

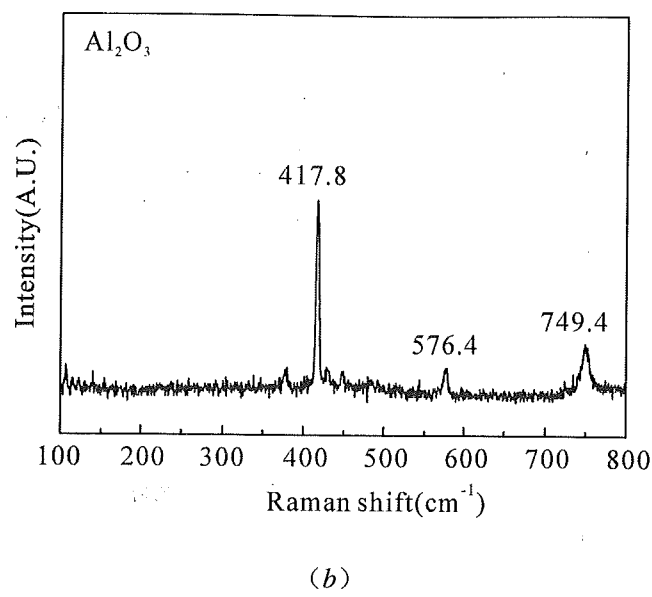


图 3-3: (a) 六方相 GaN 的拉曼散射谱; (b) Al_2O_3 衬底的拉曼散射谱

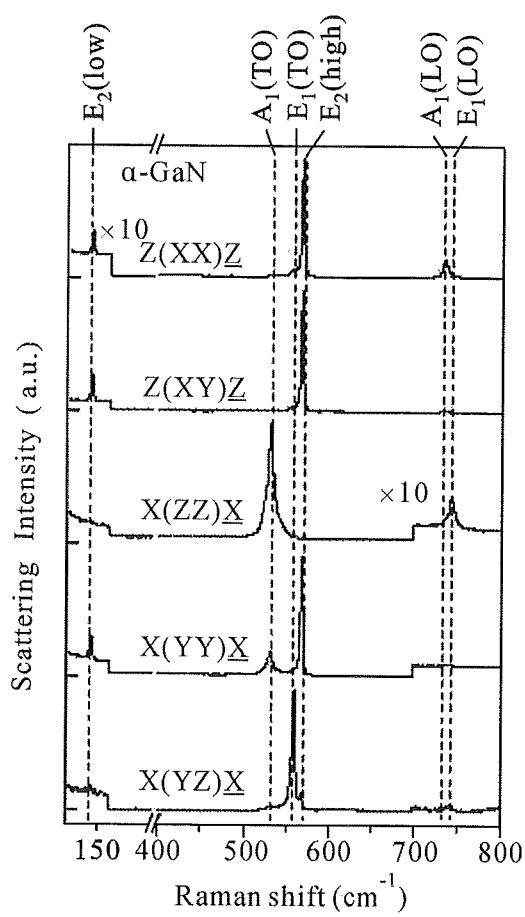


图 3-4: 不同配置下六方相 GaN 的拉曼散射谱

图 3-4 给出了其它几何配置下得到的六方相 GaN 的拉曼谱^[73]。在 $\text{X}(\text{ZZ})\bar{\text{X}}$ 配置下，根据晶格振动模的对称性分析，只有 $\text{A}_1(\text{TO})$ 模是选择定则允许的，但我

们在图中还可以观察到 $E_1(\text{LO})$ 模，它的产生是由于 Fröhlich 相互作用^[75]。纵光学声子可以产生宏观极化电场，它和电子之间存在的相互作用即所谓的 Fröhlich 相互作用，这种相互作用也可以使电子的极化率发生变化，从而形成光散射的另一附加散射机制^[76]。六方相 GaN 的拉曼谱已有很多报道，表 1-3 给出了文献报道的各模式的频率范围^[53]，我们的测量结果（图 3-3）与文献报道基本一致。但由于目前 GaN 样品都生长在不同的衬底上，存在晶格和热失配，受应力等因素的影响所得的谱峰位置并不完全一致。其中 Perlin 等^[54]报道的是在块状样品上得到的结果，此结果可以看作无应力时的谱峰位置。

3.3 六方相 GaN 的多声子散射及缺陷模

与 GaN 的一阶散射相比，二阶散射的研究报道较少。文献[77]和[78]通过理论计算和实验给出了六方相 GaN 中可能出现的双声子散射模式和相应的频率位置，文献[79]通过群论分析给出了 GaN 中拉曼活性的双声子和三声子模式。图 3-5 所示是理论计算得到的六方相 GaN 的声子色散曲线和声子态密度，表 3-3 是六方相 GaN 中可能出现的双声子散射峰的频率和对称性。

在非特意性掺杂的 GaN 中，可能存在缺陷，如氮空位、镓空位等等，它们也可以通过拉曼散射来研究。目前对 GaN 的主声子模都已明确标识，但对多声子散射峰和缺陷峰的标识上仍存在分歧。下面将对我们实验得到的 GaN 拉曼谱中一些弱峰的产生机制进行讨论^[80]。

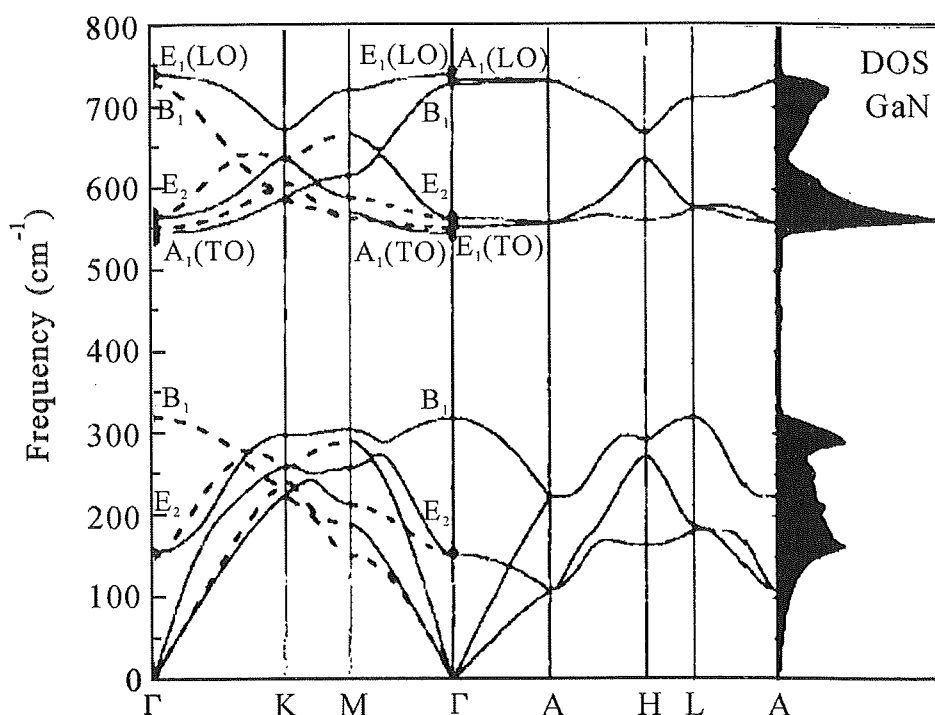


图 3-5: 六方相 GaN 的声子色散曲线和声子态密度 (DOS)

表 3-3： 六方相 GaN 中双声子散射峰的频率和对称性。

Frequency(cm^{-1})	Symmetry	Process	Point in the BZ
317	A_1	acoust. overtone	H
410	A_1	acoust. overtone	A, K
420	A_1, E_2	acoust. overtone	M
533	A_1	first-order process	$\Gamma=A_1(\text{TO})$
560	E_1	first-order process	$\Gamma=E_1(\text{TO})$
569	E_2	first-order process	$\Gamma=E_2(\text{high})$
640	A_1	overtone	$\Gamma=[B]^2, L$
735	A_1	first-order process	$\Gamma=A_1(\text{LO})$
742	E_1	first-order process	$\Gamma=E_1(\text{LO})$
855	A_1, E_1, E_2	acoust.-opt. comb	
915	A_1	acoust.-opt. comb	
1000	$A_1, (E_2)$	acoust.-opt. comb	
1150	A_1	opt. overtone	
1280	$A_1, (E_1)$	opt. comb	
1289	E_2	opt. comb	
1313	$A_1, (E_1, E_2)$	opt. comb	
1385	A_1	opt. overtone	A, K
1465	A_1	opt. overtone	$\Gamma=[A_1, \text{LO}]^2$
cutoff 1495	A_1, E_2	opt. overtone	$\Gamma=[E_1, \text{LO}]^2$

我们实验所用的六方相 GaN 样品仍采用 MOCVD 法在蓝宝石衬底（0001）面上生长，拉曼散射采用法国 J—Y 公司 RAMANOR—U1000 型拉曼光谱仪，激发光波长 514.5nm，输出功率为 400mw，显微物镜放大倍率×100 倍，散射光采用 Z(X-)Z 背向散射收集。为了对比，实验还给出了掺 Mg 的 P 型 GaN 的拉曼谱。P 型样品采用同样方法生长。

图 3-6 和 3-7 分别是非特意掺杂的 GaN 和掺 Mg 的 P 型 GaN 的拉曼谱。在谱中除 GaN 的主声子模外，还观察到一些较弱的峰。图 3-6 中在 324 cm^{-1} 、640 cm^{-1} 和 664 cm^{-1} 处观察到三个较锐的峰，其中 324 cm^{-1} 的峰与 Siegle 报道^[77]的 317 cm^{-1} 的峰接近，可以认为是布里渊区边界处的声学声子支，640 cm^{-1} 的峰根据 Siegle 的理论计算(见表 3-4)认为是布里渊区边界（L 点）最高声学声子的二倍频，664 cm^{-1} 的峰争论较大^[57,81~86]，关于它的产生机制将在后面重点讨论。

掺 Mg 的 GaN 拉曼谱中 648 cm^{-1} 和 660 cm^{-1} 处仍可观察到两个峰，但与非特意掺杂 GaN 的谱线不同的是此处存在一个较宽的背景。此外在 276 cm^{-1} 、376 cm^{-1} 、464 cm^{-1} 、488 cm^{-1} 处还出现了几个弱峰，其中 276 cm^{-1} 的峰与 Kaschner^[57]报道的 262 cm^{-1} 的峰接近，认为是 Mg-N 键的局域振动模，376 cm^{-1} 的峰与文献 [83]报道一致，可能也是掺 Mg 引起的局域模或杂质-缺陷复合物的局域模，488 cm^{-1} 的峰的产生原因不明，而 464 cm^{-1} 的峰在掺 Si 的 GaN 中也有报道^[87]，我们将在第四章对它的产生机制做一些讨论。

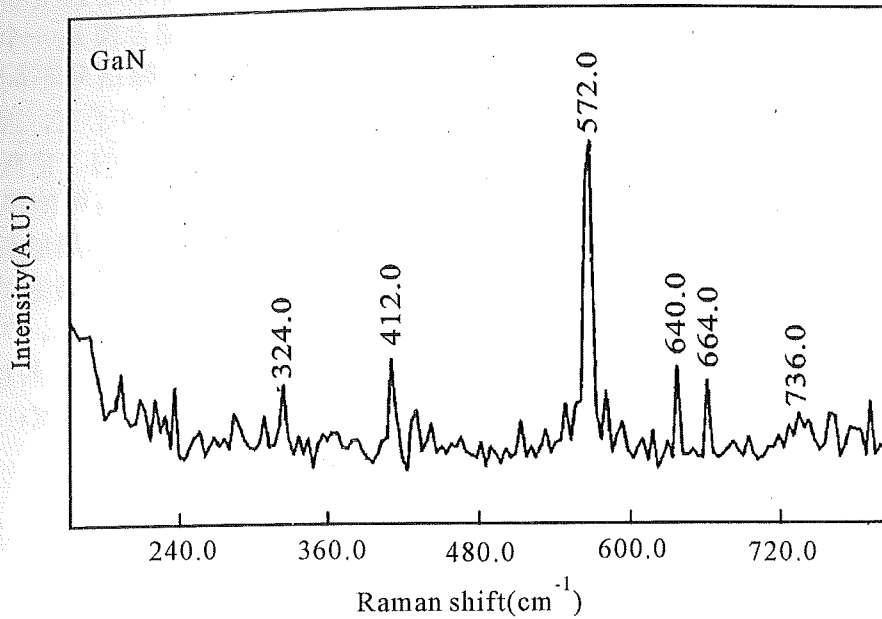


图 3-6: 室温下 GaN 的拉曼散射谱

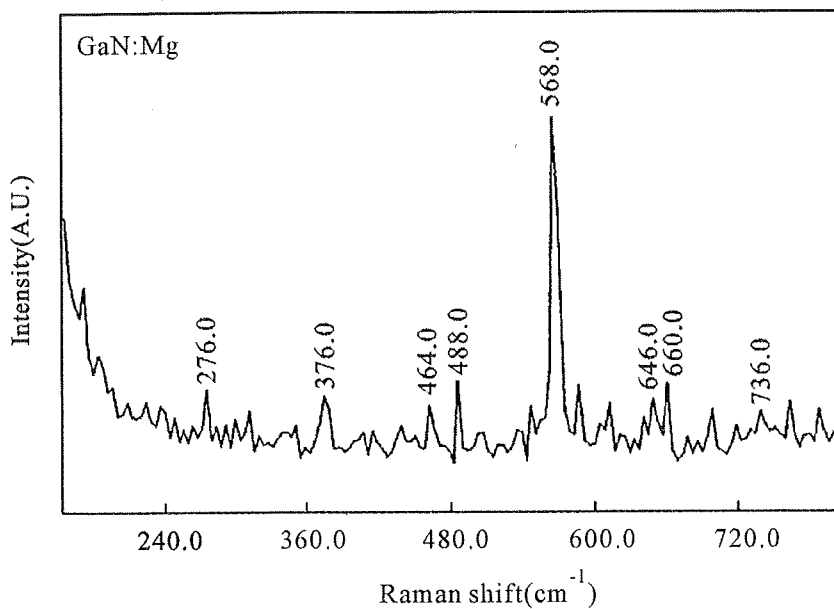


图 3-7: 室温下 GaN:Mg 的拉曼散射谱

关于 660 cm^{-1} 附近的峰曾有过很多报道，但对其产生机制目前还不完全清楚，概括起来包括以下几种：第一，认为是 Mg-N 键的局域振动模^[57,58]；第二，认为是受损蓝宝石衬底产生的禁戒模^[82]；第三，是布里渊区边界的光学声子支^[83]；第四，是缺陷诱导的局域振动模^[61,88]；第五，是 $q \neq 0$ 的 LO 声子-等离子耦合模^[84]。该峰此前多在掺杂和离子注入的样品中观察到，在非掺杂样品中的报道较少，而我们在非掺杂的样品中观察到 664 cm^{-1} 的峰，可以排除与 Mg 有关。同时我们对样品背面衬底的散射信号作了观察，在该处没有观察到相似的峰，而且

该峰强度与蓝宝石其它峰的强度不成比例, 所以也可以排除是蓝宝石衬底所产生。而 Demangeot^[84]所报道的 $q \neq 0$ 时的 LO 声子-等离子耦合模是一个伸展较宽的峰, 高频方向在 $A_1(\text{LO})$ 频率处截止, 与我们观察到的锐峰信号不同, 所以我们认为该峰可能的解释有两个: 第一是布里渊区边界的光学声子支, 因为我们同时观察到位于 640 cm^{-1} 的布里渊区边界 (L 点) 最高声学声子的二倍频, 所以不排除有布里渊区边界声子参与散射的可能, $q \neq 0$ 的声子的参与可能是由于存在缺陷或表面形态影响使选择定则松弛引起的。第二是缺陷诱导的局域振动模。因为在很多离子注入的样品中都观察到了该峰, 说明与离子注入种类无关, 可能是缺陷产生的^[71], 而一些点缺陷 (如空位) 可以诱导锐峰型的缺陷模。在掺 Mg 的 GaN 谱中该处峰型与未掺杂样品的不同, 背景明显加宽, 这与 Mg 的掺入有关, Mg 掺入可能吸附点缺陷形成较复杂的缺陷, 使 660 cm^{-1} 的峰加宽; 或解释为 Mg 所诱导的局域模与上述两峰叠加的结果。

3.4 六方相 GaN 中的应力分析

薄膜材料中的残余应力对光电器件的性能有很大影响, 如在激光二极管中应变会改变电子带结构, 影响激光增益。有很多因素会引起晶格应变: 第一, 异质外延层或沉积层与衬底间晶格不匹配或热扩散系数不同会产生面内单轴或双轴应变; 第二, 由于自然缺陷或杂质的混入会使晶格结构破坏, 这些点缺陷如果均匀分布, 将诱导三维应变如流体静应变。一般在异质外延层中流体静应变和单轴、双轴应变会同时存在。单轴应力会引起晶体对称性的改变, 从而使能带结构和相应性质改变; 流体静应力是只引起晶体体积改变而不改变其对称性的各向同性应力, 它对半导体能带结构的改变是通过晶格常数的改变来实现的; 对纤锌矿结构的晶体, 在 C 面内的双轴应力也不改变晶体对称性, 此时声子模不会改变, 只是频率移动。由于显微拉曼散射具有很高的空间分辨率 ($\sim 0.5 \mu\text{m}$), 可以用来分析样品微区的应力分布。

由于单晶 III-N 化合物生长很困难, 所以目前 GaN 大多采用异质外延生长, 常用的衬底材料有蓝宝石 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)、SiC、Si 等。外延层与衬底之间晶格和热扩散系数不匹配使材料中出现面内双轴应力。蓝宝石衬底与 GaN 的晶格失配达 15%, 热失配达 23% (见表 1-1), 一般在蓝宝石衬底上生长的 GaN 膜具有残余压应力, 而 SiC 衬底上生长的 GaN 薄膜具有张应力^[89]。在六方相 GaN 中, 根据 E_2^H 模所对应的原子振动方式 (图 3-2) 可知, 该模的频率对 C 面内的双轴应力很敏感, 而且 E_2^H 模的散射强度是最强的, 所以一般都利用 E_2^H 模位置对样品中存在的应力进行分析。在压应力下, 材料的带隙和声子能量会增加, 拉曼散射峰向高频方向移动; 在张应力下, 带隙和声子能量减小, 拉曼散射峰向低频方向移动。目前报道的双轴应力引起 E_2^H 模的频移率的数据有: $2.9 \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1[90]}$ 、 $6.2 \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1[91]}$ 、 $4.2 \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1[89]}$ 、 $2.7 \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1[92]}$ 。由于他们对双轴应力的测量方法不同, 所得的结果不一致。

我们对用 MOCVD 法和 MBE 法生长的两个 GaN 样品中的应力进行了分析和对比。两个样品都是在蓝宝石衬底 (0001) 面上生长, 其中 MOCVD 法生长的样品存在 20nm 厚的 GaN 缓冲层, 其它实验条件与 3.2 节相同。

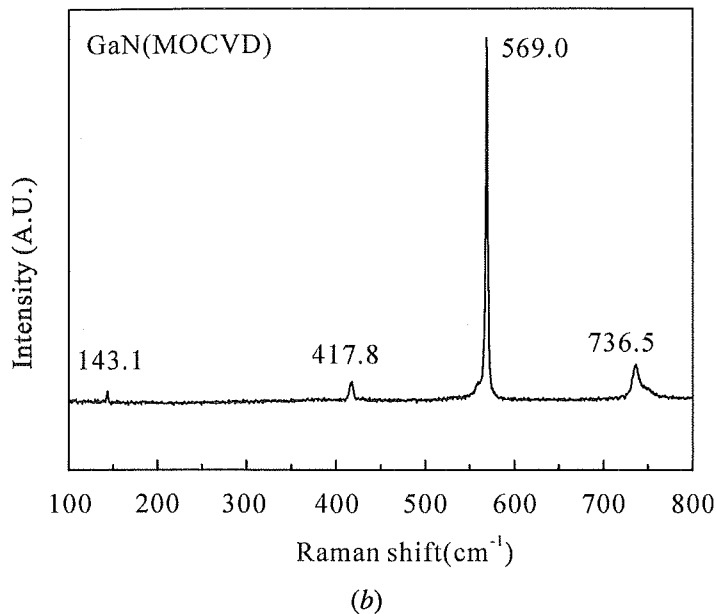
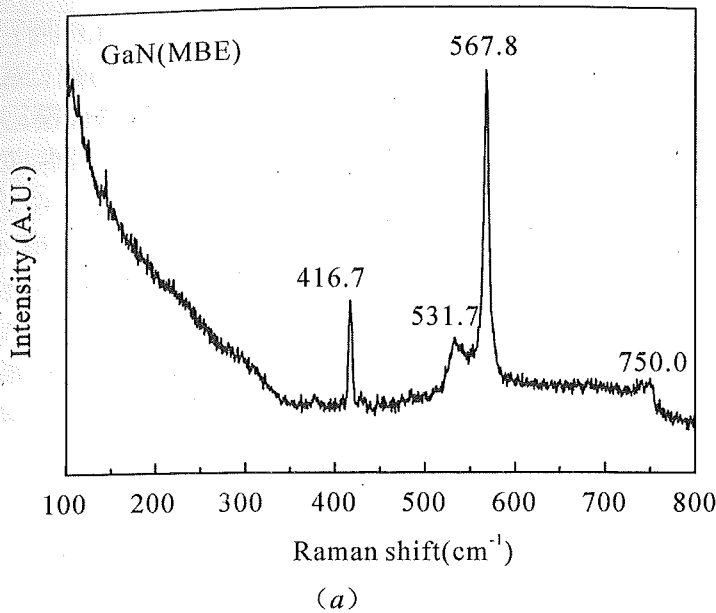


图 3-8: GaN 的拉曼散射谱。(a)MBE 法生长; (b)MOCVD 法生长

图 3-8 (a) 是 MBE 法生长的 GaN 样品的拉曼谱, 它在低波数一边存在较大的荧光背底。图中 416.7cm^{-1} 和 750.0cm^{-1} 处的两个峰是蓝宝石衬底的散射峰, 567.8cm^{-1} 处是 GaN 的 E_2^H 模, 而 531.7cm^{-1} 处是 GaN 的 $A_1(\text{TO})$ 模。根据选择定则可知, $A_1(\text{TO})$ 模在 $Z(X-\bar{Z})$ 配置下是禁戒的, 此漏模产生的原因主要是由于测量所用的收集孔径较大, 入射光和散射光不完全垂直晶面, 或样品中存在位错等缺陷使选择定则失效。(a) 和 (b) 两图相比, MBE 法生长的样品 (a) 的 $A_1(\text{TO})$ 漏模比 MOCVD 法生长的样品 (b) 的漏模强。此外, 在 3-8 (a) 图中我们没有观察到选择定则允许的 $A_1(\text{LO})$ 模, 这一点可以用等离子-LO 声子相互作用来解释。根据 1.3 节的介绍可知, 由于天然缺陷 (如 N 空位) 和残余施主杂质 (如 Si、Ge、C、O 等) 的存在, 非特意性掺杂的 GaN 中往往具有较高的电子浓度。

电子的集体激发模式即等离子激元与 LO 声子存在着相互作用，相互作用的结果使原来的 LO 声子模和等离子激元模被高频支和低频支的耦合模 (LPP) 所取代，所以观察不到 $A_1(\text{LO})$ 模。但图中也没有观察到明显的耦合模，这可能是因为等离子存在较大衰减，且 LPP^+ 与蓝宝石衬底的峰接近不易观察。关于等离子-LO 声子耦合模将在下一章详细讨论。

两个样品的 E_2^H 模的频率与文献报道^[54]的无应力时的频率 (568 cm^{-1}) 相比可知，样品 b 的峰向高频方向移动了 1 cm^{-1} ，说明该样品中存在压应力，而样品 a 出现了应力松弛的现象。样品 b 中在外延层与衬底之间存在 20 nm 厚的 GaN 缓冲层，一般认为生长一层 GaN 缓冲层有助于减小外延层与衬底之间的晶格和热失配，从而使外延层中的双轴应力减小^[93]，而我们的结果却刚好相反，用 MBE 法直接在蓝宝石衬底上生长的 GaN 样品中出现了应力松弛现象。首先，两个样品不同的生长方式、生长温度对应力的形成会产生影响。除此之外，我们认为样品 a 中的应力松弛还有以下两个原因。

第一，样品中点缺陷产生的流体张应力与双轴应力抵消，使外延层应力松弛。扩散型点缺陷产生的流体静应力可以是张力，也可以是压力，它主要取决于掺入原子的尺寸。如果掺杂原子比主晶格原子大时会引起压应力，比主晶格原子小时会引起张应力。由上面 $A_1(\text{LO})$ 模消失的分析可知，样品 a 中存在较高的残余施主浓度，其中镓位的碳和硅 (C_{Ga} 和 Si_{Ga}) 或氮位的氧 (O_{N}) 都是极有可能的施主^[94]，而根据表 3-4 中原子半径^[95]的比较可知，它们都将产生流体张应力。点缺陷产生的流体张应力与晶格和热失配引起的双轴压应力抵消，使外延层中应力松弛。样品中流体静应力和双轴应力同时存在，但在测量中二者不易分开，这也是目前报道的双轴应力引起 E_2^H 模的频移率不一致的原因。

表 3-4: 泡令四面体共价半径

元素	Ga	C	Si	N	O	
半径	1.26	0.77	1.17	0.70	0.66	单位 (Å)

第二，样品中存在位错使应力松弛。文献[96、97]报道了掺 Si 的 GaN 中出现应力松弛的现象，根据 Si 的浓度计算，Si 取代 Ga 所引起的流体张应力不足以使应力松弛，因此他们认为掺 Si 引起的失配位错是应力松弛的主要原因。从我们得到的拉曼散射谱中漏模的情况看，样品 a 中可能存在位错，而且点缺陷的存在也会使位错增加，位错对样品 a 的应力松弛有很大贡献。

总之，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。

3.5 本章小结

第一，利用群论原理对六方相 GaN 晶格振动模的对称性进行了分析，得到了拉曼活性的振动模式及其适应的散射几何配置。

第二，对 MOCVD 法在蓝宝石衬底上生长的 GaN 及掺 Mg 的 P 型 GaN 样品的拉曼散射谱进行了分析研究。除主晶格声子外，在两个样品的拉曼谱中同时观察到了位于 640 cm^{-1} 和 660 cm^{-1} 附近的两个峰， 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 谱中该峰峰型的展宽是 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。此外, 非掺杂 GaN 的谱中 317 cm^{-1} 的峰是布里渊区边界处的声学声子支。掺 Mg 样品的谱中 276 cm^{-1} 和 376 cm^{-1} 的峰是掺 Mg 引起的局域振动模。

第三, 对 MOCVD 法和 MBE 法在蓝宝石衬底上生长的两个 GaN 样品中的应力进行了分析和对比。用 MBE 法直接在蓝宝石衬底上生长的 GaN 样品中出现了应力松弛现象, 而 MOCVD 法生长的存在 GaN 缓冲层的样品出现压应力。分析结果表明, 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。

第四章 六方相 GaN 的低温拉曼散射及电子特性

4.1 拉曼散射的温度效应

一、声子振动频率与温度的关系

设晶体包含 N 个原子, 在处理小振动问题时, 晶格振动的势能函数可以在平衡位置附近展开成泰勒级数^[71, 98]

$$V = V_0 + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial V}{\partial \mu_i} \right)_0 \mu_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \mu_i \partial \mu_j} \right)_0 \mu_i \mu_j + \frac{1}{3!} \sum_{i,j,k=1}^{3N} \left(\frac{\partial^3 V}{\partial \mu_i \partial \mu_j \partial \mu_k} \right)_0 \mu_i \mu_j \mu_k + \dots \quad (4-1)$$

式中 μ_i 表示原子偏离平衡位置的位移。取平衡位置的势能作为能量原点即 $V_0=0$, 且有

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \mu_i} \right)_0 = 0 \quad (4-2)$$

一般对于小振动问题, 势能函数只取到 μ_i 的二次项

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \mu_i \partial \mu_j} \right)_0 \mu_i \mu_j \quad (4-3)$$

此处理方法称为简谐近似, 第二章对拉曼散射基本原理的分析就是在简谐近似的基础上进行的。但是, 要讨论晶格振动与温度的关系, 就必须考虑势能函数中高阶项的作用, 称为非简谐作用。

在简谐近似下得到的结果是不同振动模式是完全独立的, 声子之间不存在相互作用, 而非简谐作用最显著的效果是引入了声子和声子的相互作用, 不同声子之间可以交换能量。非简谐作用中的势能三次项对应三声子过程, 即两个声子碰撞产生另一个声子或一个声子劈裂成两个声子。非简谐作用中的势能四次项对应四个声子相互作用的过程。声子相互作用的过程要满足能量和动量守恒, 例如两个声子碰撞产生另一个声子的过程, 可以表示为

$$\hbar\omega_{q_1} + \hbar\omega_{q_2} = \hbar\omega_{q_3} \quad (4-4)$$

$$\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 = \mathbf{q}_3 + \mathbf{G}_n \quad (4-5)$$

其中 $\mathbf{G}_n$ 表示倒格子矢量, 对拉曼散射过程可取 $\mathbf{G}_n=0$ 。如果只取到势能的四次项, 且只考虑散射过程中的对称衰减, 即一个频率为 ω_0 的声子衰减成为两个或三个频率分别为 $\omega_0/2$ 和 $\omega_0/3$ 的声子, 声子衰减引起的振动频率的变化可以表示为^[99]

$$\Delta\omega_d(T) = A[1 + 2n(T, \omega_0/2)] + B[1 + 3n(T, \omega_0/3) + 3n^2(T, \omega_0/3)] \quad (4-6)$$

其中 A 和 B 为常数, $n(T, \omega) = [\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]^{-1}$ 为玻色-爱因斯坦分布函数。由

此可见声子之间的相互作用与温度密切相关。

除声子和声子的相互作用外，非简谐作用引起的另一个效果是晶格的热膨胀。而当晶格体积改变时，晶格振动频率也会改变。由热膨胀引起的频率改变可以表示为

$$\Delta\omega_c(T) = -\omega_0\gamma \int_0^T [\alpha_c(\tilde{T}) + 2\alpha_a(\tilde{T})] d\tilde{T} \quad (4-7)$$

式中 α_c 和 α_a 分别表示平行和垂直光轴 c 的热膨胀系数， γ 为格林爱森 (Grüneisen) 常数。

最终，由于非简谐作用，声子振动频率与温度的关系可以表示为

$$\omega(T) = \omega_0 + \Delta\omega_c(T) + \Delta\omega_d(T) \quad (4-8)$$

ω_0 为声子的简谐振动频率。

二、声子线宽与温度的关系

拉曼散射谱中声子峰的线宽与声子的寿命相关，根据能量与时间的不确定关系，声子峰的半高宽 Γ 与声子寿命 τ 的关系可表示为 $\Gamma \propto 1/\tau$ 。所以，通过声子峰的线宽可以研究声子的寿命。引起声子线宽展宽的因素主要有以下两个：第一，材料中的杂质和缺陷等对声子散射所引起的展宽；第二，声子和声子非简谐相互作用引起的展宽。其中前者与温度的关系不大，而后者和温度密切相关。当只考虑对称的三声子和四声子衰减过程时，声子峰的半高宽 Γ 与温度的关系可以表示为

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 + C[1 + 2n(T, \frac{\omega_0}{2})] + D[1 + 3n(T, \frac{\omega_0}{3}) + 3n^2(T, \frac{\omega_0}{3})] \quad (4-9)$$

其中 C 和 D 为常数， Γ_0 为杂质和缺陷等引起的展宽。

三、散射截面与温度的关系

对声子的一阶拉曼散射，微分散射截面可以表示为^[100]

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_2} = \frac{\hbar\omega_1\omega_2^3 V V n_2}{(4\pi\epsilon_0)^2 2c^4 n_1 \omega} \left| \epsilon_0 e_{1\alpha} P_{\alpha\beta} e_{2\beta} \right|^2 \cdot [n(T, \omega) + 1] g(\omega) \quad (4-10)$$

式中 n_1 、 n_2 分别为入射光和散射光相应的折射率， V 为样品体积， V' 为入射光通过的那部分样品的体积。可见声子一阶拉曼散射的微分散射截面与 $[n(T, \omega) + 1]$ 成正比，散射截面与温度的关系是通过声子占有数 $n(T, \omega)$ 相联系的。

如 2.1 节所述，在固体材料中除声子外，电子也可以参与拉曼散射。电子的微分散射截面可以表示为^[101]

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_2} = \bar{n} g(\omega) \frac{e^4 \omega_1 \omega_2^3}{(4\pi\epsilon_0)^2 c^4} \left| \sum_i \left\{ \frac{e_2 \cdot D_{fi} e_1 \cdot D_{ii}}{E_i - \hbar\omega_1 - i\gamma_i} + \frac{e_1 \cdot D_{fi} e_2 \cdot D_{ii}}{E_i + \hbar\omega_2 - i\gamma_i} \right\} \right|^2 \quad (4-11)$$

式中 $\bar{n}$ 为散射体积内能够参与散射的离子数。电子散射的散射截面与电子占有数和声子诱导的电子激发态的衰减有关，它对温度的依赖关系比声子强得多。对斯托克斯散射来说，散射截面取决于能够参与散射的基态电子数。温度升高时，由于热电离基态电子数减少，散射强度会迅速减小，电子散射一般需要在低温下观

察。因此，对材料低温拉曼散射谱的观察不仅可以分析声子振动随温度的变化关系、声子-声子相互作用的过程，更有利于对材料中存在的各种电子跃迁进行研究。

4.2 六方相 GaN 的低温拉曼散射谱

我们对用 MOCVD 法在蓝宝石衬底上生长的六方相 GaN 样品的低温拉曼谱进行了研究。实验在 78K 温度下进行，所用的拉曼光谱仪为 Jobin-Yvon T64000 型，激发光波长 532nm，到达样品上的功率约 1.51 mW。显微物镜放大倍率×50 倍。散射配置为 Z(X-)Z 背向散射，拉曼频率测量精度 0.5 cm⁻¹。

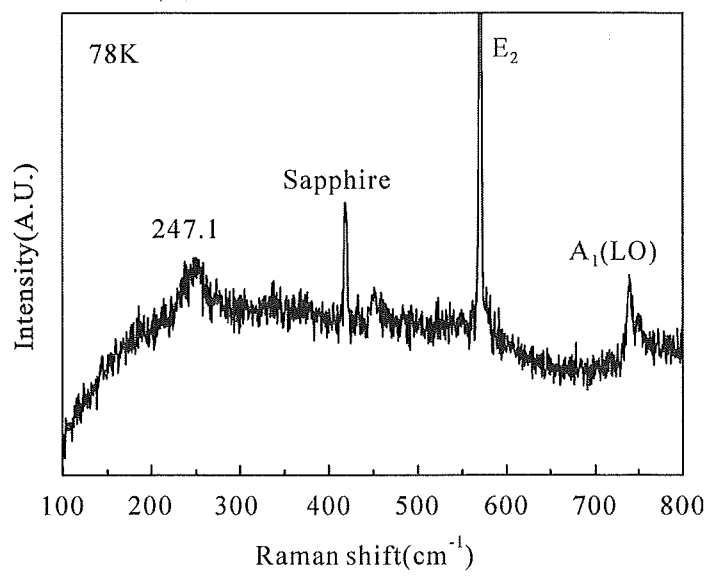


图 4-1：78K 时 GaN 的拉曼散射谱

表 4-1：E₂^H 和 A₁(LO)模在不同温度下的频率和线宽

	E ₂ ^H		A ₁ (LO)	
	ω/cm^{-1}	Γ/cm^{-1}	ω/cm^{-1}	Γ/cm^{-1}
78K	570.3	2.48	739.6	5.27
室温	569.0	2.5	736.7	9.03

图 4-1 给出了我们实验得到的 78K 时 GaN 的拉曼谱，该配置下可以观察到 E₂^H 和 A₁(LO)两个振动模。为了和室温下得到的振动模比较，表 4-1 列出了这两个模式在室温和 78K 时对应的频率和线宽。表 4-1 给出的数据是利用洛仑兹函数对实验曲线拟合后得到的散射峰的中心频率和半高宽。由于蓝宝石衬底位于 750 cm⁻¹ 附近的峰与 A₁(LO)模的峰非常靠近，会对 A₁(LO)模的拟合产生影响，所以在拟合之前首先减去了蓝宝石衬底产生的散射信号。我们的方法是：将从样品背面得到的蓝宝石衬底的谱中位于 417 cm⁻¹ 附近的 E_g 模与 GaN 谱中的 E_g 模的散射强度进行归一化处理，然后从 GaN 谱中减去经过处理的蓝宝石衬底的谱。

由表 4-1 可以看出, 温度从 78K 增加到室温的过程中, E_2^H 和 $A_1(\text{LO})$ 模的散射峰都向低波数方向移动, 而线宽增大, 这和非简谐作用的规律一致。其中 E_2^H 模的频率红移为 1.3 cm^{-1} , 线宽增宽只有 0.02 cm^{-1} ; 而 $A_1(\text{LO})$ 模的频率红移和线宽增宽分别为 2.9 cm^{-1} 和 3.76 cm^{-1} , 都明显大于 E_2^H 模, 这说明 $A_1(\text{LO})$ 声子存在较大衰减。从 78K 到室温, E_2^H 模的线宽变化非常小, 说明在低温下 E_2^H 声子间的非简谐相互作用很弱, 声子峰的线宽主要是材料中的缺陷等引起的, 它们与温度无关。根据理论计算得到的声子色散曲线^[77,78]和实验结果的分析^[99,102]表明, E_2^H 声子衰减成为两个声子的几率较小, 因此具有较长的寿命和较小的线宽。文献^[103]对 GaN 中其它拉曼活性声子的衰减进行了研究, 结果发现 E_2^H 声子的线宽随温度的变化最小, 而 $A_1(\text{TO})$ 声子变化最大。

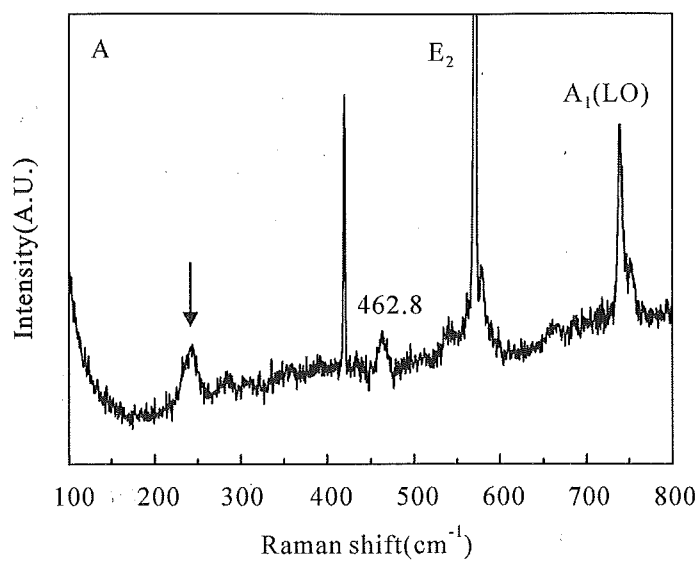
从图 4-1 可以看出在 300 cm^{-1} 附近存在的一个很宽的散射背景, 由于半导体材料的低温散射谱中可能观察到电子的连续散射带, 为了证明这个宽峰是电子背景还是缺陷产生的, 我们将样品先加热到 573K 后, 又重新降到 78K 进行了观察。图 4-2 是样品经过加热后重新在低温下观察得到的谱线, A、B 表示是在样品上选取了两个不同的点测量得到的谱线。在这两个谱中可以看到 300 cm^{-1} 附近的宽峰都消失了, 这说明此峰不是电子产生的, 而是由缺陷产生的。此峰的消失可以解释为: 在加热的过程中样品经历了重新结晶的过程, 结晶质量恢复, 产生此峰的缺陷消失。根据宽峰的特点, 我们断定它是一种无序化的缺陷产生的。由于无序化缺陷的存在, 晶体的平移对称性遭到破坏, 因此不再遵守一级拉曼散射的动量守恒关系, 使振动带中所有的振动模都变成拉曼活性的, 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。无序化缺陷的斯托克斯拉曼散射强度与单声子态密度 $g(\omega)$ 成正比

$$I_2 \propto [n(\omega) + 1] \frac{g(\omega)}{\omega} \quad (4-12)$$

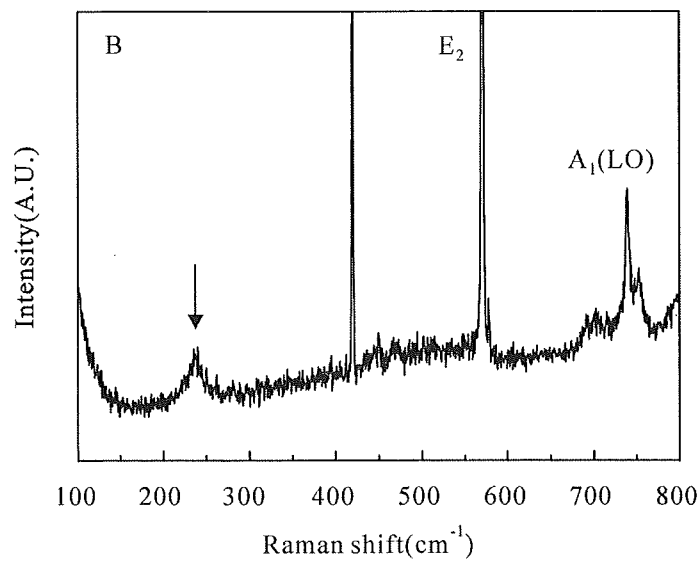
对照图 3-5 理论计算得到的六方相 GaN 单声子态密度的曲线可知, 在 300 cm^{-1} 附近确实存在一个峰。此无序激活散射峰在很多掺杂的 GaN 样品中都被观察到了^[57,61]。

在图 4-2(a) 中 462.8 cm^{-1} 处可以观察到一个较锐的峰, 我们在掺 Mg 的 GaN 样品中也曾观察到这个峰 (见图 3-7), 而据文献^[87]报道在掺 Si 的 GaN 中也出现位于 463 cm^{-1} 的峰, 但对其产生原因并没有作解释。我们对该样品的衬底散射信号进行了观察, 没有观察到 462 cm^{-1} 的峰存在, 因此可以断定该峰是由外延膜产生的。根据理论计算的泛音模和组合模在此处也没有散射峰存在 (见表 3-3), 因此我们认为它是由缺陷产生的。由于此散射峰在图 4-1 和图 4-2(b) 中表现的较弱, 而在图 4-2(a) 中明显增强, 所以我们认为 462.8 cm^{-1} 处的峰可能是由点缺陷产生的准局域模。点缺陷可以诱导锐峰型的散射模, 而且准局域模的振幅在缺陷附近表现的特别强, 由此说明我们测量的样品 A 点处存在点缺陷。对于局域模的特点还将在 5.2 节中作具体介绍。

此外, 在图 4-1 和图 4-2 中还有一个重要的特点是: 三条谱线在 247.1 cm^{-1} 附近都存在一个散射峰。此峰在样品经加热处理的过程中没有消失, 反而由于 300 cm^{-1} 附近的宽峰的消失变得更加明显, 如图 4-2 中箭头所示处。此峰的产生可能与电子跃迁有关, 我们将在下一段来讨论。



(a)



(b)

图 4-2: GaN 样品经加热处理后重新回到 78K 观察得到的拉曼谱。A、B 表示在样品上选取两个不同的点测量得到的谱线。

4.3 GaN 的电子拉曼散射特性

半导体材料中存在着多种电子状态，如半导体中的传导电子，它处于一种周期性的势场中，不再被个别原子束缚，这种共有化的电子的运动与自由电子相似，称为准自由电子。由于电子间的库仑相互作用，与之对应的激发态又可以分为两类，即单粒子激发模式和等离子激元的集合激发模式。此外，半导体中还可能存在着杂质和缺陷，杂质和缺陷电子是束缚在杂质和缺陷周围的，称为束缚电子。自由电子和束缚电子都可以参与拉曼散射，而目前对 GaN 材料电子拉曼散射的研究中，只对等离子-LO 声子耦合模有较多报道，对自由电子的单粒子激发及束缚电子的

研究报道很少, 而且存在着非常大的争议。

4.3.1 束缚电子的拉曼散射

Ramsteiner 等^[63]在 10K 温度下对 GaAs 衬底上生长的立方相和六方相 GaN 样品的研究中, 首次报道了在 $95 \sim 250 \text{ cm}^{-1}$ 之间存在着一系列散射峰。这些峰只在低温下观察到, 其散射强度随温度升高而降低, 接近室温时消失。由于振动拉曼散射一般不存在这样的温度依赖关系, 因此他们认为这些峰是电子跃迁产生的。而且, 对这些峰的积分强度随激发光波长变化的关系研究发现^[104], 在 2.35eV (532nm) 光激发下这些峰都得到共振增强。由于共振能量低于样品带隙而接近黄带发光峰, 因此认为这些散射峰是浅施主的电子跃迁引起的。并且, 施主浓度对能否观察到这些峰很重要, 他们发现不是所有样品中都能观察到这些峰, 只在 MBE 生长的载流子浓度在 10^{17} cm^{-3} 量级的样品中出现这些峰。

随后, Siegle 等^[105]指出, 只在 GaAs 衬底上生长的 GaN 样品中能观察到这些低能方向的散射峰, 用 MOCVD 法在蓝宝石衬底上生长的 GaN 中不出现这些峰, 因此认为它们的产生与 As 有关。而 Ramsteiner 等后来发现去除了 GaAs 衬底的样品^[106]和用 MBE 法在蓝宝石衬底上生长的样品^[104]中也可以观察到这些峰。但是, Siegle 等^[107]又对这些峰做了磁场和压力下的测量, 结果显示在改变磁场和压力的情况下, 散射峰没有变化, 因而排除是电子散射, 而认为是与 As 的复合物有关的振动激发。他们对散射峰强度随温度的依赖关系解释为缺陷的共振散射间接引起的。并且, 他们通过理论计算^[108]指出, 掺 As 的六方相 GaN 中会出现 96、178 和 235 cm^{-1} 的局域模, 掺 As 的立方相 GaN 中会出现 95、125、150 和 250 cm^{-1} 的局域模。Ramsteiner 和 Siegle 小组对这些低能散射峰的产生机制一直进行着争论。

根据上述文献报道, 我们在 532nm 光共振激发下, 对用 MOCVD 法在蓝宝石衬底上生长的 GaN 样品的低能散射峰进行了观察。与 Siegle 等报道的用 MOCVD 法在蓝宝石衬底上生长的 GaN 中不出现这些峰的结果不同, 在我们实验得到的三个谱中 (见图 4-1 和图 4-2 (a)、(b)), 247.1 cm^{-1} 附近都存在一个明显的散射峰。此结果与文献[104]报道的用 MBE 法在蓝宝石衬底上生长的 GaN 谱中的一个峰 (30.7 meV) 位置完全一致。由于我们的样品在蓝宝石衬底上生长, 存在 As 杂质的可能性很小, 因此可以断言它的产生与 As 无关。我们在样品不同测试点的谱中都观察到此峰, 而且, 它只在 78K 低温的谱中存在, 在室温下没有观察到, 因此认为它可能与电子跃迁有关, 文献[104]将它归因于浅施主电子 1s-3s 跃迁产生的。束缚电子的拉曼散射对载流子浓度很敏感, 我们样品的载流子浓度约为 $n_e = 4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。在较低的施主浓度下, 束缚电子的拉曼散射可以形成颇为尖锐的峰, 而较高的施主浓度可以形成杂质带使峰严重展宽。要最终证明它是否电子散射, 我们将做进一步的实验验证。在第五章掺 Mg 的 GaN 谱中, 我们还要对此峰的产生机制进行讨论。

4.3.2 等离子-L0 声子耦合模

对于半导体中电子浓度较大时,自由电子气相对于正的电离施主会表现出一种集体振荡模式^[109]。设电子浓度为 n_e , 位移为 Δx 时, 产生的电场为

$$E_x = \frac{n_e e \Delta x}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (4-13)$$

这个电场作用于电子上, 相应的动力学方程可以表示为

$$eE_x = \frac{e^2 n_e \Delta x}{\epsilon_0 \epsilon_r} = m_e^* \frac{d^2 \Delta x}{dt^2} \quad (4-14)$$

此方程的解为简谐波函数, 其角频率为

$$\omega_p^2 = \frac{n_e e^2}{m_e^* \epsilon_0 \epsilon_r} = \omega_L, \quad \omega_T = 0 \quad (4-15)$$

式中 m_e^* 为电子的有效质量, 此频率称为等离子体频率, 与之对应的电子集体运动激发模式称为等离子体激元。由 4-15 式可知, 等离子体激元频率与载流子浓度有关。

等离子体激元和极性 LO 声子模都具有纵极化模的性质, 它们都引起纵极化电场, 所以当两种模式频率相近时, 由它们产生的极化或消极化电场, 可以强烈地相互耦合。计及极性光学模声子和等离子体激元两者对介电函数的贡献, 在谐振子模型情况下有^[68]

$$\epsilon(q, \omega) = \epsilon_\infty + \epsilon_{\text{晶格}}(q, \omega) + \epsilon_{\text{等离子}}(q, \omega) \quad (4-16)$$

$$\epsilon_r(q, \omega) = \epsilon_{r,\infty} + \frac{[\epsilon_r(0) - \epsilon_{r,\infty}] \omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \epsilon_{r,\infty} = \frac{c^2 q^2}{\omega^2} \quad (4-17)$$

在 $q=0$ 的情况下求解上式可得

$$\begin{aligned} \omega_{LPP}^2 &= \frac{1}{2}(\omega_p^2 + \omega_{LO}^2) \pm \frac{1}{2} \left[\sqrt{\omega_{LO}^4 + \omega_p^4 + 2\omega_p^2 \omega_{LO}^2 (1 - 2 \frac{\epsilon_{r,\infty}}{\epsilon_r(0)})} \right] \\ &= \frac{1}{2}(\omega_p^2 + \omega_{LO}^2) \pm \frac{1}{2} \left[\sqrt{(\omega_{LO}^2 + \omega_p^2)^2 - 4\omega_p^2 \omega_{TO}^2} \right] \end{aligned} \quad (4-18)$$

在等离子体衰减不太大的情况下, LO 声子模和纯等离子体激元模式被高频支 ω_{LPP}^+ 和低频支 ω_{LPP}^- 的耦合模取代, 耦合模的频率依赖于载流子浓度。如图 4-3 所示, 随载流子浓度 n_e 的增加, ω_{LPP}^+ 向高频方向移动, ω_{LPP}^- 趋近于 ω_{TO} 。

$q \neq 0$ 时关于 ω_{LPP} 的公式无解析解。随着 q 的增大, 载流子对 LO 声子产生的电场的屏蔽失效, 此时 ω_{LPP}^- 向高频方向移动时会超过 ω_{TO} 而接近于 ω_{LO} , 等离子体激元频率可表示为

$$\omega_p^2(q) = \omega_p^2 + \frac{3}{5}(qv_F)^2 \quad (4-19)$$

式中 $v_F = \hbar k_F / m^*$ 为费米速度。

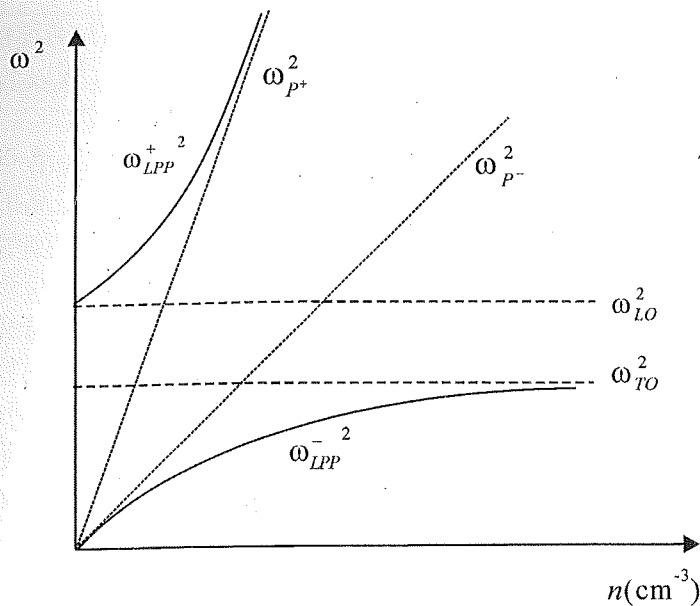


图 4-3：等离子激元—LO 声子耦合模频率与载流子浓度的关系

利用拉曼散射可以清楚地观察等离子激元—LO 声子耦合模，并可由此求出材料中的载流子浓度。与霍耳效应不同的是，霍耳效应一般测量的是样品的平均载流子浓度，而拉曼散射可以给出样品微区的载流子浓度分布情况。目前，对 GaN 材料在室温下的等离子激元—LO 声子耦合模的研究报道较多^[110~112]，但对低温下的研究很少，我们下面将在室温和低温下对 GaN 中等离子激元—LO 声子耦合模进行分析讨论。

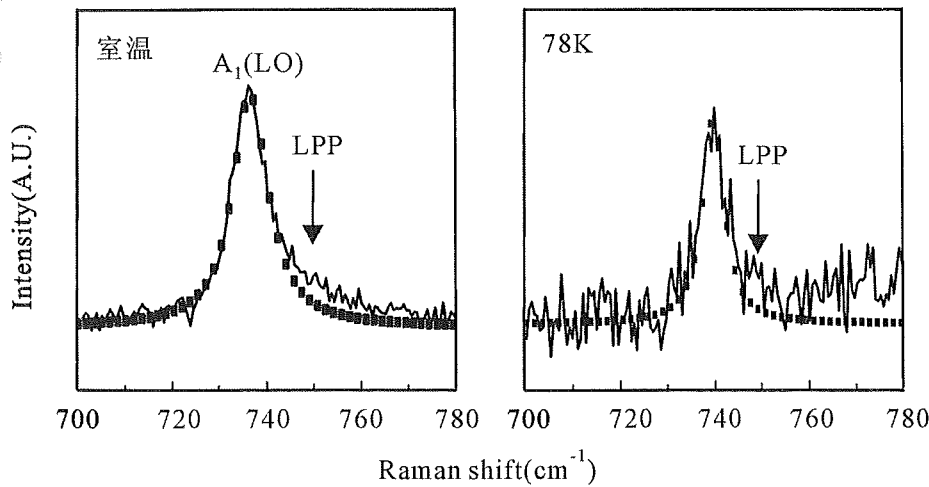


图 4-4：室温和 78K 温度下 GaN 的 $A_1(LO)$ 模。图中的点为洛伦兹函数拟合结果

图 4-4 所示为室温和 78K 温度下 MOCVD 法生长的六方相 GaN 的 $A_1(LO)$ 模的谱线，图中给出的曲线已按 4.2 节介绍的方法去除了蓝宝石衬底的 E_g 模。室温下 $A_1(LO)$ 模的中心频率为 736.7 cm^{-1} ，78K 时为 739.6 cm^{-1} 。据文献^[113]报道一般 GaN 的 $A_1(LO)$ 模在室温下的频率为 733 cm^{-1} ，与之相比，我们得到的 $A_1(LO)$ 模的峰向高频方向移动了 3.7 cm^{-1} 。虽然双轴应力可以使 $A_1(LO)$ 模向高频方向移

动, 但根据样品的应力和文献[90]报道的双轴应力引起 $A_1(\text{LO})$ 模的频移率计算, 应力引起的频移大约只有 0.3 cm^{-1} , 对 $A_1(\text{LO})$ 模的影响很小, 所以我们认为 $A_1(\text{LO})$ 模的蓝移主要是由等离子激元-LO 声子耦合作用引起的。

我们利用洛仑兹函数对两条曲线拟合发现 (图中的点为洛仑兹函数拟合结果), 室温和低温下的谱线都不是标准的洛仑兹曲线, 谱线在高能方向存在很大的带尾, 而且在低温下变得更加显著。由于 GaN 的 $E_1(\text{LO})$ 模刚好位于 741 cm^{-1} 附近, 所以有人认为这个高能方向的带尾可能是 $E_1(\text{LO})$ 的漏模引起的, 但我们认为它是等离子激元-LO 声子耦合模, 而非 $E_1(\text{LO})$ 的漏模。首先, 漏模可能引起 $A_1(\text{LO})$ 模在高能方向的峰形发生变化, 但一般不会使 $A_1(\text{LO})$ 模蓝移。但是, 等离子激元-LO 声子耦合作用在等离子衰减较大的情况下不会取代 $A_1(\text{LO})$ 模, 而可能使 $A_1(\text{LO})$ 模不对称展宽并向高能方向移动^[114]。其次, 如果是漏模, 在掺杂的样品中更可能出现, 但我们在同样条件生长的掺 Mg 的 GaN 谱中没有发现这个散射宽带 (见第五章)。最后, 从这个散射宽带在低温下变得更加明显和尖锐的特点看, 它也不可能是漏模, 而更加符合等离子耦合模的特点, 因为等离子激元散射在低温下更加明显^[115]。

等离子体中和电子相互作用及其集体激发有关的另一个重要现象, 是等离子体对库仑相互作用势的屏蔽作用, 存在一个屏蔽波矢 q_s , 低温下屏蔽波矢 q_s 可以表示为

$$q_s^{FT} = \frac{\sqrt{3}m^*\omega_p}{\hbar k_F} \quad (4-20)$$

即费米-托马斯屏蔽波矢。高温下屏蔽波矢具有德拜形式

$$q_s^D = \frac{\sqrt{2}m^*\omega_p}{\hbar k_T} \quad (4-21)$$

其中

$$k_F = (3\pi^2 n_e)^{1/3} \quad k_T = \frac{\sqrt{2m^*k_B T}}{\hbar} \quad (4-22)$$

当散射激元的波矢 $q < q_s$ 时, 电子气的行为由集体运动模式来描写; 当 $q > q_s$ 时, 电子气行为进入单粒子激发区, 等离子激发不再明显。我们实验采用背散射配置和 532nm 光激发 ($k_1 = 2\pi/\lambda_0$), 则参与散射的激元波矢为

$$q = 2k_1 \approx 5.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$$

而在室温 300K 时, 根据 (4-21) 式及样品电子浓度 $n_e = 4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 计算得屏蔽波矢为

$$q_s^D = 2.4 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$$

可见, 在室温下 $q > q_s$, 电子气行为开始进入单粒子激发区。这种情况下由于存在相速度和等离子波一致的电子, 它们可以从等离子体吸收能量, 等离子激元要经受很大的朗道阻尼, 衰减很快。这种朗道阻尼对 ω_{LPP}^- 支的影响很大^[116], 所以我们的谱中没有观察到 ω_{LPP}^- 支, 而由于等离子较大的衰减, ω_{LPP}^+ 支也没有完全取代 $A_1(\text{LO})$ 模, 只是引起其峰形不对称展宽并向高能方向移动。随温度的下降,

屏蔽波矢逐渐增大, 并由德拜波矢变为费米-托马斯屏蔽波矢

$$q_s^{FT} = 4.5 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$$

因此在低温下等离子激发行为比室温下明显, 观察到的 ω_{LPP}^+ 支也变得更加明显和尖锐。

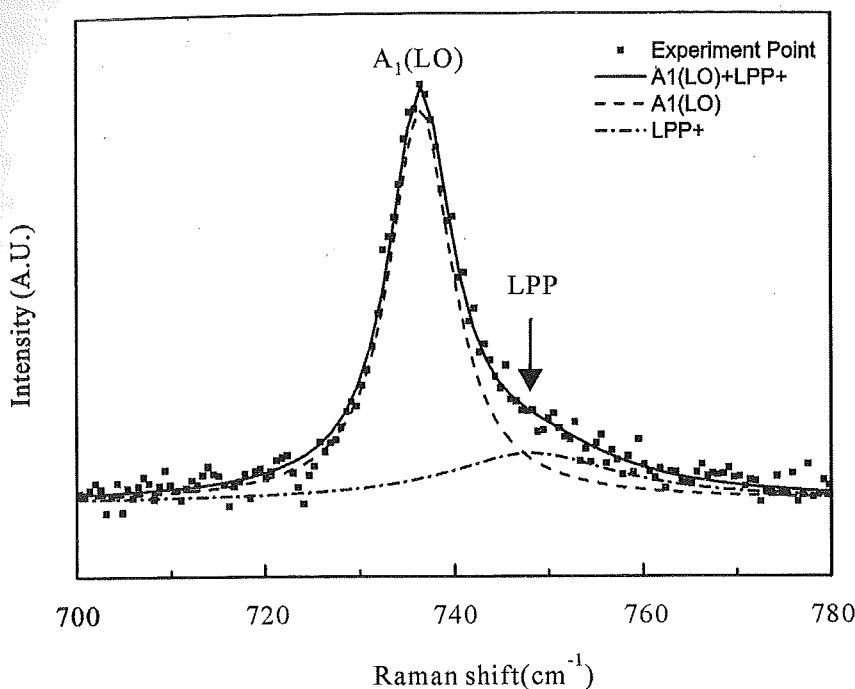


图 4-5: 室温下 GaN 的 $A_1(\text{LO})$ 模的拟合结果

如图 4-5 所示, 我们对室温下 GaN 的 $A_1(\text{LO})$ 模进行了拟合。将实验曲线看作纯 $A_1(\text{LO})$ 模和 ω_{LPP}^+ 模叠加的结果, 其强度可以表示为

$$\begin{aligned} I(\omega) &= I^{A_1(\text{LO})}(\omega) + I^{LPP+}(\omega) \\ &= B_1 \left[\frac{\Gamma_1}{(\omega - \omega_{LO})^2 + \Gamma_1^2} \right] + B_2 \text{Im}[-1/\varepsilon(\omega)] \end{aligned} \quad (4-22)$$

其中 $A_1(\text{LO})$ 模的强度用洛仑兹函数表示, Γ_1 为 $A_1(\text{LO})$ 模的线宽, B_1 为常数。 $\text{Im}[-1/\varepsilon(\omega)]$ 表示求 $-1/\varepsilon(\omega)$ 的虚部。在考虑了 TO 声子和等离子体的衰减 (分别用 Γ_2 和 γ 表示) 后, 介电常数可以表示为

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_0 \varepsilon_{r,\infty} \left[1 + \frac{\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_2} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma} \right] \quad (4-23)$$

B_2 与频率有关, 可以表示为

$$\begin{aligned} B_2(\omega) &= 1 + 2C\omega_{TO}^2 [\omega_p^2 \gamma (\omega_{TO}^2 - \omega^2) - \omega^2 \Gamma (\omega^2 - \gamma^2 - \omega_p^2)] / \Delta \\ &\quad + (C^2 \omega_{TO}^4 / \Delta) [\omega_p^2 \{ \gamma (\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2) + \Gamma (\omega_p^2 - 2\omega^2) \} + \\ &\quad \omega^2 \Gamma (\omega^2 + \gamma^2)] / (\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2) \end{aligned} \quad (4-24)$$

式中 C 为 Faust-Henry 系数, Δ 为

$$\Delta = \omega_p^2 \gamma [(\omega_{To}^2 - \omega^2)^2 + (\omega\Gamma)^2] + \omega^2 \Gamma (\omega_{Lo}^2 - \omega_{To}^2)(\omega^2 + \gamma^2) \quad (4-25)$$

研究发现对等离子耦合模的谱线起主要作用的是 $\text{Im}[-1/\varepsilon(\omega)]$ 项^[111], 因此在实际拟合中我们将 B_2 取为常数。利用 (4-22) 式对实验曲线进行拟合后得到等离子激元频率 $\omega_p = 186.63 \text{ cm}^{-1}$, 根据 (4-15) 式可得样品的电子浓度为 $n_e = 4.37 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 这表明在非特意性掺杂的 GaN 中存在残余施主, 使之表现出 n 型电导行为。

4.3.3 表面耗尽层的散射

在强耦合情况下, 等离子激元—LO 声子耦合的结果, 会使得 LO 声子散射峰被耦合模所取代, 但在 GaN 和其它一些 n 型半导体材料的散射谱中都发现 LO 声子未被屏蔽的现象^[110,111,117]。LO 声子出现的原因除了上面提到的等离子进入朗道阻尼区, 存在很大的衰减, 因此对 LO 声子的屏蔽减弱, 还有一个重要的原因是来自样品表面耗尽层的散射。

在晶体表面周期场发生中断, 对一维的情况来说, 晶体内部势场随 x 周期地变化, 晶体以外的区域, 势能为一个常数, 这种情况下电子相当于在一个半无限周期势场中运动, 在晶体内和晶体外电子的波函数可分别表示为^[118]

$$\psi_{\text{内}}(x) = A_1 u_k(x) e^{i2\pi k x} e^{-2\pi k x} \quad (4-26)$$

$$\psi_{\text{外}}(x) = A \exp\left\{\frac{[2m_0(V_0 - E)]^{1/2}}{\hbar} x\right\} \quad (4-27)$$

可见在 $x=0$ 的两边, 波函数都是按指数关系衰减, 这表明电子的分布几率主要集中在 $x=0$ 处, 即电子被局限在表面附近。这种电子状态称为表面态, 对应的能级称为表面能级。表面态的概念还可以通过化学键来说明。在表面最外层的原子将有一个未配对的电子, 即一个未饱和的键, 称为悬挂键, 与之对应的电子能态就是表面态。由于悬挂键的存在, 表面可与体内交换电子和空穴。例如, n 型半导体材料中, 悬挂键可以从体内获得电子, 使表面带负电。负的表面电荷可排斥表面层中的电子使之成为耗尽层。除了上述表面态外, 晶体表面由于存在缺陷或吸附某种带电离子, 同样能在表面形成空间电荷层, 这种表面态与表面的处理方法有关。由于表面电荷的存在可以在晶体表面形成一个电场, 这个电场是不均匀的, 从表面到内部电场逐渐减弱。在散射过程中, 表面电场将产生一种新的散射机制, 即电场诱导的拉曼散射。一般在可见光激发下, 激发光穿透深度大于耗尽层宽度, 在散射谱中会同时得到体内和表面态信号, 所以认为等离子激元—LO 声子耦合模 ω_{LPP}^+ 是由体内散射产生, 而 $A_1(\text{LO})$ 模主要由表面耗尽层的散射产生。 $A_1(\text{LO})$ 模和 ω_{LPP}^+ 模的强度比与耗尽层的宽度有关。耗尽层的宽度可以表示为

$$z_d = \left(\frac{2\varepsilon_s \varepsilon_0 \phi_B}{e^2 n_e}\right)^{1/2} \quad (4-28)$$

其中 ε_s 表示静介电常数, ϕ_B 为表面势。

对于 $A_1(\text{LO})$ 模的出现还存在第三种解释, 即大波矢情况下的等离子耦合模。Kasic 等^[119]对 InN 的研究表明, 非特意性掺杂的 InN 样品中, 电子浓度一般在

10¹⁹ cm⁻³ 的量级, 最高可达 3×10²⁰ cm⁻³。这样高的载流子浓度, 等离子激元会与 LO 模形成强耦合, 在耦合区 LO 声子会被耦合模取代, 但在很多 InN 散射谱中都观察到未被耦合的 A₁(LO) 模。据实验测量他们的 InN 样品表面耗尽层宽度小于 5nm, A₁(LO) 模的散射强度与耗尽层宽度成正比, 这样小的表面耗尽层不可能产生很强的 A₁(LO) 模, 因此他们认为观察到的 A₁(LO) 模其实是大波矢情况下的 ω_{LPP}^- 支。根据 4.3.2 节的介绍可知, 当散射激元波矢大于费米-托马斯屏蔽波矢时, ω_{LPP}^- 支会向高频方向移动超过 ω_{TO} 而接近于 ω_{LO} 。大波矢激元参与散射的原因可以归因于样品中存在大量杂质而使波矢不守恒。

然而, 在我们的样品中由于波矢不守恒引起的类 LO 模的贡献很小。首先, 我们样品的载流子浓度较低, 根据 (4-28) 式可知, 耗尽层宽度与 $\sqrt{n_e}$ 成反比, 因此耗尽层宽度较大。文献[120]利用红外光谱对载流子浓度为 8.1×10¹⁸ cm⁻³ 的 GaN 样品测量表明, 耗尽层宽度为 21nm, 由此推知我们样品的耗尽层宽度大于 21nm, 耗尽层的电场可以诱导 A₁(LO) 模。此外, 通过 4.3.2 节的计算知道, GaN 中的等离子是过阻尼的, 不可能产生那么强的 ω_{LPP}^- 支。所以, 我们认为 GaN 中 A₁(LO) 模未被屏蔽主要由等离子衰减及耗尽层的散射引起。

4.4 本章小结

本章对 MOCVD 法在蓝宝石衬底上生长的六方相 GaN 在 78K 低温下的拉曼散射谱与室温下的谱进行了对比研究, 得到如下结论:

第一, 温度从 78K 增加到室温的过程中, E_2^H 和 A₁(LO) 模的散射峰都向低波数方向移动, 而线宽增大, 这和非简谐作用的规律一致。其中 E_2^H 模的频率红移为 1.3 cm⁻¹, 线宽增宽只有 0.02 cm⁻¹; 而 A₁(LO) 模的频率红移和线宽增宽分别为 2.9 cm⁻¹ 和 3.76 cm⁻¹, 都明显大于 E_2^H 模, 这说明 A₁(LO) 声子存在较大衰减。从 78K 到室温, E_2^H 模的线宽变化非常小, 说明在低温下 E_2^H 声子间的非简谐相互作用很弱, 声子峰的线宽主要是材料中的缺陷等引起的。

第二, 低温散射谱中 300 cm⁻¹ 附近存在一个很宽的散射背景, 将样品加热到 573K 后, 又重新降到 78K 进行观察, 这个宽峰消失。这说明此峰不是电子产生的, 而是由缺陷产生的。此峰的消失可以解释为: 在加热的过程中样品经历了重新结晶的过程, 结晶质量恢复, 产生此峰的缺陷消失。根据宽峰的特点及声子态密度的分布, 我们断定它是一种无序化的缺陷产生的。此外, 在低温谱中 462.8 cm⁻¹ 处还观察到一个较锐的峰, 我们认为它是由点缺陷产生的准局域模。

第三, 在三条低温谱线中 247.1 cm⁻¹ 附近都存在一个散射峰。此峰在样品经加热处理的过程中没有消失, 反而由于 300 cm⁻¹ 附近的宽峰的消失变得更加明显。由于我们的样品在蓝宝石衬底上生长, 因此认为它的产生与 As 无关。我们在样品不同测试点的谱中都观察到此峰, 而且, 它只在低温的谱中存在, 在室温下没有观察到, 所以认为它可能与电子跃迁有关。

第四, 我们利用洛仑兹函数对室温和低温下的 A₁(LO) 模拟合发现, 两条谱线都不是标准的洛仑兹曲线, 谱线在高能方向存在很大的带尾, 而且在低温下变得更加显著。根据 A₁(LO) 模蓝移及此宽峰在低温下变得更加显著和尖锐的特点, 我们排除了此带尾是 E₁(LO) 的漏模, 而认为它是等离子激元-LO 声子耦合模。随温度的下降, 屏蔽波矢逐渐增大, 因此在低温下等离子激发行为比室温下明