙从 InN 的 1.9eV 、GaN 的 3.4eV 直到 AlN 的 6.2eV 变化^[1],可以用来制造蓝色和紫外发光器件。InN 和 AlN 还可以与 GaN 形成合金,使带隙和激发波长连续可调。此外, GaN 基材料具有很好的热传导性,可以在高温等恶劣条件下工作。而且, GaN 具有较高的击穿场强。Si 的击穿场强为 $2\times 10^5\text{V/cm}$, GaAs 为 $4\times 10^5\text{V/cm}$,而 GaN 的击穿场强可达 $3\times 10^6\text{V/cm}$ ^[2]。高的击穿场强是大功率器件所要求的。因此, GaN 基半导体材料完全满足高温、大功率、短波长的要求,成为继 Si 和 GaAs 之后的第三代半导体材料的代表。GaN 基半导体材料在光显示、光通讯、光存储、光照明、光探测等方面广阔的应用前景吸引着广大的科学工作者,目前 GaN 基材料和器件的研究及其产业化生产已经成为全球半导体产业的一大热点。

GaN 基材料虽然现在被认为是高温、大功率的蓝色和紫外光电器件生产中最具潜力的材料,但在研究发展初期,由于受到没有合适的衬底材料、缺陷密度大、n 型本底浓度高、无法实现 p 型掺杂等问题的困扰,发展速度非常缓慢^[3]。直到上个世纪 90 年代,随着外延技术的发展、材料生长和器件工艺水平的不断提高, GaN 基材料和器件的研究才取得了飞速发展。

1938 年 Juza 和 Hahn 就开始利用让氨气通过热的镓源的方法来合成 GaN 材料。1959 年 Grimmeiss 等^[2]用同样方法得到了 GaN 的小晶体。1969 年 Maruska 和 Tietjen^[4]首先利用化学气相沉积法在蓝宝石衬底上生长大面积的 GaN 层。但直到 70 年代末得到的 GaN 的质量都很不好,光学和电学测量结果也很不一致,这些都阻碍着对氮化物的研究进展。1983 年 Yoshida 等^[5]首先利用二步生长法得到了高质量的 GaN 外延层。他们先在稍低的温度下($\sim 500^{\circ}\text{C}$)在蓝宝石衬底上生长一层 AlN 缓冲层,然后再在较高的温度下生长 GaN 外延层。他们发现 AlN 缓冲层可以使外延层质量大大提高。

p 型掺杂问题的解决是 GaN 材料生长中取得的又一个重大进展。由于很多掺杂物对 GaN 都具有补偿性,使样品表现出高阻抗的特性,因此 p 型掺杂方法和掺杂物的寻找是 GaN 材料研究中长期存在的一个问题。1988 年 Amano 等^[6]通过低能电子辐照 (LEEBI) 使掺 Mg 的 GaN 样品表面阻抗降低,实现了 p 型化。随后 Nakamura 等^[7]发现了 Mg-H 络合物的补偿问题,在 N_2 环境中对掺 Mg 的 GaN 样品进行热退火也可以实现 p 型化。而且,热退火的方法比 LEEBI 更优越,因为 LEEBI 要受到电子穿透深度的限制,一般只对样品表面部分有效。在合金生长方面,1990 年 Matsuoka 等^[8]首先在蓝宝石衬底上生长出 InGaN 薄膜,Khan^[9]和 Itoh^[10]也先后生长出 AlGaIn 外延层。

材料生长技术的突破,加快了 GaN 器件的研制。1989 年 Amano 等^[11]研制出第一个 p-n 结型 GaN 基 LED。1993 年日本 Nichia 公司的 Nakamura^[12]研制出商用化的 GaN 基蓝光 LED,发光亮度达 1 烛光。1995 年又将亮度提高到 2 烛光。目前 GaN 基 LED 已完全产业化,据统计 2000 年国际上 GaN 基 LED 的销售额已高达 6 亿美元。

在短波长激光器的研究中,1995 年 Akasaki 率先讨论了注入式激光器。第二年 Nakamura 等^[13]研制出 400nm 波段的 GaN 基蓝紫光半导体激光器。1998 年他们宣布实现了商用化的 GaN 蓝光激光器,预计工作寿命达 10,000h^[14]。蓝光激光器的研制引起了全世界的关注,索尼和 Cree 等公司也相继实现了商品化的产品。

近几年弱磁半导体(DMS)的研究引起很大的关注。将磁性元素掺入半导体使之具有铁磁性质,从而让一个器件同时具有磁学性质、光学性质和电学性质,既可以用于信息处理又可以用于信息存储^[15-17]。要实现这种新型的器件一般需要材料的居里温度达到室温。早期的 III-As 族的弱磁半导体材料的居里温度只有 110K,无法满足器件生产的要求。2000 年 Dietl 等^[18]的理论计算显示掺 Mn 的 GaN 弱磁半导体的居里温度可以超过 300K,这使得 GaN 具有更加广阔的应用潜力,弱磁 GaN 半导体研究也成为近两年的新热点^[19-21]。

现在 GaN 材料和器件的研究及开发更是一日千里,据统计有超过 100 家公司和 200 多家大学及研究单位从事 GaN 基材料的研究,可以说在世界范围内掀起了 GaN 基材料研究的热潮。我国最早开展氮化物研究的是中科院长春物理所,随后北京大学、清华大学、中科院半导体所、中科院物理所等很多单位都投入了研究。相信在今后的几年里 GaN 基材料的研究方面会取得更加令人瞩目的成绩。

1.2 GaN 基材料的生长及器件应用

1.2.1 GaN 基材料的生长

一. 衬底的选择

气相外延生长都需要一个衬底,衬底的选择对外延层质量影响很大。对III-N化合物来说,因为获得单晶III-N化合物极为困难,所以目前大多采用异质外延生长。为了减少外延膜的残余应变,要求衬底材料与外延层的晶格常数和热膨胀系数的差别尽可能小。对 GaN 来说现在常用的衬底材料有蓝宝石($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)、SiC、Si、GaAs 等。

蓝宝石是目前生长 GaN 应用最广泛的衬底材料,它的优点是大面积高质量的蓝宝石晶体容易获得且价格低廉,具有六方对称结构,生长前的清洁要求比较简单,高温下比较稳定。其缺点是与 GaN 的晶格和热失配都比较大(晶格失配达 15%^[2],热失配达 23%^[22]),因此在生长后冷却时,在外延层中引入明显的应变,一般需要在蓝宝石和 GaN 之间生长一层低温缓冲层才能获得质量较好的样品。表 1-1 给出了 GaN 和几种衬底材料的晶格常数及热膨胀系数^[1,3]。

与蓝宝石相比, SiC 作为 GaN 外延生长的衬底材料具有很多优点。首先, SiC 与 GaN 的晶格失配只有 4%,与 AlN 的晶格失配也非常小,因此生长在 SiC 衬底上的外延膜的应变比生长在蓝宝石衬底上的小。此外 SiC 易于解理,适合于做 LD 结构以形成腔面。而且, SiC 具有较好的导电性。但目前 SiC 价格较贵,不太适合大批量生产。

为了完成氮化物 LED 和 LD 与 Si 电子器件的集成,需要将氮化物生长在事先处理过的 Si 片上,因此考虑利用 Si 衬底^[2]。Si 的价格便宜,市场上容易获得。在生长过程中一般需要在外延层和衬底之间生长一层 GaN 低温缓冲层。在 Si (100) 面上生长的 GaN 主要为立方相,在 (111) 面上生长的主要为六方相。

表 1-1: GaN 和几种衬底材料的晶格常数及热膨胀系数

衬底材料	晶格常数 (Å)	热传导系数 (Wcm ⁻¹ K ⁻¹)	热膨胀系数 (K ⁻¹)
GaN	$a=3.189$	1.3	5.59×10^{-6}
	$c=5.185$		3.17×10^{-6}
AlN	$a=3.11$	2.0	4.2×10^{-6}
	$c=4.982$		5.3×10^{-6}
6H SiC	$a=3.08$	4.9	4.2×10^{-6}
	$c=15.12$		4.68×10^{-6}
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$a=4.758$	3.5	7.5×10^{-6}
	$c=12.991$		8.5×10^{-6}
Si	$a=5.4301$	1.5	3.59×10^{-6}

二. 气相生长技术

在 GaN 基材料的生长中,常用的方法有分子束外延 (MBE)、金属有机物化学气相沉积 (MOCVD) 和氢化物气相外延 (HVPE)。

所谓 MBE 技术,就是在超高真空 ($133.33 \times 10^{-10} \sim 133.33 \times 10^{-11} \text{Pa}$) 系统中,由加热或蒸发不同元素的固体源产生的分子束(或原子束)流,从喷射炉中按一定的比例喷出,直接撞击在已加热的基板上,与加热的衬底材料进行表面反

应,在衬底上生长出晶体薄膜^[23]。MBE 技术的优点是:①在超高真空系统中操作,使用纯度极高的元素材料,可得到高纯度、高性能的外延薄膜;②低温生长(一般生长温度在 700 °C 左右),从而避免了扩散问题,生长后无需进行热处理;③在 MBE 设备上一般都配备有很强的分析仪器如反射式高能电子衍射仪,可以进行原位诊断,对生长过程进行十分细致的监测,有利于对生长机制进行深入研究。但 MBE 生长速率慢、产量低,不适应大批量生产。

化学气相沉积(CVD)即通过气源的化学反应,使反应物在衬底上沉积而得到薄膜状生长物的技术。化学气相沉积中如果一个气源是金属有机化合物,就称为金属有机物化学气相沉积(MOCVD)。在 GaN 生长中,可以用三甲基镓(TMGA)和氨分别作为 Ga 源和 N₂ 源,衬底温度为 1000~1100°C,以高纯 N₂ 或 He 作载流气体进行生长。MOCVD 技术生产设备简单、造价低,且生长周期短、产量大,适合于 LED 和 LD 大规模工业化的生产,是目前的主要生长技术。MOCVD 的缺点是 1000 °C 以上的高温生长会带来互扩散和多元化合物中的金相分离问题,而且 MOCVD 生长后必须进行热处理以激活 p 型杂质 Mg。

为了进一步降低 GaN 材料中的位错密度,以便得到更高性能的光电子和微电子器件,近年来发展起一种被称为横向外延生长(LEO)的新技术^[24~26],其工艺如图 1-1 所示。在已生长的 GaN 上蒸发 SiO₂,然后光刻出图形,作为衬底进行 GaN 的二次生长。二次生长一般采用 MOCVD 或 HVPE 的方法实现。在两种生长方法中,GaN 的二次生长只发生在窗口层,SiO₂ 上方的 GaN 由窗口层材料横向延伸产生。横向方向垂直于位错传播方向,因此在横向生长的 GaN 材料中位错密度大大减小。

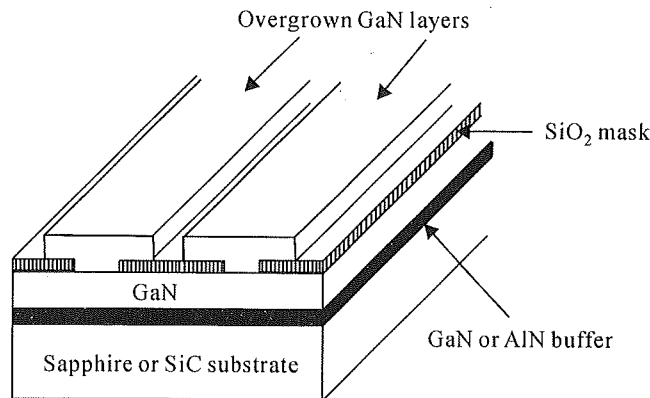


图 1-1: LEO 生长方法示意图

HVPE 是一种经典的外延材料生长技术,历史上第一个 GaN 单晶外延膜是用 HVPE 系统生长的,但 HVPE 法生长的 GaN 一直存在很高的本底载流子浓度且难以生长三元化合物。近年来 HVPE 方法再次引起人们关注,因为它生长速度快,可以生长均匀、大尺寸的 GaN 厚膜,作为进一步生长的衬底^[27]。在生长 GaN 材料时,采用金属 GaN 作为 III 族源材料,以 NH₃ 作为 V 族源材料,以氮气为载气,以 HCl 为反应气体。在源区,HCl 与 Ga 在 850°C 下产生反应生成 GaCl,在 1050°C 的淀积区,GaCl 与 NH₃ 反应生长出 GaN 外延层。

1.2.2 器件及应用

一. GaN 基发光二极管 LED

第一个 GaN LED 出现在 30 年以前, 因为当时不能制备 P 型 GaN, 所以采用了金属—绝缘体—半导体 (MIS) 结构。直到上世纪 80 年代末, 才发明了第一个 p-n 结型 GaN LED。据 Nakamura 等^[28]报道, 在工作电压 4V, 电流 20mA 下, 外量子效率为 0.18%, 输出功率比 SiC LED 至少大 6 倍。

三元合金氮化物的生长及其掺杂水平的提高, 为生长量子阱和异质结结构的 LED 铺平了道路。1993 年, 日本 Nichia 化学公司采用 InGaN/GaN 结构研制的第一个商用 LED 的发光强度为 1cd, 发光波长为 450nm, 在工作电压和电流分别为 3.6 V、20mA 的情况下, 发光功率 1.2mW, 外量子效应 1.5%, 发光时间超过 10^4 小时^[3]。1995 年研制出的 InGaN/AlGaIn 单量子阱蓝光 LED, 亮度达 2cd, 并改进了色散度。520 nm 的绿光 LED 亮度达 12cd, 外量子效率 6.3%。GaN 蓝光 LED 的出现使半导体白光光源成为可能。高效的白光 LED 作为新型的固体光源, 不但亮度高、寿命长, 而且节约能源, 可比白炽灯节电 5—10 倍。

二. GaN 基激光二极管 LD

随蓝光 LED 的商品化, 蓝、紫和紫外激光器的研究也日新月异。蓝光激光二极管在增大光信息存储密度、深海通信、材料加工、激光打印、大气污染监控等方面有着广泛应用。例如光盘存储目前普遍采用的读写激光波长为 780nm, 如果用 GaN 基激光二极管 (400 nm) 替换, 存储密度会增加 4 倍。

1996 年日本 Nichia 公司首先实现了室温下电注入 GaN 基脉冲蓝光 LD 的运转, 同年底他们采用脊波导结构实现了 GaN 蓝光 LD 在室温下的连续运转。次年采用 LEO 生长技术降低了 GaN 材料的位错密度, 使蓝光 LD 的工作寿命超过 10^4 小时。1998 年, Nakamura 小组在 LEO 生长的 GaN 衬底上制备了 InGaIn 多量子阱激光器, 室温下连续工作输出功率达 420mW, 在 50°C 连续工作稳定输出 30 mW, 寿命达 250 小时。通过不断改进, 目前在 30 mW 输出下室温连续工作寿命达 1.5×10^4 小时^[29]。

三. GaN 基紫外探测器

氮化物及其固溶体具有较宽的带隙, 可以制成从可见光到深紫外光的光电探测器。1998 年 APA 光学公司推出了世界上第一个商品化的 GaN 基紫外探测器。AlGaIn 是理想的紫外探测器材料, 通过调整 Al 的组分, AlGaIn 的能隙宽度可以覆盖从 3.4 eV 到 6.2 eV 的范围, 相应的器件响应波长可以从 365 nm 变化到 170 nm。GaN 基紫外探测器与传统 Si 探测器相比, 不但在紫外光范围的工作要有效得多, 而且可以在 300°C 的高温环境中工作。

四. GaN 基场效应管 FET

GaN 具有较大的电子饱和速度和击穿场强, 具有很好的热传导及热稳定性, 同时还可以和 AlGaIn 组成异质结构, 通过调制掺杂, 加上 GaN 体系很强的极化效应, 可以在 AlGaIn/GaN 界面形成电子面密度高达 10^{13} cm^{-2} 量级的二维电子气, 非常适合于高温、高频、大功率的器件。

到目前为止, 文献报道过多种 FET 器件结构, 包括金属—半导体场效应管 (MESFET), 金属绝缘层场效应管 (MISFET), 结场效应管 (JFET), 调制掺杂场效应管 (MODFET), 和异质结场效应管 (HFET) 等。HFET 结构被认为是最有发展前景的结构, 也是研究最多的一种结构。

自从 Khan 等^[30, 31]在 1993 年制作出第一个 GaN MESFET 和 AlGaIn/GaN 高电子迁移率晶体管 (HEMT) 以来, GaN 基 FET 发展很快。目前 HEMT 的饱和

电流和跨导分别达1.6A/mm和340mS/mm，最高振荡频率达140GHz，最高工作温度达750°C。功率方面，SiC衬底上生长的GaN基FET的功率为4W@10GHz^[32]，蓝宝石衬底上的GaN基FET的功率为3.1W@18GHz^[33]。

1.3 GaN基材料的特性

随着生长技术和器件工艺的不断提高，对GaN基材料基本物理性质的研究也逐渐引起人们的重视，因为对材料基本性质的深入了解可以帮助科学家更好地发掘III族氮化物的应用潜力，并且为提高材料和器件的质量提供有力的理论指导。下面将目前已知的III族氮化物的一些基本性质做以简单介绍。

一. GaN基材料的晶体结构

GaN有两个可能的结构，即六方纤锌矿（wurtzite）结构和立方闪锌矿（zinc-blende）结构，表1-2中列出了他们的一些基本参数^[34]。在通常情况下纤锌矿结构更为稳定。纤锌矿结构中原胞含有两个Ga-N原子对，而闪锌矿结构中含有一个原子对。纤锌矿结构和闪锌矿结构的不同在于它们的栈序列不同，闪锌矿结构[111]方向为ABCABC.....，而纤锌矿结构[0001]方向为ABAB.....，如图1-2所示。

表 1-2: III族氮化物的基本参数

	AlN	GaN	InN
六方纤锌矿结构			
密度(g cm ⁻³)	3.23	6.15	6.81
带隙E _g (eV 300K 时)	6.2	3.4	1.9
晶格常数(10 ⁻¹⁸ cm)	a=3.11 c=4.98	a=3.189 c=5.185	a=3.54 c=5.70
热膨胀系数(10 ⁻⁶ K ⁻¹)	4.2 5.3	5.59 3.17	~4 ~3
形变势(eV)	9.5	8.3	7.1
热传导系数(Wcm ⁻¹ K ⁻¹)	2	1.3	0.8
折射率	2.15(3eV)	2.33(1eV) 2.67(3.38eV)	2.9-3.05
介电常数	ε _∞ = 4.77 ε ₀ = 8.5	ε _∞ = 5.35 ε ₀ = 8.9-0.5	ε _∞ = 8.4 ε ₀ = 15.3
电子有效质量(m ₀)	0.48	0.2	0.11
立方闪锌矿结构			
带隙E _g (eV 300K 时)	5.11	3.2-3.3	2.2
晶格常数(10 ⁻¹⁸ cm)	a=4.38	a=4.52	a=4.98
折射率		2.9(3eV)	

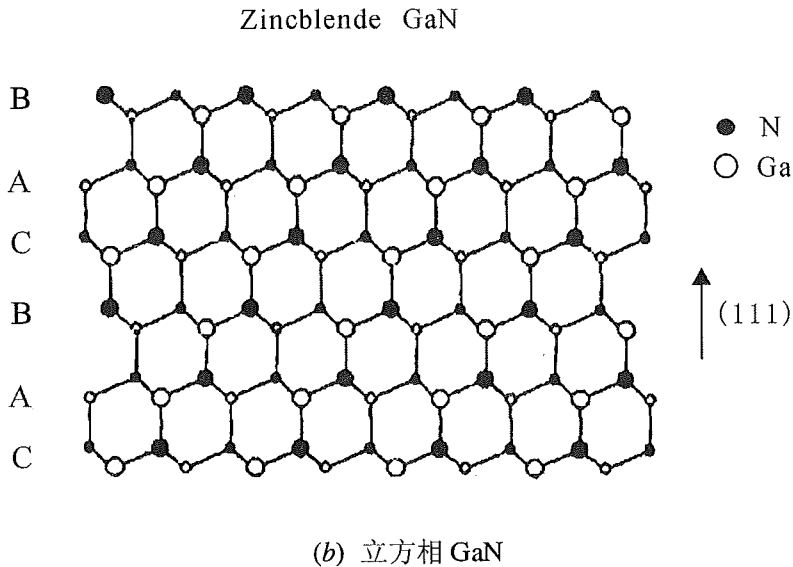
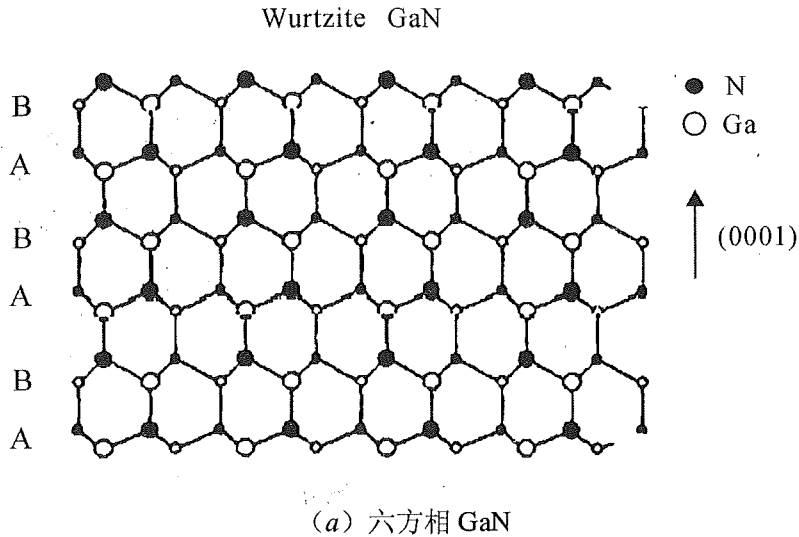


图 1-2: GaN 的晶体结构

二. GaN 的能带结构

无应变的闪锌矿晶体在 $K=0$ 时, 价带包括一个四重简并的谱线 $P_{3/2}$ ($J=3/2, m_j=\pm 3/2, \pm 1/2$) 和一个二重简并的谱线 $P_{1/2}$ ($J=1/2, m_j=\pm 1/2$)。这些谱线也可以表示为 $|3/2, \pm 3/2\rangle$ 、 $|3/2, \pm 1/2\rangle$ 和 $|1/2, \pm 1/2\rangle$ 。处于 $|3/2, \pm 1/2\rangle$ 带中的空穴的有效质量比 $|3/2, \pm 3/2\rangle$ 带中的小, 这两个带分别称为轻空穴带和重空穴带。图 1-3 给出了闪锌矿晶体的能带结构^[35]。双轴应变可以分解为流体静应变和切应变。流体静应变可以改变导带底和价带顶之间的距离, 流体压应变下此距离增大, 流体张应变下此距离减小。在切应变下两个空穴带将向相反方向移动, 压应变时重空穴带向上移动决定带隙, 张应变时轻空穴带向上移动决定带隙。

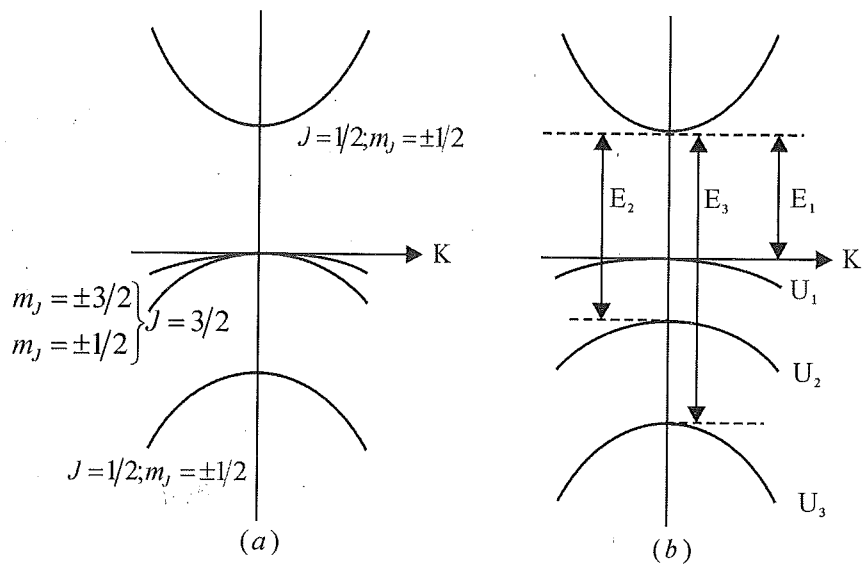


图 1-3：闪锌矿晶体的能带结构。(a) 无应变时；(b) 双轴压应力下

图 1-4 给出了纤锌矿 GaN 的能带结构^[36]。由于晶体场和自旋-轨道耦合作用，价带分裂成为三个带：重空穴带、轻空穴带和自旋-轨道分裂带（分别记为 A、B、C）。其中 A 具有 Γ_9 对称性，B 和 C 具有 Γ_7 对称性。理论计算得到在布里渊区中心 Γ 点附近，A 和 B 价带之间的能量间隔为 6meV，A 和 C 价带之间的能量间隔为 43 meV。纤锌矿结构和闪锌矿结构的区别在于纤锌矿结构中存在晶体场分裂，而闪锌矿结构中由于立方对称性不存在晶体场分裂。

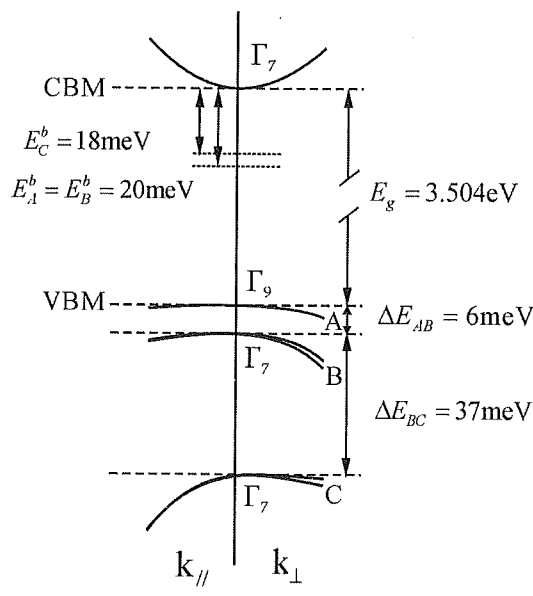


图 1-4：纤锌矿 GaN 的能带结构

三. GaN 基材料基本的光学和电学性质

半导体光学特性是半导体物理性质的最重要的方面之一。光学方法是检测

和标定半导体物理性质的有效手段。很多科学工作者对 GaN 的发光光谱进行了研究^[37~41]，图 1-5(a)是不同温度下 GaN 的近带边发光谱。图中最明显的峰 BX 是由束缚于杂质的激子复合产生的，因为刚生长的 GaN 一般为 n 型，所以 BX 很可能是束缚于中性施主的激子产生的。而 FX^A 和 FX^B 是由自由激子产生的。文献[36]报道了 10K 下自由激子线位于 3.484eV，束缚于中性施主的激子线位于 3.476eV，束缚于受主的激子线位于 3.459eV，低温下的带隙为 3.504eV。由此得到自由 A 激子的束缚能为 20meV，束缚于中性施主的激子的束缚能为 8 meV，束缚于中性受主的激子的束缚能为 25 meV。文献[37]报道了 10K 下自由激子的寿命为 35ps，束缚激子的寿命为 55ps。

图 1-5(b)给出了近带边发光谱的低能部分。谱中显著的特点是在 2.5eV 附近存在黄带。对于黄带的产生原因目前还不完全清楚，它与深能级有关，这些深能级可能是点缺陷如 Ga 空位或 N 空位等产生的。目前提出的理论模型包括从浅施主到深受主的跃迁或从深施主到浅受主的跃迁，而黄带与压力的关系显示它是浅施主到深受主的跃迁形成的。

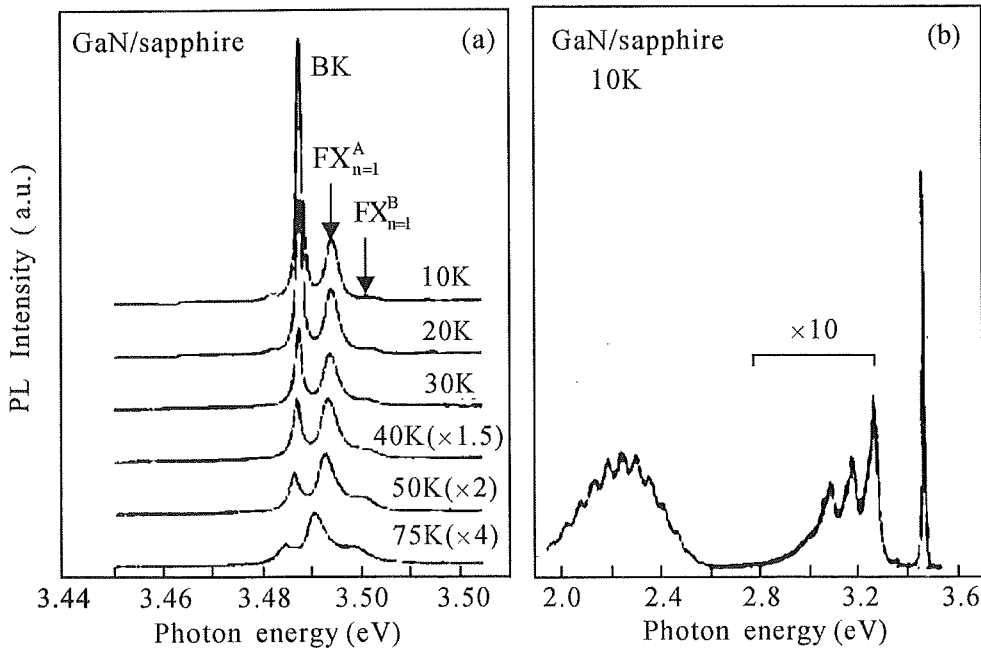


图 1-5: (a) 不同温度下 GaN 的近带边发光谱。
(b) 10K 时包括低能部分的 GaN 的近带边发光谱。

GaN 在高温下具有很好的稳定性，Lin 等^[42]利用 3.47eV 处自由激子发光峰的强度对 GaN 在高温下的稳定性进行了研究。图 1-6 给出了经高温退火后 GaN 的发光谱，结果显示在 700°C 退火后自由激子峰的强度有所增强，而退火温度达到 900°C 时该峰强度减弱。这些结果进一步说明 GaN 材料非常适合于高温电子器件的研制。

对材料电学性质的控制一直是 GaN 基材料研究中的一大挑战，目前生长的所有非特意掺杂的 GaN 和 InN 都具有较高的电子浓度。通过半导体生长技术的改进，GaN 的电子浓度可以降到 10^{16}cm^{-3} 的量级，而 InN 的电子浓度则超过 10^{18}cm^{-3} 。相比之下，AlN 的电子浓度和迁移率比 GaN 和 InN 都低，非特意掺

杂的 AlN 一般是半绝缘的。一些科学工作者^[43-45]对 GaN 的霍尔迁移率和电子浓度的研究结果显示, GaN 的迁移率和电子浓度不但与缓冲层厚度有关, 而且与外延层厚度有关, 其中的机制还不太清楚。

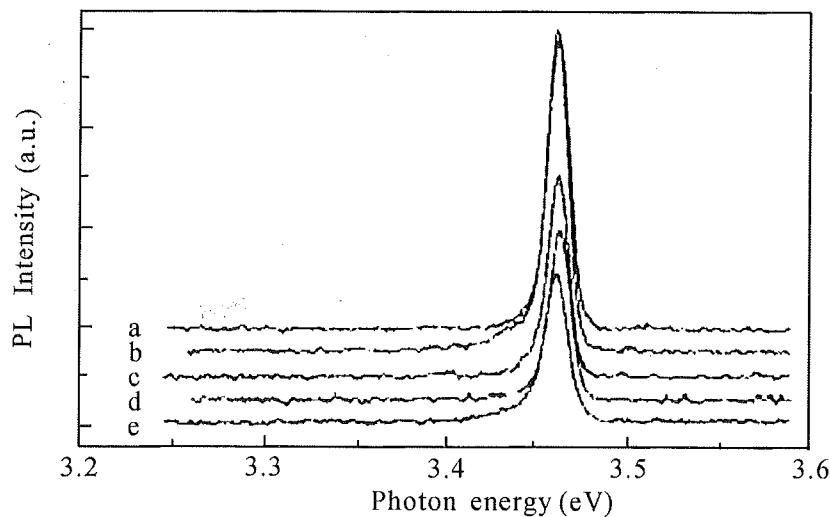


图 1-6: GaN 的低温发光谱 ($T=6K$)。 (a) $700^{\circ}C$ 快速热退火 (RTA) 后; (b) $700^{\circ}C$ 常规热退火 (FA) 后; (c) $900^{\circ}C$ RTA; (d) $900^{\circ}C$ CFA; (e) 退火前

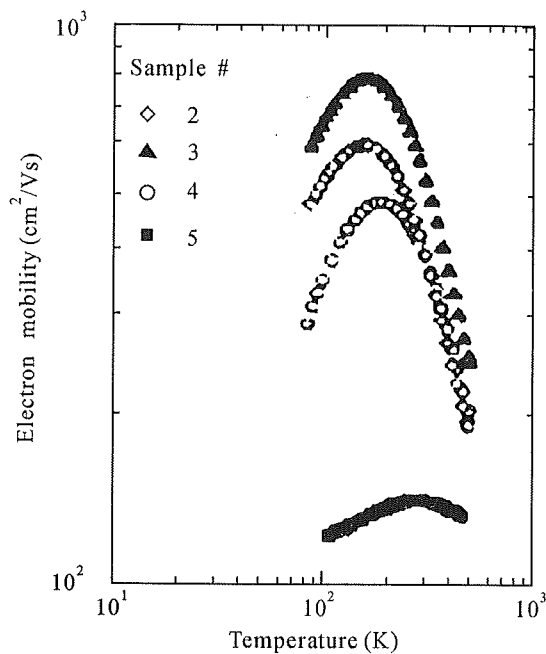


图 1-7: GaN 电子迁移率与温度的关系。

Jenkins^[46]和 Perlin^[47]通过理论计算指出在 GaN 基材料中 N 空位充当了施主, 它是 n 型电导的原因。但 Neugebauer 计算指出 N 空位的形成能为 4eV, 因此室温下 N 空位浓度不会很高, 无法解释样品中存在的较高的电子本底。实验发现在较高生长温度下 InN 中电子浓度会降低, 这也否认了 N 空位引起 n 型电导的观点。因为高温下 N 原子会蒸发, N 空位浓度增大, 电子浓度也应该增大。

实验结果还发现 GaN 中的残余杂质（如 Si、Ge、O 等）也会引起 n 型电导。在不同的样品中，可能引起 n 型电导的原因是不同的^[2]。

图 1-7 是 GaN 的电子霍尔迁移率与温度的关系^[48]（样品 2: 电子浓度 $n=1.1\times10^{17}\text{cm}^{-3}$ ，样品 3: $n=2.3\times10^{17}\text{cm}^{-3}$ ，样品 4: $n=7.4\times10^{17}\text{cm}^{-3}$ ，样品 5: Si 浓度 $2\times10^{19}\text{cm}^{-3}$ ），高温下迁移率与温度的关系近似为 $\sim T^{-1.5}$ 。图 1-8 是 GaN 电子迁移率与载流子浓度的关系^[49]。室温下电子浓度为 $3\times10^{16}\text{cm}^{-3}$ 的样品的迁移率为 $600\text{cm}^2/\text{Vs}$ ，电子浓度增大迁移率缓慢减小。

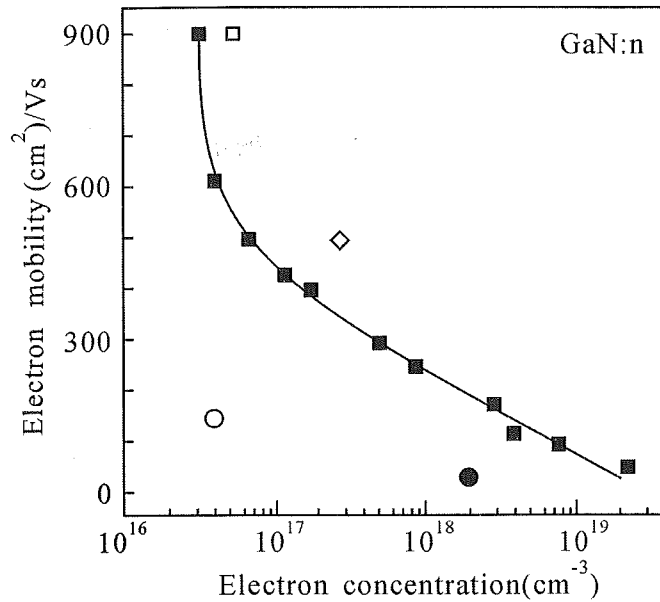


图 1-8: GaN 电子迁移率与载流子浓度的关系。

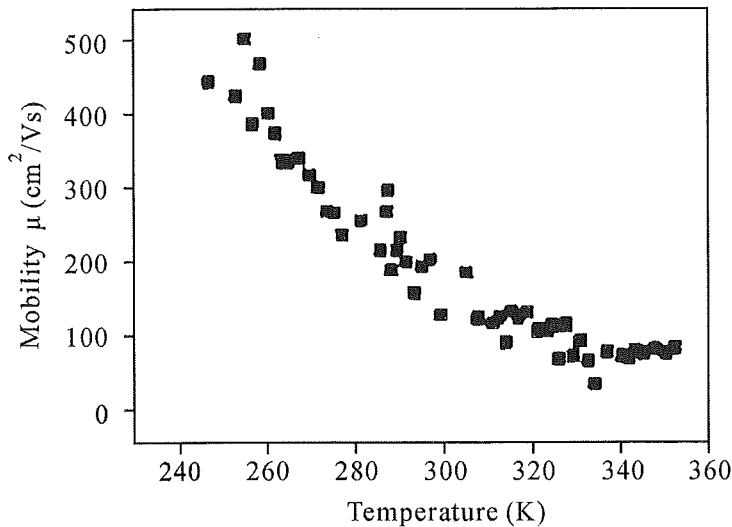


图 1-9: GaN 空穴迁移率与温度的关系。

由于 n 型本底缺陷对 Mg 的补偿性及 H 的钝化作用，要得到很高空穴浓度的 p 型样品比较困难。LEEBI 和热退火可以激活 Mg，MOCVD 生长的 GaN 经

热退火后空穴浓度可以大于 10^{18}cm^{-3} ，而电阻会降低 6 个数量级^[50]。图 1-9 给出了纤锌矿 GaN 的空穴迁移率与温度的关系^[51]，实验样品的空穴浓度为 $5\times 10^{11}\text{cm}^{-3}$ ，250K 时的空穴迁移率为 $400\text{cm}^2/\text{Vs}$ 。现在通过 MBE 法也可以获得质量较好的 p 型样品而无需后期热处理，据文献报道^[52]MBE 生长的掺 Mg 的 p 型 GaN 当 Mg 的浓度为 $9\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 时，室温下的空穴浓度为 $3\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ ，电阻为 $5.6\Omega\text{cm}$ ，空穴迁移率为 $8\text{cm}^2/\text{Vs}$ 。

1.4 GaN 基材料的晶格振动

拉曼散射光谱是研究材料晶格、电子和磁性质的常用工具，而氮化物半导体中的化学键属共价键与离子键混合型，因而具有较高的散射效率，而且它们在激光辐射下比较稳定，非常适合于拉曼散射研究。六方相 GaN 具有 6 个拉曼活性的晶格振动（声子）模式 $A_1(\text{LO})$ 、 $A_1(\text{TO})$ 、 $E_1(\text{LO})$ 、 $E_1(\text{TO})$ 、 E_2^H 和 E_2^L ，立方相有两个拉曼活性的晶格振动模 TO 和 LO，目前对这些晶格振动模的频率位置都已经标识，表 1-3 中给出了几种氮化物半导体材料晶格振动模的频率^[28, 53]。其中 GaN 中括号内给的数据是在体材料中得到的测量结果^[54]。

对于三元合金的晶格振动，目前比较清楚的是 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 。立方相的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 中，LO 声子具有单模行为，TO 声子具有双模行为。六方相 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 中，Davydov 等^[55]对 $0<x<0.5$ 及 $0.5<x<1$ 的样品做了系统研究，发现 $A_1(\text{LO})$ 和 $E_1(\text{LO})$ 具有单模行为，而 $A_1(\text{TO})$ 、 $E_1(\text{TO})$ 、 E_2^H 、 E_2^L 都表现出双模行为。对 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 来说，由于样品生长方面的原因，声子谱的报道只限于有限的组分范围，现在很缺乏高 In 组分样品拉曼谱的相关报道，因此相应的声子行为也还不完全清楚。目前基本认为立方相 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 中 TO 和 LO 都具有单模行为，六方相 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 中 $A_1(\text{LO})$ 具有单模行为， E_2^H 模的声子行为存在着争议，而其它声子行为还缺乏相应的实验报道。

表 1-3: 室温下几种氮化物材料的声子频率 (cm^{-1})

	AlN	GaN	InN
六方相			
E_2^L	248.6	143~144 (144)	87
$A_1(\text{TO})$	611	531~537 (531)	447
$E_1(\text{TO})$	670.8	554~562 (560)	476
E_2^H	657.4	568~571 (568)	488
$A_1(\text{LO})$	890	710~740	586
$E_1(\text{LO})$	912	740~742	593
立方相			
TO	655	555	472
LO	902	742	586

材料晶格振动的频率和线宽会随温度而变化，在 GaN 基材料晶格振动的温度效应研究方面，非特意掺杂的 GaN 和 AlN 材料已经有一些详细的研究报道^[56]，InN 只有室温和 77K 低温时的拉曼实验数据，还需要详细的变温拉曼散射

的实验数据。P 型氮化物材料和三元合金 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 等还没有系统的变温拉曼散射的研究报道。

晶格振动的频率对样品中存在的应力很敏感，可以以此来检测样品中的应力。由于 GaN 基材料多采用异质外延生长，样品中一般都存在应力，在声子的应力效应方面已经有比较广泛的研究，表 1-4 中列出了流体静应力和双轴应力引起各声子峰的频移率。表 1-4 中可以看出，目前报道的结果并不一致，这与应力的测量方法有关。

表 1-4: 应力引起各声子峰的频移率 (单位 $\text{cm}^{-1}\text{GPa}^{-1}$)

	E_2^L	$A_1(\text{TO})$	$E_1(\text{TO})$	E_2^H	$A_1(\text{LO})$	$E_1(\text{LO})$
GaN						
流体静应力	-0.32	3.8	3.3	3.6	3.8	
双轴应力	-0.5	2.8	1.4	2.9	0.8	
				6.2		
				4.2		
				2.7		
AlN						
流体静应力		4.08	5.07	5.39	4.00	5.51

以上只介绍了 GaN 基材料中主晶格声子的振动特性，当材料中存在杂质和缺陷时，在拉曼谱中还可以观察到杂质和缺陷产生的振动模。文献[57,58]对掺 Mg 的 P 型 GaN 的拉曼谱研究发现位于 260 cm^{-1} 和 657 cm^{-1} 的两个峰，认为是 Mg-N 键的局域振动模。在掺 Mg 的 P 型 GaN 的拉曼谱中，高频方向观察到位于 3123 的峰^[59]，认为是 Mg-N-H 复合体产生的。而在退火后的样品中 $2100\sim 2200$ 处也观察到一系列散射峰^[60]，它们是与 H 有关的局域模，如 H 饰 N 空位，Ga-H 或 Mg-H 振动模等。在对离子注入的 GaN 的研究中，文献[61]报道了位于 300 、 360 、 420 、 670 cm^{-1} 的一些散射峰，他们认为 360 和 420 cm^{-1} 的峰是与空位有关的局域振动模，而 300 和 670 cm^{-1} 是无序激活拉曼散射模 (DARS)。

拉曼散射除了用于研究晶格振动，还可以用于研究材料中的电子跃迁。在 GaN 基材料的电子拉曼散射方面，目前只对室温下的六方相 n 型 GaN 中等离子激元-LO 声子耦合模 (LPP) 有比较多的研究，而关于其它氮化物，尤其是三元合金的 LPP 模的研究还比较少。在 n 型 GaN 中，一般都可以观察到高频支的耦合模 (LPP^+)，随载流子浓度的增大， LPP^+ 模向高频方向移动并展宽，通过 LPP 模的位置可以确定样品中的载流子浓度和迁移率。现在对于氮化物材料中与单电子跃迁有关的拉曼实验报道非常少，H. Harima 等^[62]在 P 型 GaN 的低温散射谱中观察到，在小于 400 cm^{-1} 的区域内存在一个连续的散射带，认为是空穴在价带间跃迁产生的。Ramsteiner 等^[63]在立方相和六方相 GaN 样品中都观察到， $95\sim 250\text{ cm}^{-1}$ 之间存在着一系列散射峰，认为是浅施主的电子跃迁产生的散射，但对于这些峰的产生机制还存在着非常大的争议。

关于 GaN 和 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 材料拉曼散射的研究状况，我们还会在后面相应的章节中做更详细的介绍。

1.5 本文的主要研究内容及意义

近十年来随 GaN 基材料生长技术的突破,部分 GaN 基器件已实现商业化,Ⅲ族氮化物的物理性质研究方面也已取得了很多突破性的进展,但由于材料生长方面的原因,前期的研究工作主要集中在 n 型 GaN 材料方面。P 型材料、三元合金材料、尤其是高组分的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 材料的研究起步较晚,对其基本物理过程和发光机理的认识还很不完善。例如①在 P 型半导体材料的研究中,杂质掺入引起的微观结构的变化、光学性质受应力和结构缺陷的影响、杂质替换位置、材料的补偿性、声子振动与温度的关系、声子的非简谐相互作用规律、声子寿命等都没有一个清晰的认识;②氮化物半导体材料中自由电荷和束缚电荷的电子拉曼跃迁规律,电子、等离子和声子等激元间相互耦合的规律以及电子迁移率、光学声子形变势的确定,非常缺乏实验结果的支持。③高效率的氮化物发光器件的激活层多用的是三元合金材料 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$,因而对 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 材料的研究在氮化物的研究具有重要地位,是近几年来热点。但由于相分离现象的存在,高 In 组分的样品生长困难,目前的研究仅限于有限的组分,因此到目前为止其各种声子模的振动特性及其与 In 组分的关系还没有完全建立^[56],材料中应力、缺陷、电子跃迁以及温度等条件对声子振动的影响还不清楚, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 材料的发光机理还没有得到一个公认的解释。总之,该领域中还存在很多急待解决的问题,对这些问题的研究解决是加速其应用和产业化的重要保证。

随半导体技术的发展,对半导体性质的测量方法也提出了更高的要求。它要求实验能够对更小的区域进行测量,并且要有更高的分辨率和灵敏度。拉曼散射是分析固体材料结构和质量的有效工具,它对材料的晶格振动、微观结构、缺陷、应变、电子与声子相互作用等方面都很敏感,而且对样品具有不破坏、非接触和样品无须特殊处理等优点,不但可以用于块状、薄膜样品和器件的测量,而且可以对半导体界面、异质结等进行测量。选用不同波长的激发线,会在样品中得到不同的穿透深度,因此可以对样品不同深度截面进行非破坏性测量。从对声子频率的测量精度方面来说,非弹性 X 射线散射 (IXS) 的分辨率为 $\sim 10\text{cm}^{-1}$,非弹性中子散射 (INS) 的分辨率为 $\sim 5\text{cm}^{-1}$,而拉曼散射 (RS) 的分辨率 $< 1\text{cm}^{-1}$ ^[64]。在空间分辨率方面,目前显微拉曼散射的空间分辨率为 $\sim 0.5\mu\text{m}$,适合对样品做微区测量。其次,RS 与电子-声子的相互作用有关,它对其它光谱技术是一个重要的补充,因为其它很多光谱技术如发光谱、X 射线光电子谱等都只与电子态有关。RS 可以研究晶格振动(声子)以及声子与其它激元的相互作用。此外 RS 是一个二阶光学过程,它包含着一阶光学过程所不能涉及的重要的对称信息。在 RS 中,峰的位置和极性选择定则对材料内部和外部的微扰(如电子场、应变、温度等)很敏感^[65]。所以,拉曼散射在固体材料的研究中占有重要的地位。

本文主要采用拉曼散射的方法,并同时利用 X 射线衍射等手段,对非特意掺杂的 GaN、掺 Mg 的 P 型 GaN 以及三元合金 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 材料的晶格振动、缺陷、应变、电子与声子相互作用等方面进行深入系统的研究。针对当前存在的问题,我们主要从以下几个方面开展工作:

①对非特意掺杂的 GaN 以及掺 Mg 的 P 型 GaN 材料的拉曼谱中出现的一些有争议的局域模的产生机理做进一步的实验和理论分析,弄清材料中的特意

掺杂和不同生长条件下的非特意掺杂以及它们对材料的光学性能的影响;分析材料中的缺陷分布情况及产生原因。根据拉曼声子频移对不同生长条件下材料中的应力分布及影响应力分布的各种因素做进一步的分析讨论。

②通过变温拉曼散射实验得到 P 型 GaN 材料的温度依赖关系,为 pn 结工作温度和光学性质的适时测量提供依据。根据声子频率和线宽的温度依赖关系分析声子衰减过程和声子寿命以及掺杂对声子非简谐相互作用的影响。通过声子峰形和强度对温度和掺杂的依赖关系分析材料中电子和声子的耦合规律,为确定电子散射效率以及光学声子形变势提供实验依据。

③对六方相 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 合金材料的拉曼散射特性进行系统研究,揭示声子振动特性与 In 组分的关系。对 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 材料中不同微区进行测量,并结合 X 射线衍射等数据来分析材料中的相分离现象、微区缺陷和应力分布情况及相互之间的关系。分析不同温度、不同光激发条件下 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的性质变化情况。

④利用低温拉曼散射谱,对非特意掺杂的 GaN、掺 Mg 的 P 型 GaN 和 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 合金中的各种电子拉曼散射特性及其与声子的相互作用规律进行研究,其中包括自由电子、束缚电子的散射,单电子激发与声子的相互作用以及等离子激元-LO 声子耦合的规律。

我们拟解决的关键问题是探索 P 型 GaN 材料中电子声子等基元相互作用的规律及晶格振动与温度的依赖关系;给出 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 材料的微区散射特性及与 In 组分的关系,分析电子、等离子与声子耦合对声子振动的影响;观察不同外界条件下 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的散射性质。

本文的特色与创新之处在于:

①显微拉曼散射具有很高的声子频率测量精度和空间分辨率,可以对样品的微区结构和性质作出精细测量,并对材料中电子声子等基元相互作用的规律进行分析,这是其它一些测试方法无法比拟的。

②在 P 型 GaN 中观察到了以前只在非特意掺杂的 GaN 中观察到的低频散射峰,通过变温拉曼散射分析了其产生机制,并与非特意掺杂的 GaN 进行了对比。此结果为确定这些目前颇有争议的散射峰的产生机理提供了新的实验依据和分析思路。

③目前只有对非特意掺杂 GaN 中拉曼散射温度效应的报道,我们首次对 P 型 GaN 中拉曼散射的温度效应进行了研究,并与非特意掺杂的 GaN 进行了对比。通过对样品在不同温度下散射特性的研究,不但可以分析氮化物材料在不同温度条件下的性质,为氮化器件工作温度和性质的适时的和非接触性的测量提供一种有效途径和理论依据;更可以从理论上研究声子间的非简谐相互作用、电子-声子相互作用规律、声子衰减过程及其影响因素。我们第一次从实验和理论上分析了 P 型 GaN 中由于空穴-声子相互作用对声子峰形、频率、声子寿命及衰减过程的影响。

④三元合金 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 是近年来的研究热点,但由于样品生长的困难,对其声子行为还不完全了解,电子散射的报道更加少。我们采用不同的散射几何配置、不同的激发波长、不同的温度,对 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的散射特性进行了全面的研究,首次从实验上报道了 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的 $A_1(\text{TO})$ 模及等离子激元-LO 声子耦合模的散射特性,并观察到施主的电子散射信号。对 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 中等离子耦合模和电子散射的报道是目前所期待的,因为材料的载流子浓度和迁移率对氮化器件的开发很重要。

本文属应用基础性研究，研究结果不但具有重要的学术价值，对进一步了解 GaN 基材料的物理性质，解决目前氮化物研究中存在的问题提供有力帮助，而且对材料生长、材料的掺杂改性及氮化物器件的设计研制有直接指导意义。

1.6 本章小结

由于 III 族氮化物半导体材料及其合金的发光光谱覆盖从可见到紫外很宽的范围，它们在光电子和微电子器件上具有广阔的应用前景，因此，近十年来随 GaN 基材料生长技术的突破，国内外对 GaN 基材料和器件的研究一直十分关注和投入，氮化物材料和器件的研究及其产业化生产已成为全球半导体产业的一大热点。

目前在 GaN 基材料的基本物理性质方面还存在很多不清楚的地方，这些问题直接影响着氮化物材料和器件的研究及应用。拉曼散射是分析固体材料的晶格振动、电子特性和磁特性的有力工具，本文主要采用拉曼散射的方法对 GaN 基 n 型、P 型半导体材料及三元合金材料的声子振动、电子跃迁、微观结构、成分等进行研究，并配合 X 射线衍射等方法，对样品的微区在不同的温度和不同的光激发条件下进行测量，从而揭示氮化物半导体材料在不同条件下的晶格振动特性、其它元激发（电子、等离子等）的散射规律以及激元与声子、声子与声子相互作用的基本过程。同时分析计算材料中载流子浓度、应力和杂质缺陷的分布及其对材料光学性质的影响。

第二章 拉曼散射的基本原理及实验方法

2.1 简介

1923年 Smekal 从理论上预测, 当频率为 ν_0 的入射光经样品散射后, 散射光中应含有频率为 $\nu_0 \pm \nu$ 的辐射, 这就是所谓的光的非弹性散射。1928年印度物理学家拉曼 (Raman) 第一次从实验中发现了这种效应, 因此称为拉曼效应^[66]。拉曼散射与介质分子的内部运动有关, 能够给出介质内部结构的信息, 成为分析物质结构的有力工具。初期拉曼光谱的研究与应用多使用汞灯作光源, 谱线强度极其微弱, 使其应用受到限制。激光出现以后, 拉曼光谱技术如虎添翼, 得到了快速发展。特别是近年来研制出了杂散光少、分辨率高的双联、三联单色器, 以及高灵敏度的光电接收系统, 促使拉曼光谱技术有了新的飞跃, 拉曼光谱的研究对象也从液体扩展到固体和气体。与此同时, 1961年 E. J. Woodbury 等首先发现了受激拉曼效应, 开拓了非线性拉曼散射研究与应用的新领域。1962年 R. W. Terhune 发现相干反斯托克斯拉曼效应。1963年 B. P. Stoicheff 首先发现逆拉曼效应。1965年 R. W. Terhune 又观察到超拉曼散射现象以及拉曼诱导克尔效应^[67]。

固体介质的光散射起因于固体介质的某种不均匀性。由熵的涨落引起的散射为弹性散射, 散射光的频率与入射光的频率相同, 称为瑞利 (Rayleigh) 散射。与各种元激发对应的极化起伏引起的散射为拉曼散射^[68]。散射的同时, 物体中的元激发 (声子、电子、激子、等离子、极化激元、磁振子等) 将发生不同量子态间的跃迁。如果物体中元激发从低能态跃迁到高能态, 吸收能量 ΔE , 散射光的频率将比入射光的频率降低 $\Delta E/\hbar$, 这种散射分量称为斯托克斯 (Stokes) 线。反之, 如果元激发从高能态跃迁到低能态, 释放的能量 ΔE 将交给光子, 使散射光的频率比入射光的频率增加 $\Delta E/\hbar$, 这种散射分量称为反斯托克斯 (anti-Stokes) 线。根据 Boltzman 分布定律, 在通常情况下元激发处于高能态的几率小, 所以反斯托克斯线比斯托克斯线强度弱。

散射光谱中, 散射峰相对于入射光的散射频移反映了各激发态的激发能量, 该值取决于介质内部的结构而与激发光源无关, 而散射峰的线宽则提供了有关激发态寿命的信息。除散射频率和线宽外, 散射强度是有关散射过程的另一个重要参数, 常常用散射截面来描述。定义分谱微分散射截面为

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_s} = \frac{\Delta I_s}{I_L d\Omega d\omega_s} \quad (2-1)$$

其含义是: 散射体积 V 内因散射而在 $d\Omega$ 立体角内出射的频率在 $\omega_s \rightarrow \omega_s + d\omega_s$ 范围内的能量转移速率 (ΔI_s) 除以 $d\Omega d\omega_s$ 和入射强度 I_L 的乘积。可进一步理解为每单位面积内一个频率为 ω_i 的入射光子被散射在 Ω 周围的单位立体角和 $\hbar\omega_s$ 附近的单位能量间隔内频率为 ω_s , 具有一定偏振的一个拉曼光子的概率^[69]。在拉曼散射中测到的光量子是在所有散射方向上的某一散射带的信息累加, 因此进一步定义微分散射截面为

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \int_{\text{散射带}} \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_s} \cdot d\omega_s = \int_{\text{散射带}} \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_s} \cdot d\omega \quad (2-2)$$

该积分是对某一散射带进行的。

2.2 晶体拉曼散射的经典理论

在入射光波的电磁场作用下，晶体中的原子将被极化，产生感应电偶极矩。在入射光较弱时，单位体积的感应电偶极矩与入射光的电场强度成正比：

$$\mathbf{P} = \alpha \cdot \mathbf{E} \quad (2-3)$$

其中 α 为极化率张量

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \quad (2-4)$$

上述振动电偶极子将向空间辐射电磁波，形成散射光。通常在可见光散射中，对于原子核和电子质量相差甚远的情况，只有电子才能跟得上可见光的振动，因此物质的光散射仅是电子的贡献。电子极化率会被晶格振动调制，从而导致频率改变的非弹性散射^[70]。

假定 Q 是影响电子极化率 $\alpha(Q)$ 的某一个参量， $\alpha(Q)$ 可展开为

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0 Q + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2\alpha}{\partial Q^2}\right)_0 Q^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3\alpha}{\partial Q^3}\right)_0 Q^3 + \dots \quad (2-5)$$

式中 Q 的一次项确定了一级拉曼效应； Q 的二次项确定了二级拉曼效应。若晶格振动的光学模是频率为 ω ，波矢为 $\mathbf{q}$ 的平面波，则由 $Q = Q_0 \cos(\omega t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r})$ 可得一级拉曼效应中的电子极化率

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0 Q_0 \cos(\omega t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \quad (2-6)$$

设入射光波是频率为 ω_1 ，波矢为 $\mathbf{k}_1$ 的平面电磁波：

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(\omega_1 t - \mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}) \quad (2-7)$$

则极化强度可表示为

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= [\alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0 Q_0 \cos(\omega t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r})] \mathbf{E}_0 \cos(\omega_1 t - \mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}) \\ &= \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(\omega_1 t - \mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0 Q_0 \mathbf{E}_0 \{ \cos[(\omega_1 + \omega)t - (\mathbf{q} + \mathbf{k}_1) \cdot \mathbf{r}] \\ &\quad + \cos[(\omega_1 - \omega)t - (\mathbf{q} - \mathbf{k}_1) \cdot \mathbf{r}] \} \end{aligned} \quad (2-8)$$

上式第一项代表频率不变的弹性散射，即瑞利散射；第二和第三项代表频率改变的拉曼散射。其中频率减小的 $(\omega_1 - \omega)$ 为斯托克斯散射，频率增加的 $(\omega_1 + \omega)$ 为反斯托克斯散射。用 ω_2 和 $\mathbf{k}_2$ 分别表示散射光的频率和波矢，则有

$$\omega_2 = \omega_1 \pm \omega \quad (2-9)$$

$$k_2 = k_1 \pm q \quad (2-10)$$

式(2-9)和(2-10)分别表明了拉曼散射应遵守的能量守恒和动量守恒关系。

实验中入射光和散射光的波矢关系由实验布局来确定,即决定于接受散射信号的探测器的安置位置。当散射角 $\theta=0^\circ$ 时称为前向散射,当 $\theta\sim 90^\circ$ 时称为直角散射,当 $\theta\sim 180^\circ$ 时为背向散射。在通常情况下拉曼散射所用的入射光为可见光或近紫外光,波矢 $k_1 \approx 2\pi\eta/\lambda_0 \approx 10^6 \text{ cm}^{-1}$,而散射过程所涉及的光子波矢变化的最大值为 $2k_1(\theta=180^\circ)$ 。这表明参与散射的激元的波矢必定小于或等于 $2k_1$,即

$$q \leq 2k_1 \sim 10^6 \text{ cm}^{-1} \quad (2-11)$$

该值远小于布里渊区的大小,因而只有布里渊区中心附近的激元模式才能参与散射过程。也就是说,利用拉曼散射只能研究布里渊区中心附近的激元。

根据经典电磁理论,斯托克斯和反斯托克斯线的强度之比应等于

$$\frac{I_{\text{stokes}}}{I_{\text{anti}}} = \frac{\frac{1}{4} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q^2} \right)_0 Q_0^2 (\omega_1 - \omega)^4}{\frac{1}{4} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q^2} \right)_0 Q_0^2 (\omega_1 + \omega)^4} = \frac{(\omega_1 - \omega)^4}{(\omega_1 + \omega)^4} \quad (2-12)$$

即斯托克斯散射光强度小于反斯托克斯散射光强度,但实测的结果相反($I_{\text{stokes}} > I_{\text{anti}}$)。因此用经典理论不能解释散射光强度的问题,只能用量子理论才能得到满意的解释。

2.3 晶体拉曼散射的量子理论

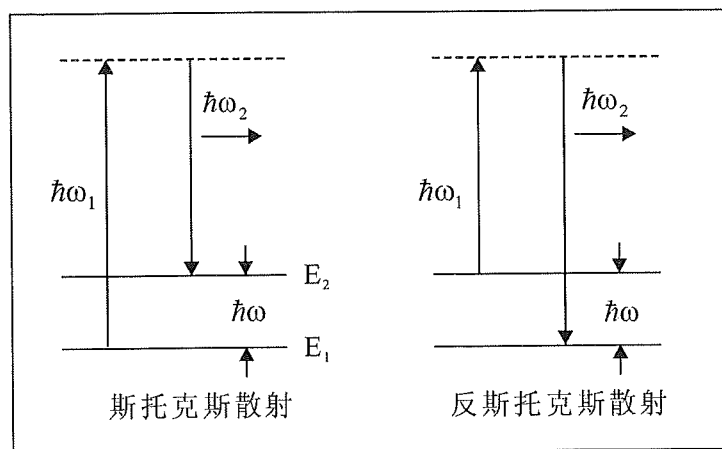


图 2-1: 拉曼散射过程中的量子跃迁

从量子力学的观点来看,拉曼散射是二级辐射过程。第一阶段散射介质先吸收(或发射)一个入射光子,使系统从初态跃迁到一个虚中间态;第二阶段再发射(或吸收)一个散射光子,散射介质由中间态回到新的终态。与此同时,产生

(或湮没)一个频率为 ω 而波矢为 $\mathbf{q}$ 的元激发(如声子等)。此过程需要用高阶含时微扰理论来处理。

对上述二阶过程,我们可以把散射介质和辐射场作为一个统一的系统来考虑。如果散射介质与辐射场之间不发生相互作用,这个系统的薛定谔方程为

$$\hat{H}_0 \Psi_{SR} = i\hbar \frac{\partial \Psi_{SR}}{\partial t} \quad (2-13)$$

$$\hat{H}_0 = \hat{H}_S + \hat{H}_R \quad (2-14)$$

式中 $\hat{H}_S$ 和 $\hat{H}_R$ 分别表示散射介质和辐射场的哈密顿量。若散射介质与辐射场之间存在相互作用,此相互作用可由哈密顿量中引入的附加项 $\hat{H}'$ 来描写,此时的薛定谔方程应为

$$(\hat{H}_0 + \hat{H}')\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (2-15)$$

附加项 $\hat{H}'$ 的具体形式决定于散射过程中涉及到的激元互作用的类型,如果只考虑电子-光子互作用,可表示为

$$\hat{H}' = \sum_j \left[-\frac{e_j}{m_j} \hat{A}(r_j) \hat{P}_j + \frac{e_j^2}{2m_j} \hat{A}^2(r_j) \right] = \hat{H}'_1 + \hat{H}'_2 \quad (2-16)$$

在相互作用较弱的情况下, $\hat{H}'$ 可看作微扰来处理。

设无微扰时系统的波函数为

$$\Psi_{SR} = \Psi_n e^{-iE_n t/\hbar} \quad (2-17)$$

有微扰相互作用存在时,系统波函数可按无微扰时的本征函数展开

$$\Psi(t) = \sum_n c_n(t) \Psi_n e^{-iE_n t/\hbar} \quad (2-18)$$

拉曼散射是一个双光子过程,可以包括以下两种情况:第一,散射前散射介质和辐射场构成的系统处于本征状态 0,在二阶散射过程的中间系统处于中间态 i ,散射后处于终态 m ,这种双光子间接跃迁过程由 $\hat{H}'_1$ 引起;第二是直接的双光子跃迁过程,入射光子的湮没和散射光子的产生是同时发生的,它由 $\hat{H}'_2$ 引起,一般在自由电子、等离子激元、导带电子参与的散射中需要考虑 $\hat{H}'_2$ 的贡献。散射中整个系统满足能量守恒关系 (E_S 和 E_R 分别表示散射介质和辐射场的能量)

$$E_m = E_{Sm} + E_{Rm} = E_0 = E_{S0} + E_{R0}$$

$$E_m = E_{Sm} + \hbar\omega_2$$

$$E_0 = E_{S0} + \hbar\omega_1$$

$$\hbar\omega_2 = \hbar\omega_1 + (E_{S0} - E_{Sm}) = \hbar(\omega_1 \pm \omega) \quad (2-19)$$

同时考虑以上两种情况,并根据能量守恒可得展开式系数

$$c_m(t) = [\langle m | \hat{H}'_2 | 0 \rangle + \sum_i \frac{\langle m | \hat{H}'_1 | i \rangle \langle i | \hat{H}'_1 | 0 \rangle}{E_0 - E_i}] \times \frac{e^{i(E_m - E_0)t/\hbar} - 1}{E_0 - E_m} \quad (2-20)$$

而单位时间内的跃迁概率为

$$T = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle m | \hat{H}_2' | 0 \rangle + \sum_{i \neq 0} \frac{\langle m | \hat{H}_1' | i \rangle \langle i | \hat{H}_1' | 0 \rangle}{E_0 - E_i} \right|^2 g(E) \quad (2-21)$$

式中 $g(E)$ 为态密度。散射光子在能量 $\hbar\omega_2$ 附近, 位于立体角 $d\Omega$ 内的态密度可以表示为

$$g(E, \Omega) = \frac{V}{8\pi^3 c^3 \hbar} \varepsilon_2^{3/2} \omega_2^2 \quad (2-22)$$

其中 V 为晶体体积, ε_2 为散射光的介电常数。而单位时间散射到立体角 $d\Omega$ 内的散射光的能量可以根据 $\hbar\omega_2 T d\Omega$ 求得。在计算拉曼散射强度时, 还要考虑在给定温度下, 声子的占有数按 Boltzman 定律的分布, 最终给出斯托克斯和反斯托克斯线的强度

$$I_{\text{stokes}} \propto (\omega_1 - \omega)^4 \left(\frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} + 1 \right) \quad (2-23)$$

$$I_{\text{anti}} \propto (\omega_1 + \omega)^4 \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \quad (2-24)$$

斯托克斯和反斯托克斯散射的强度比为

$$\frac{I_{\text{stokes}}}{I_{\text{anti}}} = \frac{(\omega_1 - \omega)^4}{(\omega_1 + \omega)^4} e^{\hbar\omega/kT} \quad (2-25)$$

一般情况下, 因子 $e^{\hbar\omega/kT}$ 比 1 大得多, 因此斯托克斯散射强度大于反斯托克斯散射强度。利用 (2-25) 式可以来确定被测样品的温度。

2.4 晶体拉曼散射的选择定则

式 (2-9) 和 (2-10) 给出了由能量守恒和动量守恒决定的选择定则, 下面讨论由晶格振动模的对称性决定的选择定则。

电子极化率张量是原子核位移的函数, 可以将它按原子核位移展开, 其中造成一级拉曼散射的电子极化率张量的分量可以表示为

$$P_{\alpha\beta}^{(1)} = N^{1/2} \sum_r P_{\alpha\beta}(0, r) \hat{Q}_r(0) \quad (2-26)$$

其中 N 是晶体的原胞数, $\hat{Q}_r(0)$ 为 0 波矢时晶格振动的复数正则坐标算符。为了获得一级拉曼散射, 系数 $P_{\alpha\beta}(0, r)$ 之一必须不为零。这个系数是否为零, 由晶格振动的对称性决定。由于平移操作对零波矢的复数正则坐标没有变换作用, 只有转动操作 R 才有, 因此考虑晶体对称性操作对极化率张量的变换时, 只需考虑相应的晶体点群就可以了。在对称操作 R 的作用下, 极化率张量的变换表达式可以写为

$$P'_{\varepsilon\eta} = \sum_{\alpha\beta} R_{\alpha\beta, \varepsilon\eta} P_{\alpha\beta} \quad (\alpha \leq \beta, \varepsilon \leq \eta) \quad (2-27)$$

其中 $(R_{\alpha\beta, \varepsilon\eta})$ 是一个 6 阶矩阵, 它是极化率张量的 6 个独立分量在对称操作下的变换矩阵

$$R_{\alpha\beta,\varepsilon\eta} = \begin{bmatrix} R_{xx,xx} & R_{xy,xx} & R_{xz,xx} & R_{yy,xx} & R_{yz,xx} & R_{zz,xx} \\ R_{xx,xy} & R_{xy,xy} & R_{xz,xy} & R_{yy,xy} & R_{yz,xy} & R_{zz,xy} \\ R_{xx,xz} & R_{xy,xz} & R_{xz,xz} & R_{yy,xz} & R_{yz,xz} & R_{zz,xz} \\ R_{xx,yy} & R_{xy,yy} & R_{xz,yy} & R_{yy,yy} & R_{yz,yy} & R_{zz,yy} \\ R_{xx,yz} & R_{xy,yz} & R_{xz,yz} & R_{yy,yz} & R_{yz,yz} & R_{zz,yz} \\ R_{xx,zz} & R_{xy,zz} & R_{xz,zz} & R_{yy,zz} & R_{yz,zz} & R_{zz,zz} \end{bmatrix} \quad (2-28)$$

变换矩阵的迹为

$$\begin{aligned} X(R_{\alpha\beta,\varepsilon\eta}) &= R_{xx,xx} + R_{xy,xy} + R_{xz,xz} + R_{yy,yy} + R_{yz,yz} + R_{zz,zz} \\ &= R_{xx}R_{xx} + R_{xx}R_{yy} + R_{yx}R_{xy} + R_{xx}R_{zz} + R_{xz}R_{xz} + \\ &\quad R_{yy}R_{yy} + R_{yy}R_{zz} + R_{zy}R_{yz} + R_{zz}R_{zz} \end{aligned} \quad (2-29)$$

而在对称操作 R 作用下, 矢量的变换矩阵为

$$\begin{bmatrix} R_{xx} & R_{xy} & R_{xz} \\ R_{yx} & R_{yy} & R_{yz} \\ R_{zx} & R_{zy} & R_{zz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \theta_R & -\sin \theta_R & 0 \\ \sin \theta_R & \cos \theta_R & 0 \\ 0 & 0 & \pm 1 \end{bmatrix} \quad (2-30)$$

所以

$$X(R_{\alpha\beta,\varepsilon\eta}) = 2 \cos \theta_R (\pm 1 + 2 \cos \theta_R) \quad (2-31)$$

上式也就是以极化率张量为基的可约表示的特征标, 它可以按点群的不可约表示进行约化, 根据特征标的约化可得由晶格振动模的对称性决定的拉曼散射选择定则为

$$\frac{1}{g} \sum_R [2 \cos \theta_R (\pm 1 + 2 \cos \theta_R)] X^i(R) \neq 0 \quad (2-32)$$

即若晶格振动模所对应的不可约表示 (i) 包含在极化率张量为基的表示中, 这个振动模在拉曼散射中就是活性的。式中 g 为群的阶数, $X^i(R)$ 是不可约表示 (i) 的特征标。

有一种更简便的方法来确定拉曼活性的振动模。由于极化率张量与坐标的二次函数有同样的变换形式, 所以在点群中, 它们有相同的表示。而二次函数的表示中所包含的不可约表示, 在特征标表中可以查到。特征标表中, 振动模对应的不可约表示后有坐标的二次函数的就是拉曼活性的。

2.5 拉曼散射的实验方法

激光拉曼光谱仪主要包括四大部分, 光源、外光路系统、单色系统和探测记录系统。图 2-2 是拉曼光谱仪的基本示意图。

由于拉曼散射信号很弱, 所以光源采用高亮度的单色激光光源是十分必要的。一般要求激光器单波长连续输出功率在几十到几百 mW, 最常用的是氩离子激光器的 488nm 和 514.5nm 两条谱线。此外还有 YAG 倍频的激光器, 输出波长 532nm。

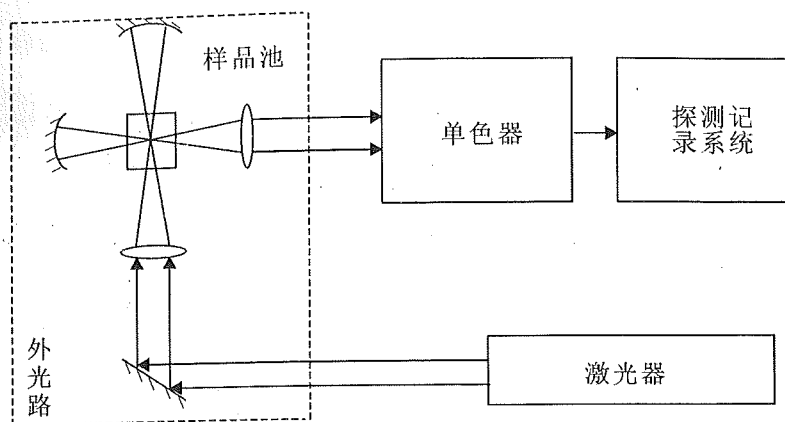


图 2-2: 拉曼光谱仪示意图

外光路系统的作用是为了得到最佳的照明、最大限度地收集拉曼散射光、便于作退偏振度的测量、适合对各种不同状态的样品的测试并实现高低温拉曼散射测量。它主要包括偏振旋转器、前置单色器、聚焦透镜、样品池、收集透镜和检偏振器。外光路的几何配置按散射角来分,常用的有直角散射、背向散射和前向散射三种。

单色器是拉曼光谱仪的核心部分,它的主要作用是对散射光分光并减弱杂散光。由于拉曼散射谱线强度十分弱,它只有瑞利线的 10^{-2} 到 10^{-3} 倍,只有激发光的 $10^{-4} \sim 10^{-8}$ 倍。一般很强的瑞利散射光在样品表面的漫反射会形成杂散光,它对很弱的拉曼谱线的探测产生影响,因而必须使用单色器。目前常用的单色器有双光栅单色器和三光栅单色器,双光栅单色器的杂散光可降至激发光的 10^{-11} 倍(在 $\Delta\nu = 50\text{cm}^{-1}$),而三光栅单色器的杂散光可达激发光的 10^{-13} 倍。

探测记录系统主要由光电倍增管、光子计数器和计算机组成。

2.6 本章小结

本章主要介绍了拉曼散射的经典理论、量子理论以及晶体拉曼散射的选择定则,它们是下面对具体材料的拉曼光谱进行分析研究的理论基础。同时,对后面拉曼实验中要用到的拉曼光谱仪的基本结构和原理进行了简要说明。

第三章 室温下六方相 GaN 的拉曼光谱

3.1 六方相 GaN 的基本晶格振动模式分析

参与光的一级拉曼散射的晶格振动模，其波矢 $q \approx 0$ （布里渊区中心 Γ 点附近），我们把零波矢的晶格振动模称为基本晶格振动模。下面利用拉曼散射选择定则对 GaN 的基本晶格振动模进行分析。

六方相 GaN 具有纤锌矿结构，如图 3-1 所示，每个原胞中有四个原子，即两个 Ga-N 原子对，每个 Ga 原子被一个 N 原子四面体包围，反之亦然。其具有 12 个振动自由度，所属的空间点群为 $C_{6v}^4(P6_3mc)$ ，表 3-1 给出了 C_{6v}^4 群不可约表示的特征标^[70]，其阶数 $g = 12$ 。

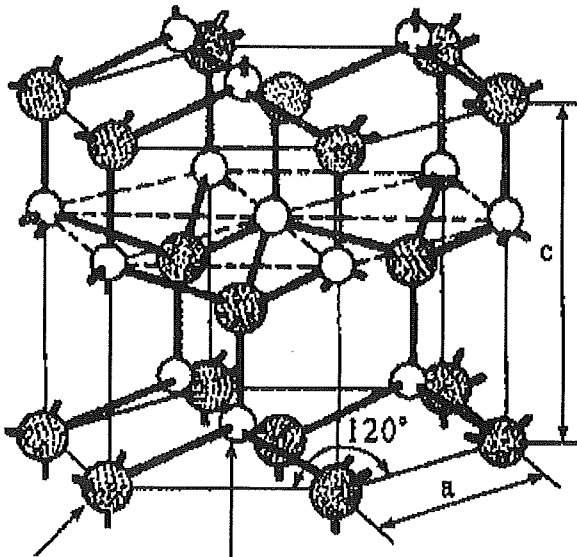


图 3-1：纤锌矿 GaN 晶体结构。

表 3-1： C_{6v}^4 群不可约表示的特征标表

C_{6v}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$		
$A_1 \Gamma_1$	1	1	1	1	1	1	T_z	x^2+y^2, z^2
$A_2 \Gamma_2$	1	1	1	1	-1	-1	R_z	
$B_1 \Gamma_3$	1	-1	1	-1	1	-1		
$B_2 \Gamma_4$	1	-1	1	-1	-1	1		
$E_1 \Gamma_5$	2	1	-1	-2	0	0	T_x, T_y, R_x, R_y	xz, yz
$E_2 \Gamma_6$	2	-1	-1	2	0	0		x^2-y^2, xy

由上一章的介绍可知，对基本晶格振动模进行分类的过程也就是利用约化公

式，对晶体点群的可约表示进行约化的过程。通过群论分析可得 Γ 点晶格振动的对称性分类为 $2A_1 + 2E_1 + 2B_1 + 2E_2$ ，其中 E_1 和 E_2 是二维表示，相应的晶格振动模是二重简并的，所以共有 12 个模式。减去其中的 3 个具有平移对称性的声学模^[71]即 $A_1 + E_1$ ，就有 9 个光学模： $A_1 + E_1 + 2B_1 + 2E_2$ 。图 3-2 给出了这些声子振动模所对应的原胞中原子的振动形式，其中 B_1 和 E_2 有两种振动方式，根据振动频率高低，分别用高（High）和低（Low）表示。

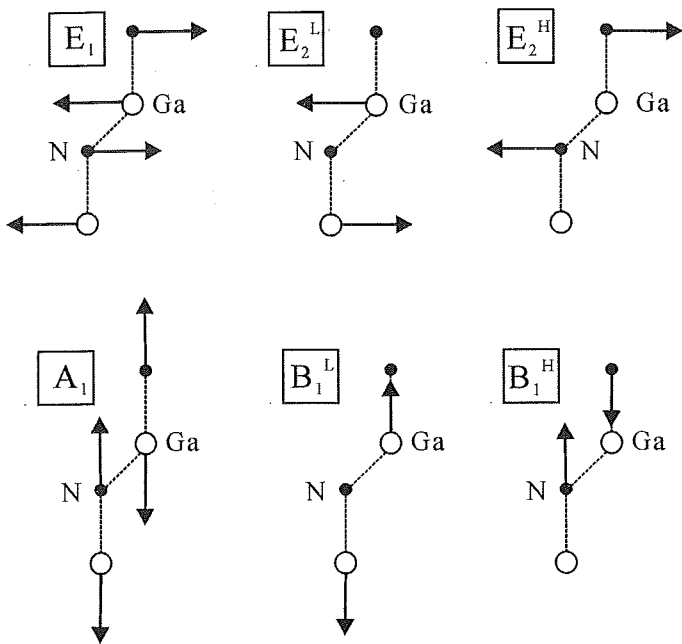


图 3-2：六方相 GaN 中各振动模对应的原子振动方式

根据拉曼散射选择定则可知，在特征标表中振动模所属的不可约表示后面有坐标的二次函数，这个振动模就是拉曼活性的，因此只有 A_1 、 E_1 和 E_2 是拉曼活性的。其中 A_1 和 E_1 是极性光学模，可分裂成纵光学模（LO）和横光学模（TO）， E_2 是非极性光学模。最终得到 GaN 拉曼活性的模式为： $A_1(\text{LO})$ 、 $A_1(\text{TO})$ 、 $E_1(\text{LO})$ 、 $E_1(\text{TO})$ 、 E_2^H 和 E_2^L 。

在已知拉曼活性模的种类和数目后，再来确定实验应该采取的几何配置。对于非极性晶格振动模，散射强度可以表示为^[70]

$$I_2 = A \sum_{n=1}^{l_i} \left| \sum_{\beta\alpha} e_{1\alpha} P_{\alpha\beta} e_{2\beta} \right|^2 \tag{3-1}$$

极性晶格振动模的散射强度为

$$I_2 = A \left| \sum_{\beta,\alpha,\gamma=x,y,z} e_{1\alpha} P_{\alpha\beta}(\gamma) [\rho e_\gamma + \sigma e_{q\gamma}] e_{2\beta} \right|^2 \tag{3-2}$$

其中 $e_{1\alpha}$ 和 $e_{2\beta}$ 分别为入射光和散射光的偏振单位矢量在晶体主轴 α 和 β 上的分量， $P_{\alpha\beta}$ 是极化率张量。（3-1）式中 n 代表振动模的简并度。（3-2）式中 e_γ 表示声子极化方向单位矢量在主轴 γ 上的分量， $e_{q\gamma}$ 表示声子波矢的单位矢量在主轴 γ 上的分量， $\sigma e_{q\gamma}$ 项即为与极化电场有关的附加散射。 ρ 、 σ 、 A 均为常数， σ 与极化电

场成正比，A 中包含了频率和温度等因子。

表 3-2: 在不同几何配置下，纤锌矿 GaN 中能观察到的振动模

几何配置	振动模式
$Z(XX)\bar{Z}$	$E_2^L, E_2^H, A_1(\text{LO})$
$Z(XY)\bar{Z}$	E_2^L, E_2^H
$X(ZZ)\bar{X}$	$A_1(\text{TO})$
$X(YY)\bar{X}$	$A_1(\text{TO}), E_2^L, E_2^H$
$X(YZ)\bar{X}$	$E_1(\text{TO})$
$Y(XZ)X$	$E_1(\text{TO}), E_1(\text{LO})$
$Y(ZZ)X$	$A_1(\text{TO})$
$X(YX)Z$	E_2^L, E_2^H
$X(ZY)Z$	$E_1(\text{TO})$
$X(YY)Z$	$E_2^L, E_2^H, Q(\text{TO}), Q(\text{LO})$
$X(ZX)Z$	$Q(\text{TO}), Q(\text{LO})$

GaN 的拉曼活性模式所对应的极化率张量为^[72]:

$$A_1(z): \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix}$$
$$E_1(x): \begin{bmatrix} 0 & 0 & c \\ 0 & 0 & 0 \\ c & 0 & 0 \end{bmatrix}$$
$$E_1(y): \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c \\ 0 & c & 0 \end{bmatrix}$$
$$E_2: \begin{bmatrix} d & 0 & 0 \\ 0 & -d & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \qquad \begin{bmatrix} 0 & -d & 0 \\ -d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

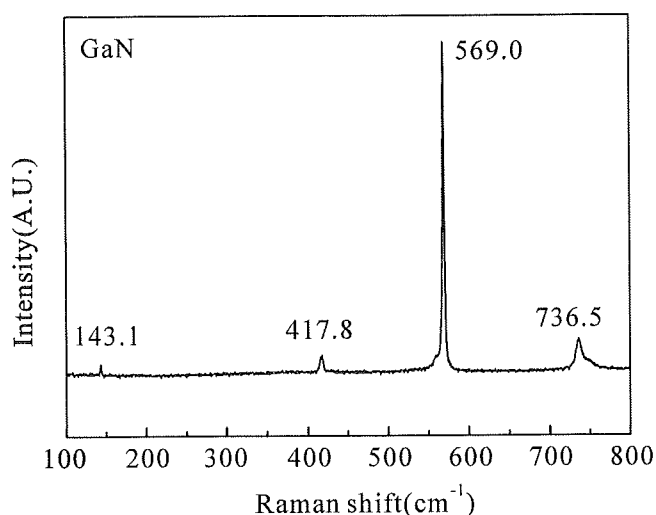
(3-3)

将极化率张量分别代入 (3-1) 或 (3-2) 式, 通过计算可得到不同配置下允许的振动模式^[73,74]。如表 3-2 所示, 在几何配置的表示中用到了 Porto 等规定的符号 $k_1(a_1a_2)k_2$, 其中 k_1 、 k_2 分别表示入射光和散射光的传播方向, a_1 、 a_2 分别表示入射光和散射光的偏振方向。表中 $Q(\text{TO})$ 和 $Q(\text{LO})$ 分别表示准横模和准纵模。单轴晶体的极性晶格振动模分为寻常声子和异常声子, 在任何波矢方向, 寻常声子都是横向振动模, 而异常声子在一般波矢方向, 他们既不是纵模也不是横模, 也没有确定的对称性, 它们是 A 和 E 的混合模。只有当波矢沿光轴方向 ($\theta=0^\circ$) 和垂直于光轴方向 ($\theta=90^\circ$) 时, 它们才是纵模或横模, 并且才具有确定的对称性 A 或 E 。 $A_1(\text{LO})$ 和 $E_1(\text{LO})$ 耦合支偏离纵模小, 称为准纵模; $E_1(\text{TO})$ 和 $A_1(\text{TO})$ 耦合支偏离横模小, 称为准横模。

3.2 六方相 GaN 的一级拉曼散射谱

图 3-3 给出了我们实验得到的六方相 GaN 的拉曼光谱。实验所用的六方相 GaN 样品采用金属有机化学气相沉积 (MOCVD) 法在蓝宝石 Al_2O_3 衬底 (0001) 面上生长, 衬底和外延膜之间存在 20nm 厚的 GaN 缓冲层, 外延膜厚度大约 $1\mu\text{m}$ 左右。拉曼散射采用法国 Jobin-Yvon T64000 型拉曼光谱仪, 激发光波长 532nm, 激光输出功率为 500mW, 到达样品上的功率小于 3 mW。显微物镜放大倍率 $\times 100$ 倍。散射光采用 $Z(X-)\bar{Z}$ 背向散射收集, 拉曼频率测量精度约 0.5 cm^{-1} 。图中给出了各模式的最大峰值频率。

根据前面的分析, 在 $Z(X-)\bar{Z}$ 配置下 E_2^H 、 E_2^L 和 $A_1(\text{LO})$ 是选择定则允许的模式。图 3-3(a) 中位于 143.1 cm^{-1} 、 569.0 cm^{-1} 的峰分别是 E_2^L 和 E_2^H 模, 736.5 cm^{-1} 处的峰为 $A_1(\text{LO})$ 模。图中 417.8 cm^{-1} 处还存在一个峰, 它是蓝宝石 (Al_2O_3) 衬底的 E_g 模, 衬底模的出现主要是因为样品透明, 激光穿透深度较深所致。为了验证, 图 3-3(b) 给出了同样配置下, 从样品背面得到的衬底的拉曼散射谱, 图中可见蓝宝石衬底存在 417.8 cm^{-1} 、 576.4 cm^{-1} 和 749.4 cm^{-1} 三个峰。



(a)