

显, 观察到的 ω_{LPP}^+ 支也变得更加明显和尖锐。通过对耦合模的拟合得到样品的载流子浓度为 $n_e = 4.37 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。

第五, 对 $A_1(\text{LO})$ 模未被等离子屏蔽的原因进行了分析。通过计算可知, 室温下 GaN 中的等离子进入朗道阻尼区, 存在很大的衰减, 因此 $A_1(\text{LO})$ 模未被等离子耦合模取代, 只是峰形不对称展宽并向高能方向移动。另外, 样品表面存在耗尽层, 产生电场诱导的拉曼散射机制, 从而对 $A_1(\text{LO})$ 模有贡献。但由于等离子存在很大衰减, 波矢不守恒的散射贡献很小。

第五章 掺 Mg 的 P 型 GaN 的变温拉曼散射

5.1 P 型材料的制备及补偿性

P 型 GaN 可以通过掺杂 Mg 或离子注入的方法得到。在 GaN 的掺杂中存在的主要问题是 Mg 的补偿性, 目前普遍认为 GaN 中较高的补偿效应主要是在生长或退火过程中 Mg 受主与 H 原子形成了 Mg-H 中性络合物, 使其在高掺杂浓度下仍具有很大的电阻^[28]。因此在富 H 的条件下, 如 MOCVD 法生长的 Mg:GaN 样品必须在 N₂ 中进行退火处理才能得到 P 型材料。此外, 掺杂要受到杂质溶解度的限制。实验发现当 Mg 的掺杂剂量高于某一值后 (10^{19} cm^{-3} 左右), 退火后得不到载流子浓度更高、电阻率更低的 P 型 GaN, 空穴浓度反而会下降^[121]。主要原因是重掺杂导致 GaN 晶格损伤, 结构缺陷增多。掺杂剂量越大, 样品质量越差。Mg 掺杂适量时, 样品表面光滑透明, 当 Mg 增加样品表面变差, 最后呈灰白色, 这些结构缺陷可能导致各种施主能级, 从而对受主起补偿作用。大剂量掺杂虽然 Mg 原子数目会增加, 但空穴浓度不会显著增加, 因为轻掺杂时 Mg 只取代 Ga 原子, 占据价带以上 250 MeV 的浅受主能级; 重掺杂时 Mg 对 Ga 的取代已达饱和, 它开始逐渐取代 N, 占据处于禁带中间的多重深受主能级。由非本征半导体的费米统计理论可知, Mg 原子占据深受主能级导致 GaN 中空穴浓度增加的量, 远小于 Mg 原子占据 Ga 浅能级导致空穴浓度增加的量。由于高的补偿效应, 空穴浓度比 Mg 原子浓度一般低 1~2 个数量级。

离子注入就是用具有千电子伏到兆电子伏能量的高能杂质离子轰击固体, 把杂质离子注入到固体表面层中。它与扩散不同的是注入离子的数目由外界系统控制, 不受衬底物理性质的影响, 掺杂剂的浓度也不受溶解度限制, 所以可以得到较高的空穴浓度。但其缺点是必然会引起大量晶格缺陷, 因为一定能量的入射离子进入晶体后, 当它损失其能量并终止在晶体内之前, 会与晶格中的原子发生碰撞, 碰撞中离子所具有的能量会使晶格上的原子发生位移, 移位的原子还可以把能量依次转移到其他原子上去, 结果会产生晶格无序分布。离子注入后必须进行热处理消除损伤, 并使处于间隙位置的杂质原子进入替位式状态, 这样才能成为受主或施主中心, 这个过程称为杂质的激活。

拉曼散射是研究 GaN 补偿性及 P 型电导的有力工具。图 5-1 给出了 MOCVD 法生长的掺 Mg 的 GaN 高频方向的拉曼谱^[59], 退火前 3123 cm^{-1} 处存在一个峰, 此峰在 600°C 以上退火后消失。这个频率接近 NH₃ 中 N-H 键的振动频率 (3444 cm^{-1}), 因此被认为是 Mg-N-H 复合体产生的。由于 Ga-N 键较强的离子性, H 一般位于 N 的反键位上。退火后, 在 2128, 2145, 2163, 2182, 2198, 2202 cm^{-1} 处出现一些新的局域模, 这些峰在 MBE 生长的未经过退火的 P 型样品中也观察到^[60], 它们的产生可以归因于与 H 有关的局域模, 如 H 饰 N 空位, Ga-H 或 Mg-H 振动模等。上述过程说明, 退火前 H 与 Mg-N 键结合, 经过退火 Mg-N-H 复合体分解, Mg 被激活。此时 H 脱离薄膜, 或扩散到主晶格中形成新的键, 产生 $2100 \sim 2200 \text{ cm}^{-1}$ 的散射峰。

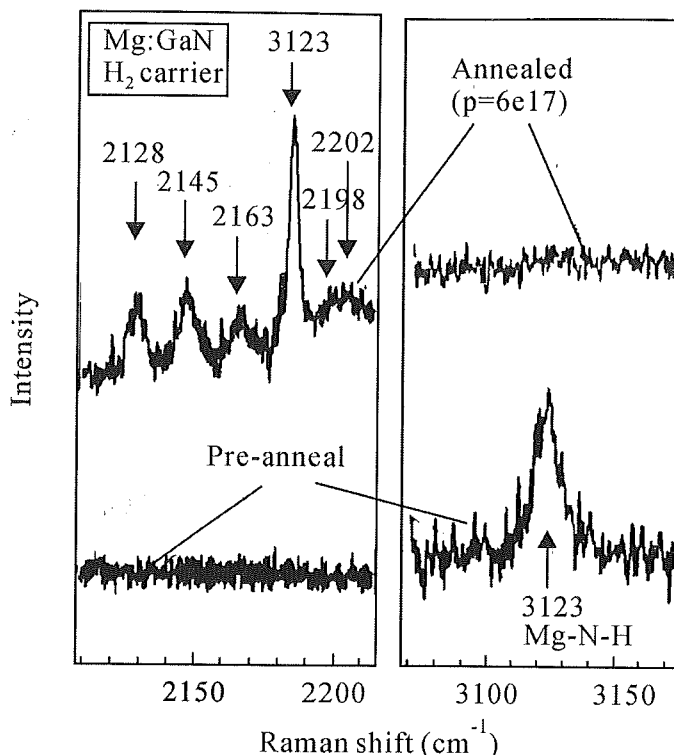


图 5-1: 退火前后 Mg:GaN 的高频散射谱

5.2 杂质和缺陷模

拉曼散射是研究缺陷在晶体中所造成的振动元激发的有利工具,对于小浓度的缺陷,它比中子非弹性散射要灵敏。点缺陷引入晶体后,可以导致晶体振动状态的变化。一方面,它可以使选择定则松弛,从而使某些禁戒的晶格振动模式出现;另一方面,它还可以诱导一些新的杂质和缺陷模,它们包括下面几种振动模式^[70, 71]:

(1) 局域模

以一维单原子链为例,其格波的色散关系为

$$\omega = 2\sqrt{\frac{\beta}{M}} \left| \sin\left(\frac{1}{2}aq\right) \right| \quad (5-1)$$

格波振动频率取值在 0 和 $\omega_m = 2\sqrt{\beta/M}$ 之间。引入一个杂质原子替代了基体原子的位置,近似假定力常数不变,杂质对整个频谱影响很小,但会出现局域振动模。如果杂质原子比基体原子质量轻,即 $M' < M$, 杂质原子会在完整晶体的振动带之外产生局域振动模。局域模的振幅在缺陷附近大,随着与缺陷的距离的增加,局域模振幅迅速减弱。若定义质量亏损系数 δ 为

$$\delta = \frac{M - M'}{M}$$

则局域模的频率与质量亏损系数 δ 的关系可以表示为

$$\omega_l = \frac{\omega_m}{\sqrt{1 - \delta^2}} \quad (5-2)$$

局域模的频率一般比原来晶格振动的最高频率更高, 因此又称为高频模。对于三维单原子简单晶格有类似的情况, 只是 ω_l 与 δ 的关系变得更复杂。近来研究发现, 半导体晶体中的轻杂质还可以诱导位于主晶格声学声子带的局域化振动模, 称之为声学局域模^[68]。

(2) 共振模

当杂质原子比所替代的原子重时 ($M' > M$), 杂质原子与周围的耦合较弱, 此时会产生共振模, 这是一种准局域的振动。共振模的频率位于完整晶体振动带内。这种振动模虽可以在整个晶体中传播, 但在杂质附近表现的特别强。

(3) 间隙模

在某些双原子晶体中, 两个离子之间有较大质量差, 此时声学模和光学模之间出现间隙。当杂质原子引入这些晶体, 可能产生间隙振动模, 其频率位于间隙中。以一维双原子为例, 设两种原子的质量分别为 M_1 和 M_2 , 且 $M_2 > M_1$, 杂质质量为 M' 。当杂质原子替代轻原子 M_1 的位置时, 若 $M' > M_1$ 就会出现间隙模; 若 $M' < M_1$ 则出现局域模。当杂质原子替代重原子 M_2 的位置时, 若 $M' < M_2$ 出现间隙模; $M' > M_2$ 则出现共振模。

一般来说, 杂质原子的质量和主晶格原子的质量差别越大, 杂质原子和其最紧邻原子间相互作用力常数与主晶格原子间相互作用力常数的差别就越大, 各类局域化振动模, 尤其是高频模的定域化程度也越高, 以致在某些情况下, 它的振动本征矢强烈地限定在杂质原子上, 并在一两个原子间距的距离内很快指数地减小。另外, 在声子态密度较大的情况下, 这些局域化振动模与主晶格模有很强的混合, 因而在实验中不易观察到。

对于一些重掺杂的系统, 或低温下生长的晶体会出现另外一种缺陷模, 即无序激活拉曼散射模。这是由于在无序化的晶体中, 平移对称性被破坏, 不再遵守动量守恒的关系, 因而整个布里渊区的声子都可以参与一级拉曼散射, 形成一种弱的连续散射光谱。这种散射光谱应该反映声子态密度的特点。

文献^[61]对注入 Ar^+ 、 Mg^+ 、 P^+ 、 C^+ 、 Ca^+ 离子的 GaN 样品进行了研究, 首先观察到 360 cm^{-1} 、 420 cm^{-1} 和 670 cm^{-1} 几个弱的散射峰, 他们认为这些峰是与空位有关的缺陷产生的。随后文献[57,58]报道了掺杂 Mg 的 P 型 GaN 的谱中观察到 136 cm^{-1} 、 262 cm^{-1} 和 656 cm^{-1} 几个峰, 这些峰在 600°C 以上退火时开始出现, 并在 900°C 退火时达到最强, 而退火温度超过 1000°C 时迅速减弱。他们认为这些峰不是由缺陷产生, 而是 Mg-N 键的局域振动模。文献[108]通过理论计算指出, 杂质 Mg 在六方相 GaN 中将会产生的局域化振动模有 132 cm^{-1} 、 267 cm^{-1} 、 660 cm^{-1} 、 360 cm^{-1} 和 720 cm^{-1} 。这些模式中既有位于带隙中的间隙模, 又有位于晶体振动带内的共振模和声学局域模。用比例系数 s 表示杂质处原子间相互作用力的变化, 负的 s 表示与主晶格相比杂质处的原子间相互作用力减弱, 反之, 正的 s 表示相互作用力增强。计算显示对于 136 cm^{-1} 、 262 cm^{-1} 和 656 cm^{-1} 三个峰 $s = -0.15$, 而对于 360 cm^{-1} 和 720 cm^{-1} 两个峰 $s = -0.2$ 。

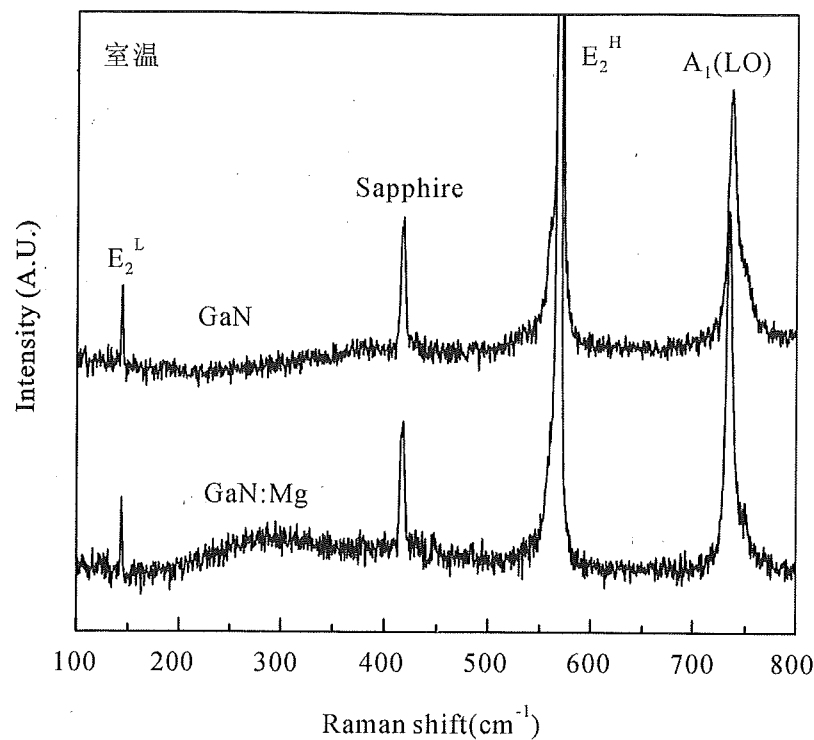


图 5-2: 室温下 GaN 和 GaN:Mg 的拉曼散射谱

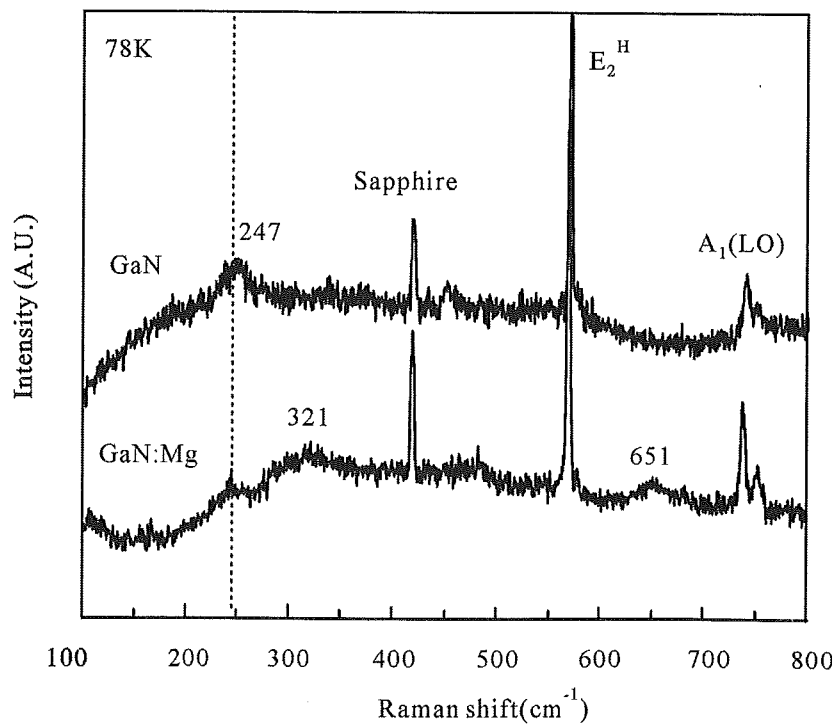


图 5-3: 78K 温度下 GaN 和 GaN:Mg 的拉曼散射谱

我们对掺 Mg 的 P 型 GaN 和非特意掺杂的 GaN 样品进行了对比研究，两个样品均采用 MOCVD 法在蓝宝石 Al₂O₃ 衬底（0001）面上生长，衬底和外延膜之

间都存在 20nm 厚的 GaN 缓冲层, 外延膜厚度均为 $1\mu\text{m}$ 左右。P 型样品的 Mg 掺杂浓度为 $5\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ 。室温下所用显微物镜放大倍率为 100 倍, 低温下为 50 倍。其它实验条件与 4.2 节介绍相同。图 5-2 和图 5-3 分别是室温和 78K 低温下得到的两个样品的拉曼散射谱。

在室温下掺 Mg 的 GaN (GaN:Mg) 的拉曼散射谱中 300cm^{-1} 附近可以观察到一个很宽的散射带, 它的位置处于声子态密度较大的区域, 并且在很多掺杂和离子注入的样品中都出现, 因此认为这个散射带是无序激活拉曼散射模。而其它文献报道的与 Mg 有关的局域化振动模在我们的谱中没有清楚地观察到。78K 温度下, GaN:Mg 的散射谱中 300cm^{-1} 附近的无序激活散射模峰形变窄且更加明显。此时, 在 651cm^{-1} 处可以观察到一个弱的散射峰, 它的位置与前面文献提到的 Mg 的局域振动模一致。如 3.3 节所述, 我们在非特意性掺杂的 GaN 中也曾观察到位于 660cm^{-1} 附近的散射峰, 而且文献[61]报道在注入其它离子的样品中也存在这个峰, 这说明其它点缺陷(如空位)也可以在此位置产生局域振动模。但与 GaN:Mg 不同的是, GaN 中此处表现为一个很锐的局域模, 而 GaN:Mg 中的峰形明显加宽。所以我们认为, GaN:Mg 中的峰形可能存在 Mg 所诱导的局域模与其它缺陷模重叠, 或 Mg 掺入吸附点缺陷形成较复杂的缺陷, 使 660cm^{-1} 的峰加宽。

在 GaN:Mg 的低温散射谱中 245.3cm^{-1} 处还存在一个散射峰, 此峰与非特意掺杂的 GaN 中 247cm^{-1} 处峰的位置基本一致。这个峰以前只在非特意掺杂的 GaN 中有报道, 在 P 型 GaN 中尚属首次观察到。如 4.3.1 节所讨论过的, 目前对此峰的产生机制存在两种观点, 一种认为它是杂质 As 的局域化振动模, 另一种认为是浅施主的电子拉曼散射。为了弄清 GaN:Mg 的谱中 245.3cm^{-1} 处的峰的产生机制, 我们在 78K 到 573K 变温的条件下此峰进行了观察。

图 5-4 给出了不同温度下得到的 GaN:Mg 的拉曼散射谱, 为了便于比较, 我们根据 E_2 模的散射强度对每条谱线进行了归一化处理。从图中可以看出, 随温度升高, 245.3cm^{-1} 的峰先增强再减弱, 在 500K 以上消失。这与文献[63]报道的 GaN 中此峰散射强度随温度升高而降低, 在接近室温时消失的规律不同。根据此峰散射强度与温度的依赖关系可以断定它不是由施主电子散射产生的。根据 4.1 节的介绍可知, 电子散射的散射截面取决于能够参与散射的电子数, 温度升高时, 由于热电离施主能级上的电子数减少, 散射强度会减小。施主杂质全部电离的温度与杂质浓度有关, 一般杂质浓度越高, 达到全部电离的温度就越高。对 P 型 GaN 样品来说残余施主浓度很低, 室温以下已全部电离, 在室温上不可能观察到施主的电子拉曼散射信号, 而我们的谱中 245.3cm^{-1} 的峰在 500K 以上才消失, 因此不可能是电子散射产生的。另一方面, Siegle 等^[105, 107]认为这个散射峰是 As 缺陷产生的局域振动模, 因为他们只在 GaAs 衬底上生长的 GaN 样品中观察到这个峰。但我们的两个样品都是在蓝宝石衬底上生长, 存在 As 杂质的可能性很小, 所以它也不是由 As 缺陷引起的。总之, 我们认为在 GaN:Mg 的谱中观察到的 245.3cm^{-1} 的峰的产生机制与上述两种观点都不同。

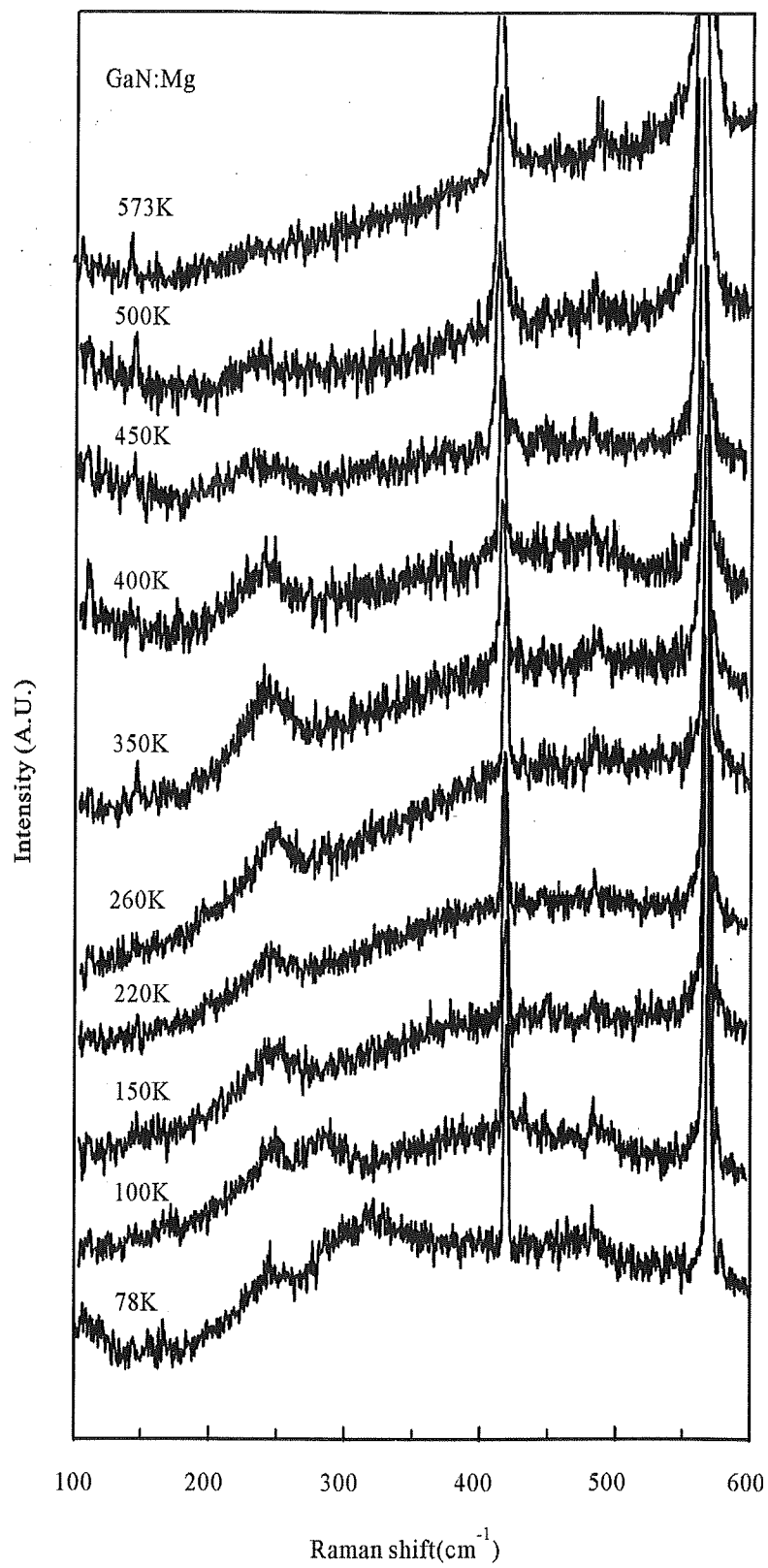


图 5-4: 78K 到 573K 变温条件下得到的 GaN:Mg 的拉曼散射谱

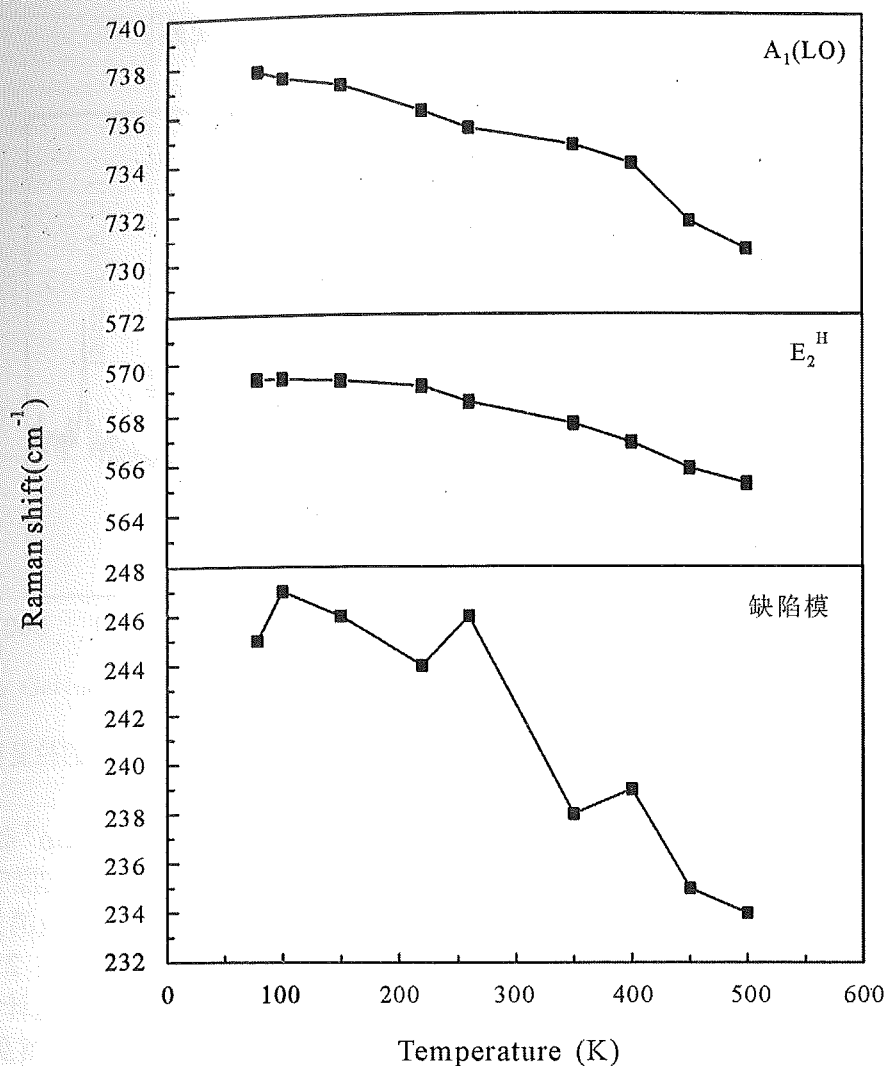


图 5-5: GaN:Mg 中缺陷模和主晶格模的频率随温度的变化关系

图 5-5 所示是 $245.3cm^{-1}$ 峰的频率随温度的变化关系。由图中可以看出，在室温以下，此峰散射频率随温度的变化较小，室温以上散射峰向低频方向的移动加快且峰形明显展宽。一般来说，局域模的散射频率受温度的影响较大，又根据散射强度随温度的变化规律，我们可以断定此峰是由于缺陷的振动引起的^[122]。虽然文献[73,75]报道的 $262 cm^{-1}$ 处 Mg-N 键的一个局域振动模与我们观察到的 $245.3cm^{-1}$ 的峰比较接近，但是我们认为此峰不是 Mg-N 键的振动引起的。首先，据文献[57,58]报道 Mg-N 键的局域振动模在 $900^{\circ}C$ ($1173K$) 退火时达到最强，而退火温度超过 $1000^{\circ}C$ ($1273K$) 时减弱，而我们观察到的峰在 $500K$ 以上就消失了。其次，据文献[123]报道 $262 cm^{-1}$ 处 Mg-N 键的局域振动模的频率随温度的变化关系与主晶格声子相似，从 $4K$ 到 $590K$ 频率红移大约 $6 cm^{-1}$ 。图 5-5 中我们也给出了主晶格的 E_2^H 和 $A_1(LO)$ 模的频率随温度变化的关系，从 $78K$ 到 $500K$ ， E_2^H 和 $A_1(LO)$ 模的频率红移分别为 $4 cm^{-1}$ 和 $7 cm^{-1}$ ，而 $245.3cm^{-1}$ 的峰的频率红移大约 $12 cm^{-1}$ ，大于主晶格声子的移动。根据上面的分析可以得出， $245.3cm^{-1}$ 的峰是由于其它缺陷所产生的局域化振动模。对于该峰在 $500K$ 以上消失，可以解释为：随温度升高样品中发生了重新结晶的过程，使产生此峰的缺陷消失。为

了证明此推论我们将样品温度重新降温到 78K 进行了观察。

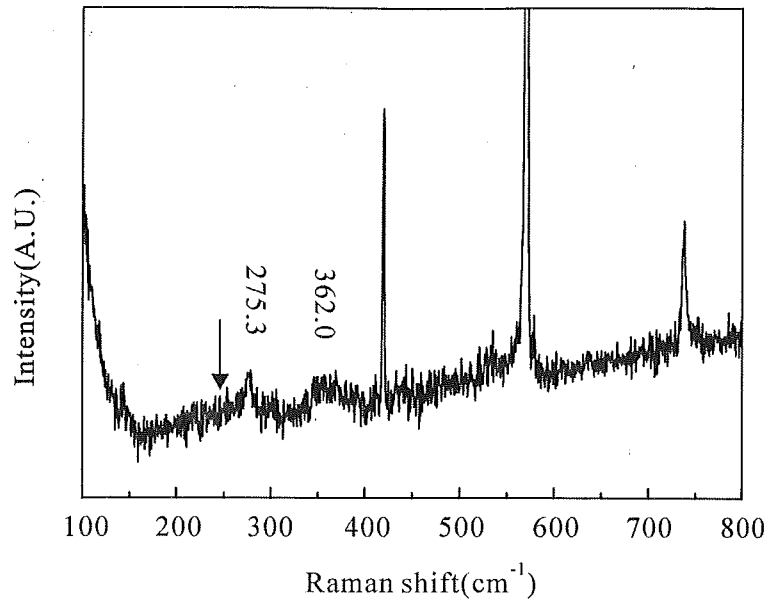
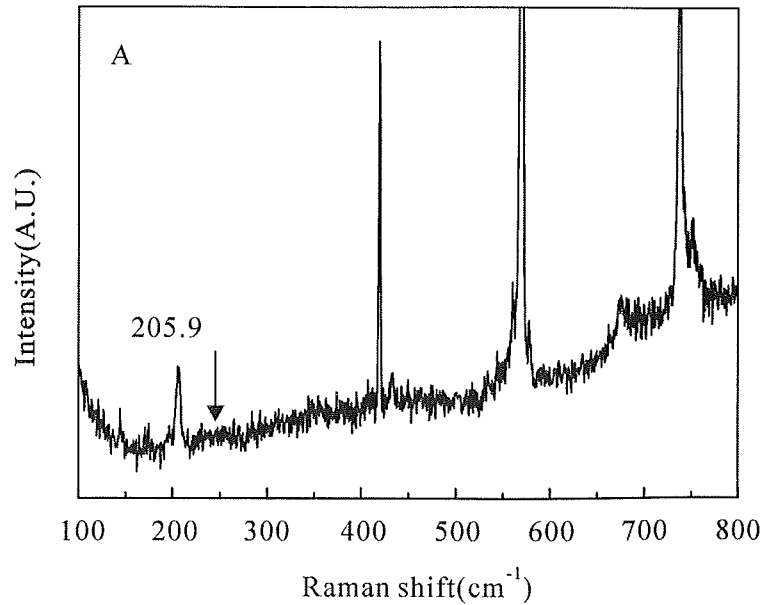
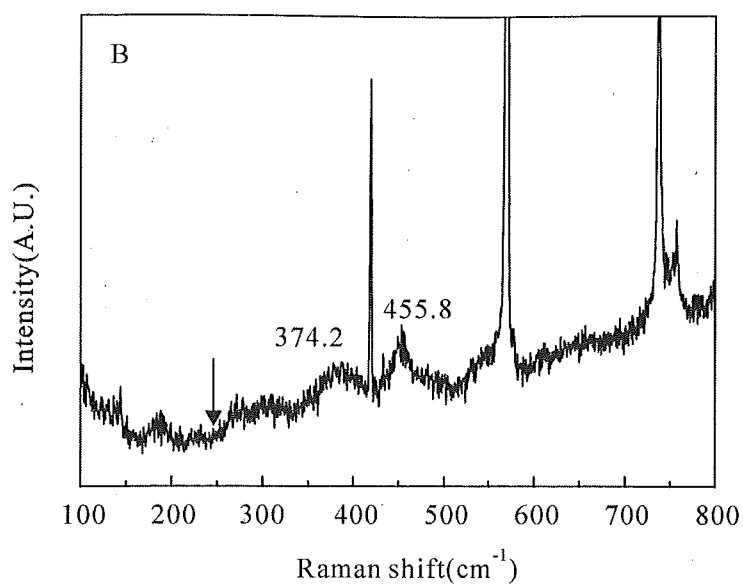


图 5-6: GaN:Mg 样品经加热处理后重新回到 78K 观察得到的拉曼谱。

图 5-6 是重新降温后得到的 GaN:Mg 的散射谱，谱中 245.3cm^{-1} 处（箭头所示的位置）没有再观察到散射峰的存在，说明该缺陷已经在加热过程中消失。此外样品加热前的谱中在 300cm^{-1} 附近存在的一个很宽的散射背景也消失，说明加热使样品的结晶质量得到恢复。随无序化散射背景的消失，此时在 275cm^{-1} 和 362cm^{-1} 附近可以观察到两个较弱的散射峰。根据文献[108]的理论计算，Mg-N 键的局域振动模在 267cm^{-1} 和 360cm^{-1} 处存在两个峰，这与我们观察到的两个弱峰的位置基本一致，因此我们将这两个峰归因于杂质 Mg 诱导的振动模。



(a)



(b)

图 5-7: GaN:Mg 样品经加热处理后重新回到 78K 观察, 在样品上选取两个不同的点测量得到的谱线。

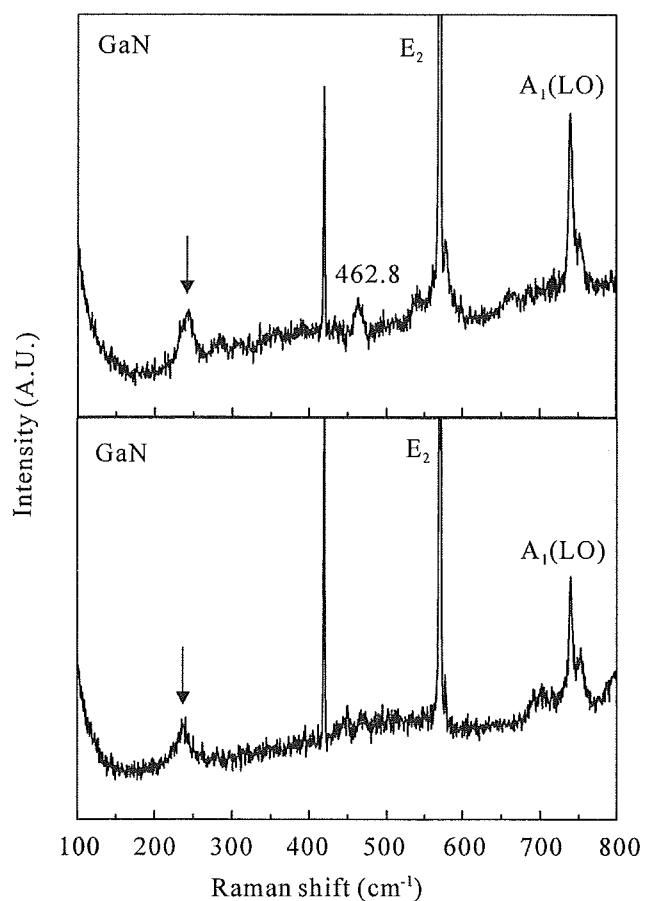


图 5-8: GaN 样品经加热处理后重新回到 78K 观察得到的拉曼谱。

如图 5-7 所示，我们又在样品表面选取了两个不同的点进行观察，在箭头所示的 245.3cm^{-1} 处都没有观察到散射峰。这说明产生 245.3cm^{-1} 峰的缺陷在加热到 500K 以上就不存在了。为了便于比较，图 5-8 再次给出非特意掺杂的 GaN 样品经同样的加热处理后，在 78K 观测所得的结果。与 GaN:Mg 样品不同的是，非特意掺杂 GaN 的两条谱线中 247 cm^{-1} 处的峰依然很明显，由此我们推断两个样品中 247 cm^{-1} 附近的峰虽然频率位置基本一致，但产生机制并不相同。总之，除文献提出的 As 缺陷和电子散射机制外，其它缺陷也可能在 247 cm^{-1} 附近产生局域散射模。

在图 5-7 (b) 中， 455.8 cm^{-1} 处存在一个峰，它与非特意掺杂 GaN 谱中 462.8 cm^{-1} 的峰位置接近，应该是点缺陷产生的局域化振动模。 374.2 cm^{-1} 处的峰与图 5-6 中 362cm^{-1} 处 Mg-N 键的振动模峰型基本一致，但向高频方向有所移动，这可能与该处存在点缺陷有关。另外，图 5-7 (a) 中 205.9 cm^{-1} 处可以观察到一个很锐的散射峰，这个峰此前从未观察到过，对它的产生原因还不太清楚。

5.3 掺杂对主晶格声子模的影响

掺入杂质除了产生新的杂质缺陷振动模外，还可能对主晶格声子模的峰位、峰形和峰宽产生影响。杂质对主晶格声子模的影响包括以下两方面：一方面，掺入杂质后使质量和键长发生变化，从而对主声子散射峰产生影响，这种作用称之为原子效应；另一方面，对施主和受主杂质来说，可以通过载流子与声子的相互作用引起声子散射峰位和峰形的变化，这种作用称为电子效应^[124]。

表 5-1: GaN 和 GaN:Mg 在室温和 78K 时主声子模的频率和线宽

		78K		300K	
		$\omega\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\Gamma\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\omega\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\Gamma\text{ (cm}^{-1}\text{)}$
E_2^H	GaN	570.3	2.48	569.0	2.5
	GaN:Mg	569.4	3.0	568.0	3.2
$A_1(\text{LO})$	GaN	739.6	5.27	736.7	9.03
	GaN:Mg	737.7	4.37	734.3	7.04

表 5-1 列出了非特意掺杂 GaN 和 GaN:Mg 分别在室温和 78K 时主声子模的中心频率和线宽。从原子效应方面考虑，掺入杂质原子和主晶格原子的质量和原子半径不相同，就会引起质量和力常数的变化，从而使声子频率变化。声子频率、质量和力常数的关系可以表示为^[69]

$$\omega^2 \propto \frac{\beta_{\text{净}}}{\mu}$$

(5-3)

$\beta_{\text{净}}$ 表示净力常数，它与键长有关， μ 表示有效折合质量。对 Mg 取代 Ga 来说，Mg 的原子量为 24.305，小于 Ga 的原子量 69.723；并且 Mg 的原子半径 (0.14nm) 大于 Ga 的原子半径 (0.126nm)，产生压应力，最终都将使声子峰向高频方向移动。为了简单，可以将质量引起的频移和应力引起的频移分开考虑^[125]

$$\Delta\omega^2 = \Delta\omega_{mass}^2 + \Delta\omega_{strain}^2 \quad (5-4)$$

我们对掺 Mg 引起的流体压应力使声子峰向高频方向的移动量进行了计算。流体静应力 σ_p 和应变 ε_p 的关系可以表示为^[89]

$$\varepsilon_p = E^{-1}\sigma_p(1-2\nu) \quad (5-5)$$

其中杨氏模量 $E = 290$ ，又根据关系

$$\varepsilon_c/\varepsilon_a = [(c-c_0)/c_0]/[(a-a_0)/a_0] = -2\nu/(1-\nu) \quad (5-6)$$

取 $\varepsilon_c/\varepsilon_a = 0.6 \pm 0.2$ ，得到泊松比 $\nu = 0.23 \pm 0.06$ 。对替位式点缺陷，应变表示为

$$\varepsilon = bC \quad (5-7)$$

其中 C 为点缺陷的浓度， $b = 1/3[1 - (r_s/r_h)^3] \cdot N^{-1}$ 。 N 为晶格位置浓度，在 GaN 中 Ga+N 的位置浓度为 $8.8 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 。 r_h 、 r_s 分别为主晶格原子和杂质原子的半径。流体静应力引起的频率移动可以表示为

$$\Delta\omega_p = k\sigma_p \quad (5-8)$$

对 E_2 声子 $k = 3.6 \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$ ，对 $A_1(\text{LO})$ 声子 $k = 3.8 \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$ ^[28]。对掺杂浓度为 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 的 GaN:Mg，利用 (5-3) 到 (5-6) 式计算可得流体压应力引起 E_2 和 $A_1(\text{LO})$ 模向高频方向的移动量分别为 0.99 cm^{-1} 和 1.05 cm^{-1} ，然而，这与我们实验得到的结果刚好相反。通过表 5-1 中的数据可知，与非特意掺杂 GaN 的频率相比，GaN:Mg 的 E_2 模在室温和 78K 时都向低频方向移动了 1 cm^{-1} 左右，室温时 E_2 模位于 568 cm^{-1} ，与文献[54]报道的处于应力松弛状态的频率位置相同。而且，掺 Mg 的样品中 E_2 模的线宽与不掺杂的样品相比增大了。GaN:Mg 的 $A_1(\text{LO})$ 模的频率与 GaN 相比，在室温和 78K 时分别向低频方向移动了 2.4 cm^{-1} 和 1.9 cm^{-1} ，而线宽分别减小 2 cm^{-1} 和 1 cm^{-1} 左右。

对质量引起的频移，在合金材料中存在一种质量无序效应，无论替代原子的质量与主晶格原子的质量相比大还是小，都将使主声子频率向低频方向移动并且使峰形不对称展宽，这种无序化效应可以用空间相干模型来定量解释^[126]。该模型认为，对理想的晶体，声子的空间相关函数在一定程度上是无限的，因此声子的本征态是一种平面波， $q=0$ 处的声子的拉曼散射要遵守动量选择定则。而合金中声子的相关函数变得有限，不再遵守选择定则，此时声子可以看作禁闭在一个小的无缺陷的范围内（一般小于 100nm）自由传播，超过这个范围（即相干长度 L ）声子将被各种缺陷散射，根据空间相干模型，拉曼散射强度可以表示为

$$I(\omega) \propto \int \exp\left(\frac{-q^2 L^2}{4}\right) \times \frac{d^3 q}{[\omega - \omega(q)]^2 + (\Gamma_0/2)^2} \quad (5-9)$$

$$\omega^2(q) = A + \{A^2 - B[1 - \cos(\pi q)]\}^{1/2} \quad (5-10)$$

式中 q 以 $2\pi/a$ 为单位， a 为晶格常数， Γ_0 为有序晶格中声子的半高宽。虽然声子禁闭效应与压应力的作用相反，可以使声子向低频方向移动，但这种效应对声子频率的影响与掺杂的浓度有关，一般在合金和纳米材料中比较明显，在我们的样品中，掺杂浓度较低，因此我们认为它对声子频率的影响是很小的，我们的两个样品中频率的不同存在其它解释。

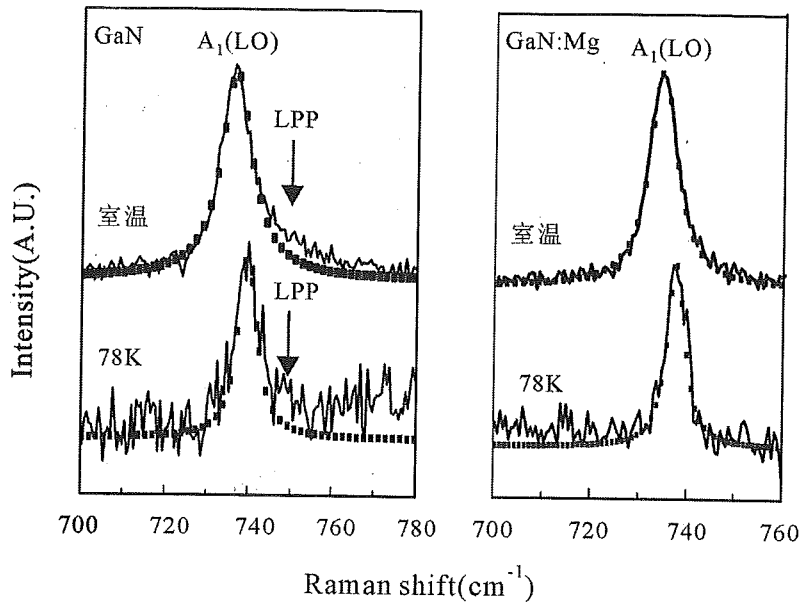


图 5-9: GaN 和 GaN:Mg 的 $A_1(\text{LO})$ 模, 图中的点为洛伦兹函数拟合结果。

我们认为, 两个样品中 $A_1(\text{LO})$ 模的峰形和位置的不同, 可以用等离子激元-LO 声子耦合效应来解释。图 5-9 所示为两个样品在不同温度下的 $A_1(\text{LO})$ 模的峰, 非特意掺杂 GaN 的 $A_1(\text{LO})$ 模在室温和低温下的谱线都不是标准的洛伦兹曲线, 谱线在高频方向存在很大的带尾, 而且在低温下变得更加显著。根据 4.3.2 节的分析可知, 这个高能带尾是等离子激元-LO 声子耦合模形成的, 由于等离子激元-LO 声子耦合作用, 使 GaN 的 $A_1(\text{LO})$ 模不对称展宽并向高频方向移动。在 P 型 GaN 中, 空穴等离子-LO 声子耦合的规律与 4.3.2 节介绍的电子等离子体的规律相同。GaN 中空穴有效质量 $m_h^* = 0.8m_0$, 对空穴浓度为 10^{18}cm^{-3} 的样品, 取 $\omega_{\text{LO}} = 735\text{cm}^{-1}$, 根据 4-15 式和 4-18 式计算可得空穴等离子-LO 声子耦合模 $\omega_{\text{LPP}}^+ = 736\text{cm}^{-1}$, 仅在 $A_1(\text{LO})$ 模的位置上向高频方向移动了 1cm^{-1} , 耦合作用不明显。因此在空穴浓度小于 10^{18}cm^{-3} 的样品中, 可以忽略空穴等离子-LO 声子耦合效应。在图 5-9 中可以看出, GaN:Mg 的 $A_1(\text{LO})$ 模的峰形仍为洛伦兹线型。

对掺 Mg 的 GaN 中出现应力松弛的现象 (室温时 E_2 模位于 568cm^{-1}), 最近文献[127]也有报道, 他们认为是缓冲层的作用引起的。文献[128]在一些掺 Mg 的 GaN 中观察到有压应力存在, 而在另外一些掺 Mg 的 GaN 中观察到有张应力存在, 因而认为生长条件对应力的形成起着很大作用。关于应力松弛现象, 以前在掺 Si 的样品中有很多报道, 文献[96, 97]对掺 Si 的 GaN 中应力松弛现象解释为 Si 掺入引起的失配位错使应力松弛。从我们的结果看, 两个样品生长条件及缓冲层的种类和厚度都相同, 因此我们认为掺 Mg 的样品中出现的应力松弛现象可能与掺 Mg 引起的失配位错有关。

此外, 有可能对 E_2^H 模的频率产生影响的另一个因素是电子-声子相互作用。在 n 型 Si、p 型 Si、p 型 Ge、p 型 GaAs 等材料中都观察到电子-声子相互作用引起的声子频率的移动, 且发现 p 型样品中声子频率的移动比 n 型样品显著^[129]。但是目前对 GaN 中电子-声子耦合的规律知道得很少, 我们在下面对电子-声子相互作用的原理, 以及我们实验观察到的电子-声子耦合现象做详细讨论。

5.4 电子-声子相互作用

在 2.3 节介绍拉曼散射的量子理论时曾说过, 微扰哈密顿 $\hat{H}'$ 的具体形式决定于散射过程中涉及到的激元相互作用的类型, 当时我们只考虑了电子-光子相互作用, 而一般来说它可以表示为

$$\hat{H}' = \hat{H}'_{eR} + \hat{H}'_{ep} + \hat{H}'_{pR} \quad (5-11)$$

式中 $\hat{H}'_{eR}$ 为电子-光子相互作用哈密顿, 其具体形式见 (2-16) 式。 $\hat{H}'_{pR}$ 表示声子-光子相互作用哈密顿, 它在红外吸收中比较重要, 但在拉曼散射中常可忽略。 $\hat{H}'_{ep}$ 表示电子-声子相互作用哈密顿, 它可以表示为电子哈密顿量的泰勒展开^[130]

$$\hat{H}'_{ep} = \sum_j \left(\frac{\partial H_e}{\partial R_j} \right) \bigg|_{R_{j0}} \cdot \delta R_j + \dots \quad (5-12)$$

一般电子的哈密顿量不知道, 需要用近似的方法。下面我们只讨论长波长光学声子与电子的相互作用。

在原胞中含有两个或两个以上原子的晶体中, 长光学声子含有原子在原胞中的相对位移。与声学声子不同, 长光学声子虽然不引起晶体的宏观应变, 但光学声子可以被看作是原胞内的微观形变。光学声子改变电子能量的方式有两种, 即形变势相互作用和 Fröhlich 相互作用。对非极性光学声子来说, 它是通过改变键长和键角来改变电子能量, 这种声子与电子的相互作用称为形变势相互作用。设原胞中原子之间的距离为 a_0 , 伴随光学声子的原子相对位移为 u , 对电子和非极性光学声子的相互作用可以用光学声子形变势 $D_{n,k}$ 来表述

$$\hat{H}'_{ep} = D_{n,k}(u/a_0) \quad (5-13)$$

这种形变势相互作用不依赖于声子波矢, 它是一种短程相互作用。

对于极性光学声子, 光学振动使正负离子偏离平衡位置, 导致电偶极矩的产生, 这相当于晶体中存在极化强度。极化强度与晶体中的离子位移一样, 在时间和空间上周期性地变化, 因而产生与极性晶格振动相伴随的电场 E_{LO}

$$E_{LO} = -Fu_{LO} \quad (5-14)$$

$$F = -[4\pi N\mu\omega_{LO}(\varepsilon_\infty^{-1} - \varepsilon_0^{-1})]^{1/2}(4\pi\varepsilon_0)^{-1/2} \quad (5-15)$$

式中声子振幅 u_{LO} 定义为正离子相对负离子的位移, N 为晶体单位体积内的原胞数, μ 为折合质量

$$\mu = M_1^{-1} + M_2^{-1} \quad (5-16)$$

M_1 、 M_2 为原胞中两原子的质量, ω_{LO} 为 LO 声子的频率。纵极性晶格振动伴随的电场也是纵向的, 可以用标势 ϕ_{LO} 来表示

$$\phi_{LO} = (F/iq)u_{LO} \quad (5-17)$$

电场和电子之间存在着相互作用, 这种电子-纵光学声子之间的相互作用称为 Fröhlich 相互作用, 相应的哈密顿量表示为

$$\hat{H}'_{Fr} = (-e)\phi_{LO} = (ieF/q)u_{LO} \quad (5-18)$$

Fröhlich 相互作用依赖于声子波矢 q^{-1} 。

由于自旋-轨道相互作用，半导体的价带一般分裂为三支：重空穴带、轻空穴带和自旋-轨道分裂带。在 P 型半导体中价带顶为空穴占据时，可以发生三个不同价带间的跃迁，形成连续的单电子激发谱。文献[62]曾报道在 P 型 GaN 的低温散射谱中，低频方向观察到一个连续的散射带，认为是空穴在价带间跃迁产生的。由于选择定则，布里渊区中心 $q=0$ 处价带不同支间跃迁概率为零，波矢偏离 $q=0$ 时，跃迁概率随 q^2 规律增加。如果电子的连续激发带与声子峰重叠，这时电子会与具有相同对称性的声子产生耦合作用。电子-声子的相互作用会使声子峰向低频方向移动，线宽加宽且出现不对称线形，即所谓的 Fano 线形。散射强度可以表示为

$$I(\omega) = I_c \frac{(Q + \varepsilon)^2}{1 + \varepsilon^2} \quad (5-19)$$

$$\varepsilon = (\omega - \omega_0)/\Gamma \quad (5-20)$$

式中 I_c 为未耦合时连续带的散射强度， ω_0 为未耦合时的声子频率， Γ 为线宽参量。 Q 是一个无量纲的参量，称为 Fano 不对称参量， Q 绝对值越小，谱线越不对称， $Q < 0$ 时线形表现为在低频方向出现拖尾； $Q > 0$ 时刚好相反。 Q 可以用下式来表示

$$Q = [V(T_p/T_e) + V^2 R(E)] / [\pi V^2 \rho(E)] \quad (5-21)$$

V 表示电子-声子相互作用矩阵元， T_p 和 T_e 分别是未耦合时声子和电子的振幅， $\rho(E)$ 是电子的态密度， $\pi^{-1}R(E)$ 为其 Hilbert 转换。

表 5-2: E_2 和 $A_1(\text{LO})$ 声子的 Lorentzian 和 Fano 函数拟合结果。 $(\sum d_i)_F^2$ 和 $(\sum d_i)_L^2$ 分别为 Fano 和 Lorentzian 函数拟合方差， Q 为 Fano 不对称参量。

声子	温度(k)	Q	$(\sum d_i)_F^2$	$(\sum d_i)_L^2$
E_2	78	-21.5	144.3	191.1
	260	-36.6	148.9	157.2
	573	-42	116.8	78.3
$A_1(\text{LO})$	78	-24.1	88	89
	260	-37.7	78.7	77.5

图 5-10、图 5-11 和图 5-12 分别是 78K、260K 和 573K 时掺 Mg 的 GaN 的 E_2^H 声子谱线。图中的点表示由实验所得的数据，曲线表示分别用洛伦兹函数和 Fano 函数对实验数据进行最小二乘法拟合所得的结果，在实验数据中已利用 4.2 节介绍的方法减去了蓝宝石衬底位于 576 cm^{-1} 处的散射峰。Fano 曲线拟合利用 5-19 式，令 Q 和 Γ 为可调参量，且将未耦合时的散射强度 I_c 取为洛伦兹函数^[131]

$$I_c = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{W}{(x - x_0)^2 + W^2}$$