

通过拟合得到的不对称参量 Q 的值及两种拟合的方差列于表 5-2 中。GaN 的 E_2^H 声子为非极性声子，通过形变势相互作用与电子耦合。根据对称性 E_2 声子可以和 $\Gamma_9 \leftrightarrow \Gamma_7$ 价带间的空穴跃迁耦合^[132]，对照 1-4(b) 的能带图，即与重空穴带到轻空穴带和自旋-轨道分裂带间空穴跃迁形成的连续电子带耦合，耦合结果使 E_2^H 声子峰向低频方向移动，且不对称展宽，这与表 5-1 的实验结果一致。在 78K 时的谱中可以看出， E_2^H 声子存在明显的不对称线形，Fano 函数拟合结果比洛仑兹函数拟合结果好。谱中 563 cm^{-1} 的弱峰是 $E_1(\text{TO})$ 的漏模，此漏模对 E_2 声子低频方向的线形有些影响，但不会对 E_2 声子的频率产生影响。随温度升高，Fano 不对称参量 Q 的值逐渐增大，线形的不对称特点减弱，在 573K 高温时表现为洛仑兹线形。4.1 节中介绍过，电子拉曼散射的散射截面对温度的依赖关系很强，散射截面取决于能够参与散射的电子数。温度升高时，由于热电离能够参与散射的电子数减少，散射强度会迅速减小，电子拉曼散射一般只在低温下才能观察到。因此，由电子-声子耦合产生的不对称线形也在低温时比较明显，高温时散射峰将恢复单纯声子散射的特点，即表现为洛仑兹线形。

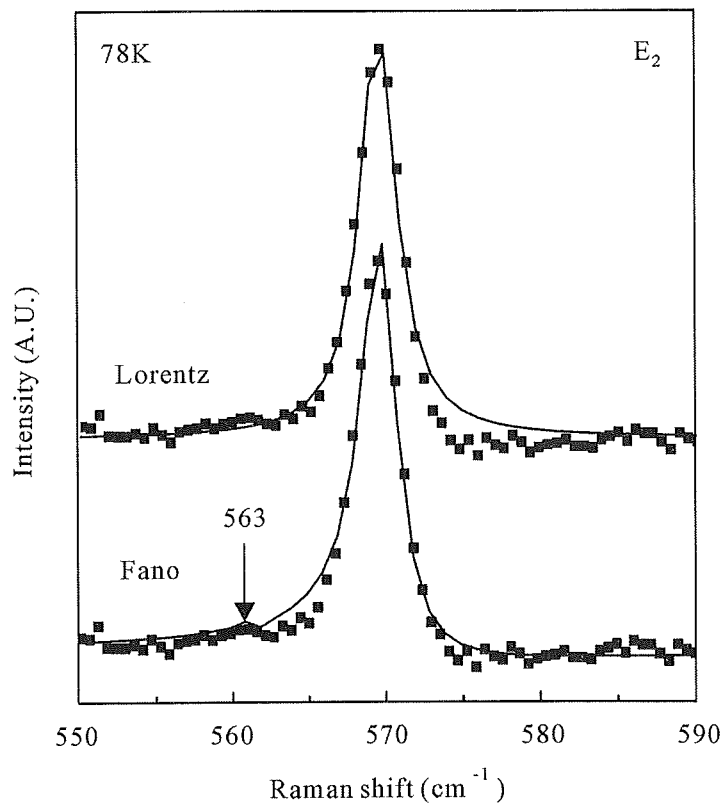


图 5-10: 78K 时 GaN:Mg 中 E_2^H 声子的 Lorentzian 和 Fano 线形拟合结果。矩形点代表实验数据，实线为拟合结果。

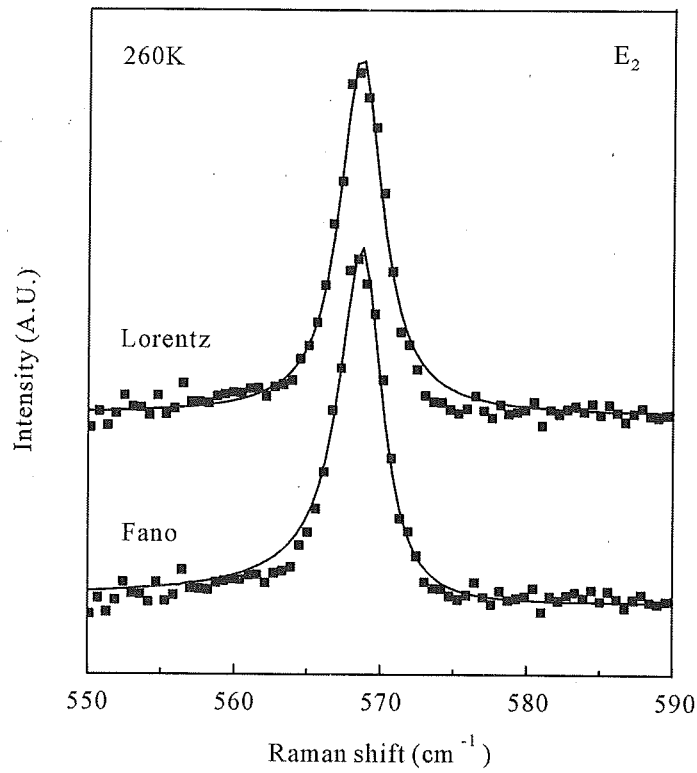


图 5-11: 260K 时 GaN:Mg 中 E_2^H 声子的 Lorentzian 和 Fano 线形拟合结果。矩形点代表实验数据，实线为拟合结果。

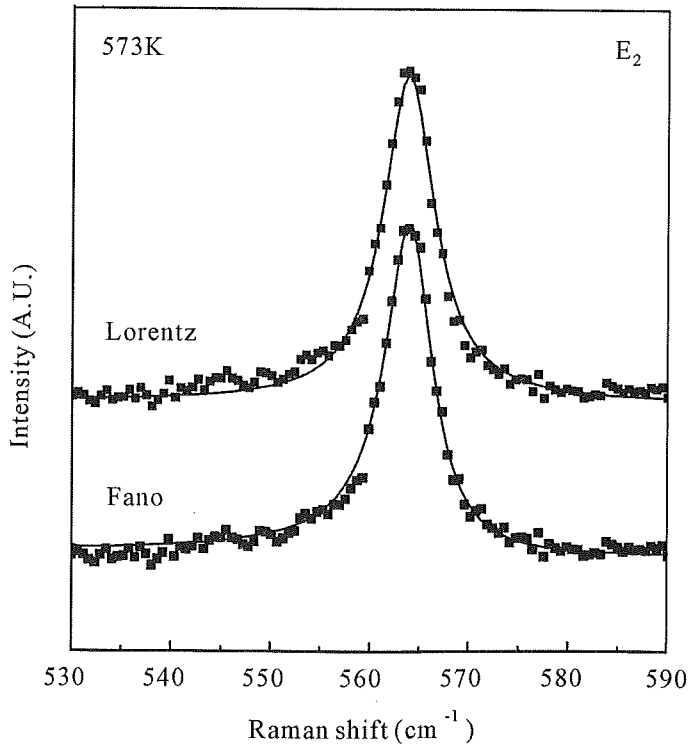


图 5-12: 573K 时 GaN:Mg 中 E_2^H 声子的 Lorentzian 和 Fano 线形拟合结果。矩形点代表实验数据，实线为拟合结果。

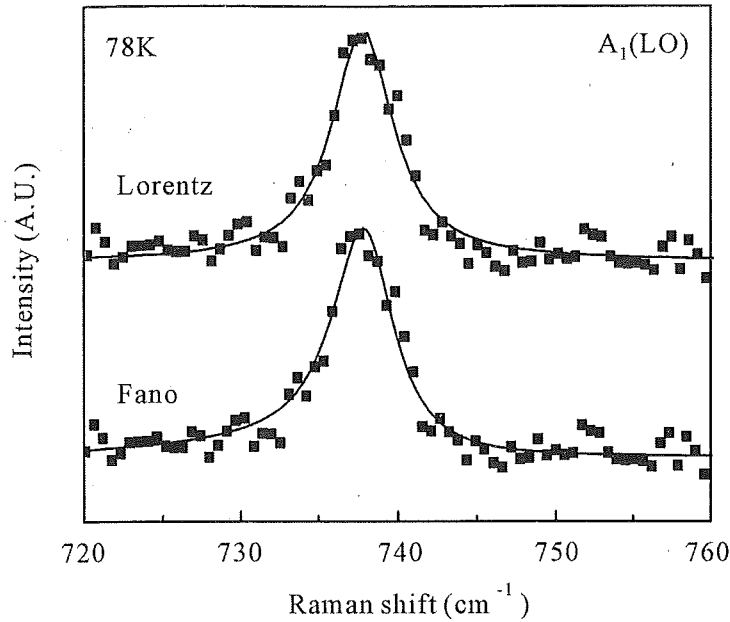


图 5-13: 78K 时 GaN:Mg 中 A₁(LO)声子的 Lorentzian 和 Fano 线形拟合结果。矩形点代表实验数据，实线为拟合结果。

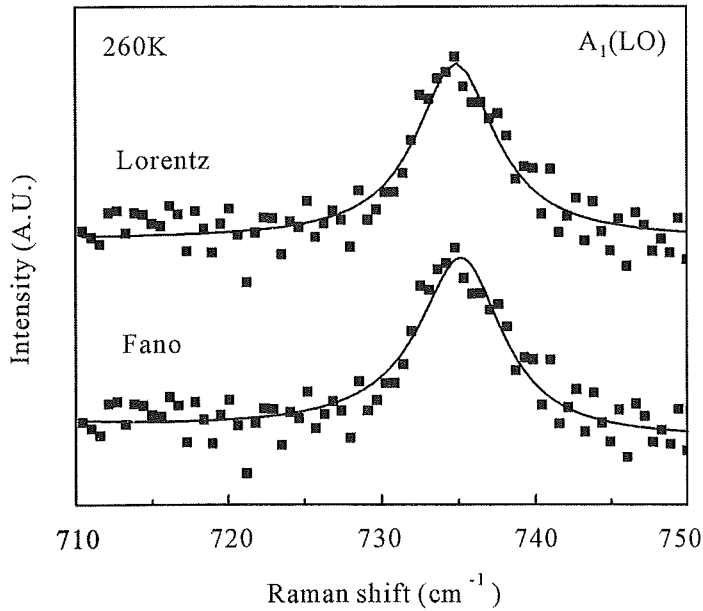


图 5-14: 260K 时 GaN:Mg 中 A₁(LO)声子的 Lorentzian 和 Fano 线形拟合结果。矩形点代表实验数据，实线为拟合结果。

图 5-13 和图 5-14 是 78K 和 260K 时 GaN:Mg 的 A₁(LO)声子的谱线, A₁(LO)声子谱的不对称线形不明显, 谱线基本保持洛伦兹线形, 这说明 A₁(LO)声子与单电子跃迁的耦合较弱。根据对称性, A₁(LO)声子可以与 $\Gamma_9 \leftrightarrow \Gamma_9$ 或 $\Gamma_7 \leftrightarrow \Gamma_7$ 的空穴跃迁耦合, 即价带内或轻空穴带到自旋-轨道分裂带的空穴跃迁耦合。一般价带内空穴跃迁与声子耦合形成不对称线形的作用远比价带间空穴跃迁弱, 可以忽略^[129]。而且, 在空穴浓度较小时, 轻空穴带到自旋-轨道分裂带的跃迁也比较

弱, 因此空穴—声子耦合作用不明显。

5.5 P 型 GaN 的温度效应

在 4.1 节中我们已经介绍过, 拉曼散射的温度效应主要由声子间的非简谐相互作用引起, 因此研究拉曼散射峰的频率和线宽随温度的变化关系, 可以知道材料中声子和声子相互作用的规律, 同时通过实验和理论拟合得到的数据可以为 GaN 器件工作温度和光学性质的适时测量提供依据。目前对非掺杂 GaN 材料的拉曼散射随温度变化的规律已有少量报道^[99, 106, 86], 但对 P 型 GaN 的温度效应还未见报道, 在 P 型 GaN 中, 由于杂质的掺入, 声子的衰减与非掺杂 GaN 相比可能存在一些不同, 因而温度的依赖关系也不完全相同。我们对掺 Mg 的 P 型 GaN 的 E_2 和 $A_1(\text{LO})$ 模的频率和线宽, 在 78K 到 573K 范围内随温度的变化关系进行了研究, 研究结果可以帮助我们了解 Mg 杂质对声子衰减过程的影响, 以及材料中声子—声子和电子—声子相互作用的规律。同时, 也为 pn 结工作温度的适时测量提供更为准确的依据。

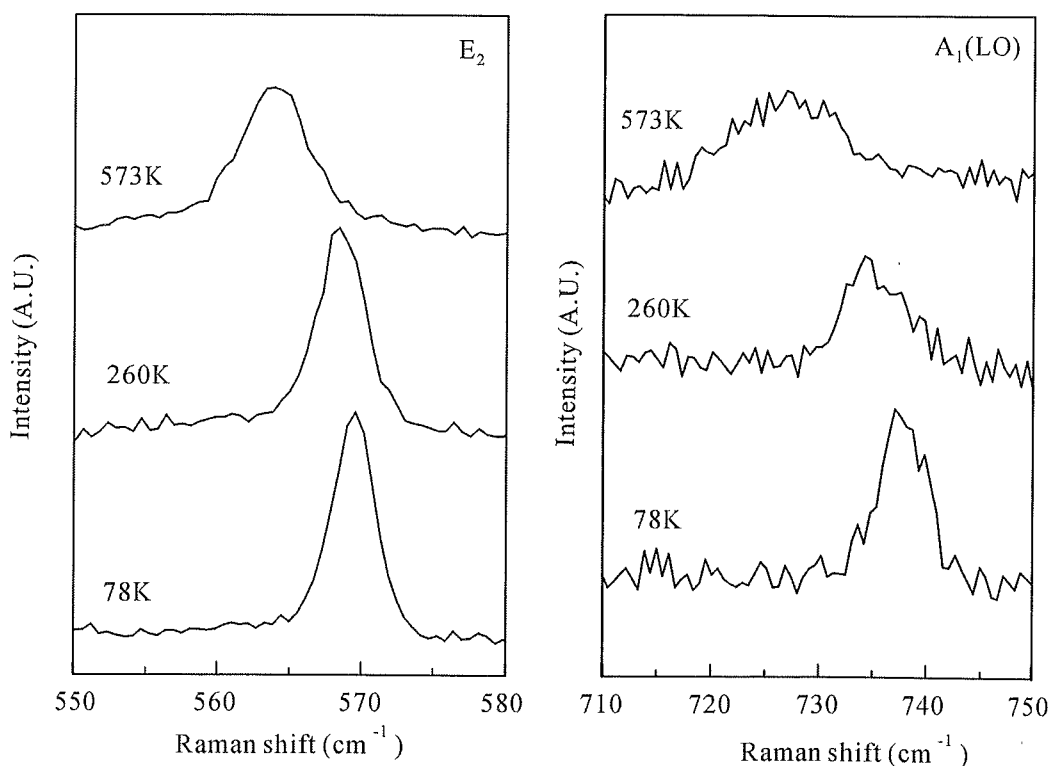


图 5-15: 78K、260K 和 573K 时掺 Mg 的 GaN 的 E_2^H 和 $A_1(\text{LO})$ 声子的谱线。

图 5-15 是 78K、260K 和 573K 时掺 Mg 的 GaN 的 E_2^H 和 $A_1(\text{LO})$ 声子的谱线。由图中可以清楚地看出, 随温度的升高, E_2^H 和 $A_1(\text{LO})$ 声子峰均向低频方向移动, 峰形逐渐展宽。由于 GaN 采用异质外延生长, 外延层和蓝宝石衬底之间存在晶格和热膨胀系数的失配, 在外延层中常出现双轴应力, 而掺 Mg 的 GaN 中

同时还存在流体静应力，它们都将对散射峰的频率产生影响。同时考虑非简谐作用和应力的影响，4-8 式表示的声子振动频率与温度的关系可以改写为

$$\omega(T) = \omega_0 + \Delta\omega_e(T) + \Delta\omega_d(T) + \Delta\omega_s(T) + \Delta\omega_p \quad (5-22)$$

式中 ω_0 为声子的简谐振动频率， $\Delta\omega_e(T)$ 表示热膨胀引起的频率改变，具体形式由 4-7 式给出。 $\Delta\omega_d(T)$ 表示声子-声子相互作用引起的频率改变，此处我们只考虑一个频率为 ω_0 的光学声子衰减成为两个频率为 $\omega_0/2$ 的声子的三阶非简谐过程和衰减成为三个频率为 $\omega_0/3$ 的声子的四阶非简谐过程， $\Delta\omega_d(T)$ 可以写为

$$\begin{aligned} \Delta\omega_d(T) &= \Delta\omega_{d3}(T) + \Delta\omega_{d4}(T) \\ &= A[1 + 2n(T, \frac{\omega_0}{2})] + B[1 + 3n(T, \frac{\omega_0}{3}) + 3n^2(T, \frac{\omega_0}{3})] \end{aligned} \quad (5-23)$$

$\Delta\omega_s(T)$ 表示双轴应力引起的频率改变。为了简单估算 $\Delta\omega_s(T)$ ，我们假设由晶格失配引起的应变，已经在高温生长中由于界面处位错的形成而完全松弛。但在后期降温过程中，外延层和衬底的热膨胀系数不同，将产生与温度相关的双轴应变^[99]

$$\varepsilon(T) = \frac{L_s(T) - L_L(T)}{L_L(T)} = (1 + \varepsilon_g) \frac{1 + \int_{T_g}^T \alpha_{a,s}(\tilde{T}) d\tilde{T}}{1 + \int_{T_g}^T \alpha_{a,L}(\tilde{T}) d\tilde{T}} - 1 \quad (5-24)$$

式中 $\alpha_{a,s}$ 和 $\alpha_{a,L}$ 分别表示衬底和外延层的垂直光轴 c 方向的热膨胀系数， ε_g 是在生长温度 T_g 时的残余应变，在下面拟合过程中将其取为零。双轴应变引起的频率改变表示为

$$\Delta\omega_s(T) = 2(a - b \frac{C_{13}}{C_{33}}) \varepsilon_{xx}(T) \quad (5-25)$$

其中 a 、 b 是声子形变势， C_{13} 和 C_{33} 为弹性常数。 $\Delta\omega_p$ 表示流体静应力引起的频率移动，我们将其看作与温度无关，具体表达形式由 5-8 式给出。

下面我们利用 5-22 式对实验得到的不同温度下 E_2^H 和 $A_1(\text{LO})$ 声子的频率进行拟合，拟合中所用到的参数列于表 5-3 中。在 4-7 式和 5-24 式中涉及到外延层和衬底的热膨胀系数随温度变化的关系，然而这些关系目前都不知道，我们根据文献报道的不同温度下热膨胀系数的数据^[133, 134]，利用多项式拟合给出其关系

$$\alpha = d_0 + d_1 T + d_2 T^2 \quad (5-26)$$

参数 d_0 、 d_1 、 d_2 列入表 5-3 中。图 5-16、图 5-17 和图 5-18 中分别给出了文献报道的不同温度下 GaN 和蓝宝石衬底的热膨胀系数和利用多项式 5-26 拟合的结果。

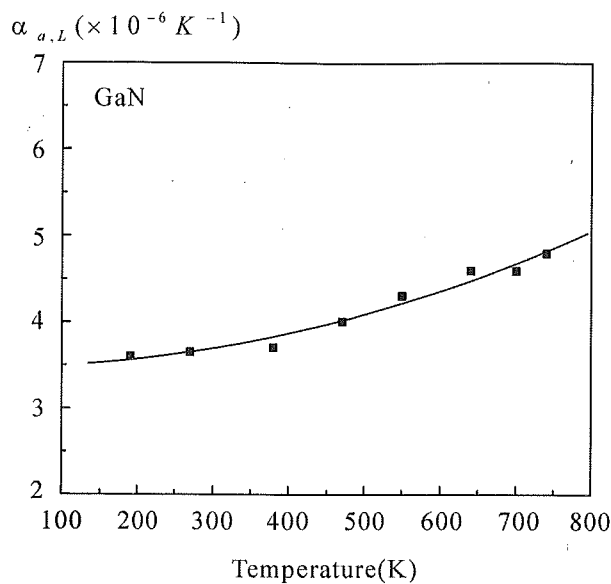


图 5-16: GaN 垂直光轴 c 方向的热膨胀系数。矩形点代表实验所得的数据，实线为利用 5-26 式拟合的结果。

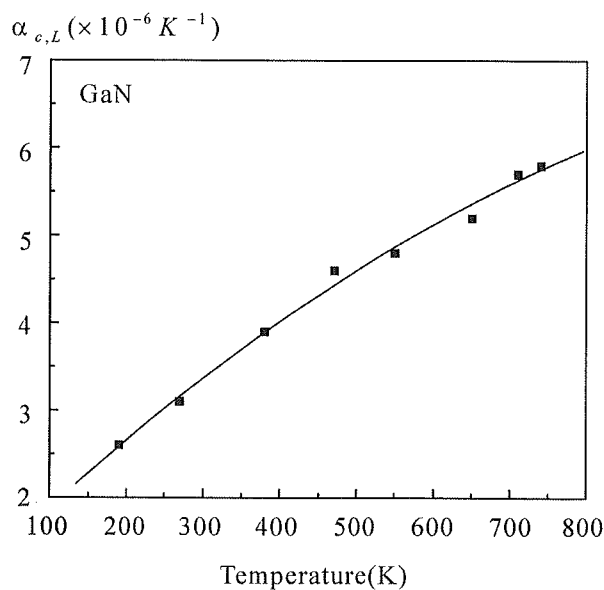


图 5-17: GaN 平行光轴 c 方向的热膨胀系数。矩形点代表实验数据，实线为拟合结果。

表 5-3: 拟合中用到的 GaN 和蓝宝石的相关参数[99]

	γ	$a(\text{cm}^{-1})$	$b(\text{cm}^{-1})$	$C_{13}(\text{Gpa})$	$C_{33}(\text{Gpa})$	α_a	α_c
GaN E ₂	1.47	-830	-860	106	398	$d_0=3.5\times10^{-6}$	$d_0=1.1\times10^{-6}$
						$d_1=-4.2\times10^{-11}$	$d_1=8.6\times10^{-9}$
						$d_2=2.5\times10^{-12}$	$d_2=-3.1\times10^{-12}$
A ₁ (LO)	1.53	-660	-1140				
蓝宝石						$d_0=2.6\times10^{-6}$	
						$d_1=3.8\times10^{-9}$	
						$d_2=6.6\times10^{-12}$	

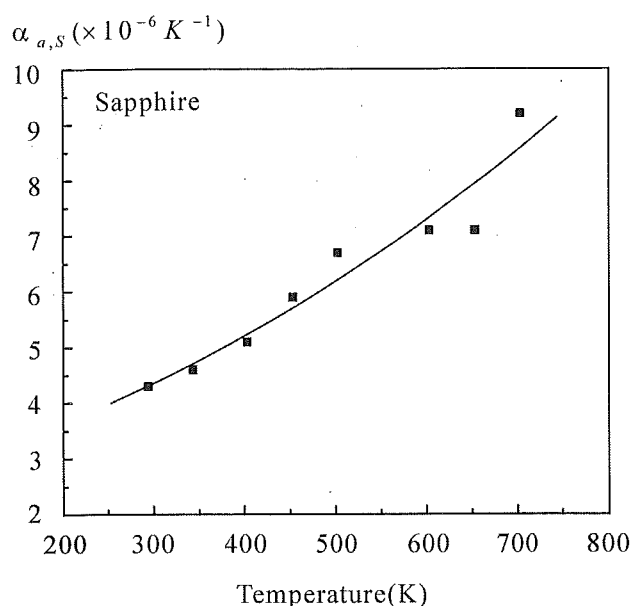


图 5-18: 蓝宝石垂直光轴方向的热膨胀系数。矩形点代表实验数据，实线为拟合结果。

图 5-19 和图 5-20 所示是掺 Mg 的 GaN 中 E_2^H 和 $A_1(\text{LO})$ 声子的频率随温度的变化关系，其中矩形点代表实验数据，实线为利用 5-22 式拟合的结果，实验所得声子频率是通过洛仑兹函数对散射峰拟合后给出的中心频率。图的上部分别画出了各种影响因素对频移的贡献，在两个图中都可以看出，应力引起的频率随温度的变化很小，声子频率随温度的变化主要取决于非简谐相互作用，即声子—声子相互作用项 $\Delta\omega_{d3}(T) + \Delta\omega_{d4}(T)$ 和晶格的热膨胀 $\Delta\omega_e(T)$ ，其中晶格热膨胀引起的声子频率随温度的变化最大。对 $A_1(\text{LO})$ 声子，声子—声子相互作用和热膨胀都使声子频率随温度升高而减小，且四阶非简谐过程 ($\Delta\omega_{d4}$) 引起的频率减小比三阶非简谐过程 ($\Delta\omega_{d3}$) 大。与 $A_1(\text{LO})$ 声子相比， E_2^H 声子频率随温度升高而减小的速度明显小于 $A_1(\text{LO})$ 声子。而且，在 E_2^H 声子的图中发现，三阶声子非简谐作用使 E_2^H 频率随温度升高而增大，这个结果与文献[99,102]报道的对非掺杂 GaN 的拟合结果不同。据文献[135]报道，GaP 的 TO 声子也观察到三阶非简谐作用使声子频率随温度升高而增大的现象，且 TO 声子的谱线存在不对称峰形，这与我们观察的 E_2^H 声子的特点相似。

表 5-4 中给出了拟合过程中所得到的可调参数 ω_0 和 A、B 的值，为了便于比较，表中还列出了文献报道的非掺杂 GaN 的拟合参数。与目前报道过的非掺杂 GaN 的结果相比，掺 Mg 的 GaN 中 E_2^H 和 $A_1(\text{LO})$ 声子的 ω_0 都小于非掺杂的 GaN。关于这一点，在 5.4 节中已经讨论过，可以用电子—声子相互作用以及等离子—LO 声子耦合来解释。此外，如上所述，掺 Mg 的 GaN 中 E_2^H 声子对应的拟合参数 A 的取值为正，即三阶声子非简谐作用使 E_2^H 频率随温度升高而增大，而非掺杂 GaN 中对应 A 的取值都为负。

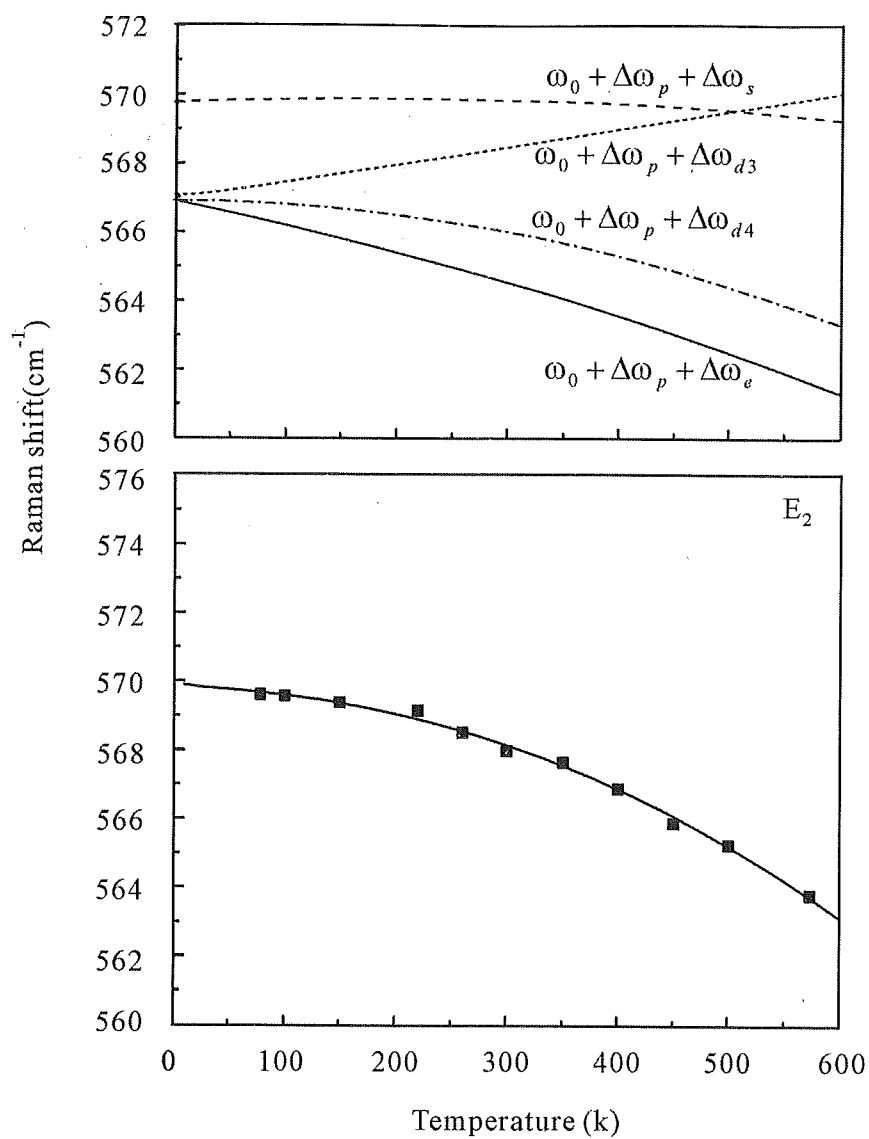


图 5-19: GaN:Mg 的 E_2^H 声子的频率与温度的关系。矩形点代表实验数据，实线为利用 5-22 式拟合的结果。图的上部是各种影响因素对频移的贡献。

表 5-4: 公式 5-22 和 4-9 中拟合参量的取值

Phonons	$\omega_0(\text{cm}^{-1})$	$A(\text{cm}^{-1})$	$B(\text{cm}^{-1})$	$\Gamma_0(\text{cm}^{-1})$	$C(\text{cm}^{-1})$	$D(\text{cm}^{-1})$	
$E_2(\text{GaN:Mg})$	565.9	0.168	-0.006	2.56	0.129	0.0015	
$E_2(\text{GaN})$	567	-0.05	-0.1	2.3	0.01	0.2	Ref. [99]
	569.7	-0.09	-0.06	1.6	0.42	0.21	Ref. [102]
	573.5	-0.31	-0.69	1.9	0.13	0.24	Ref. [86]
$A_1(\text{LO})(\text{GaN:Mg})$	736.8	-0.047	-0.011	3.41	0.506	0.004	
$A_1(\text{LO})(\text{GaN})$	740.3	-4.7	-0.01	2.3	1.3	0.6	Ref. [99]
	740	-3	-0.18		3.6	0.2	Ref. [102]
	743.5	-4.53	-0.04	2.4	3.12	1.06	Ref. [86]

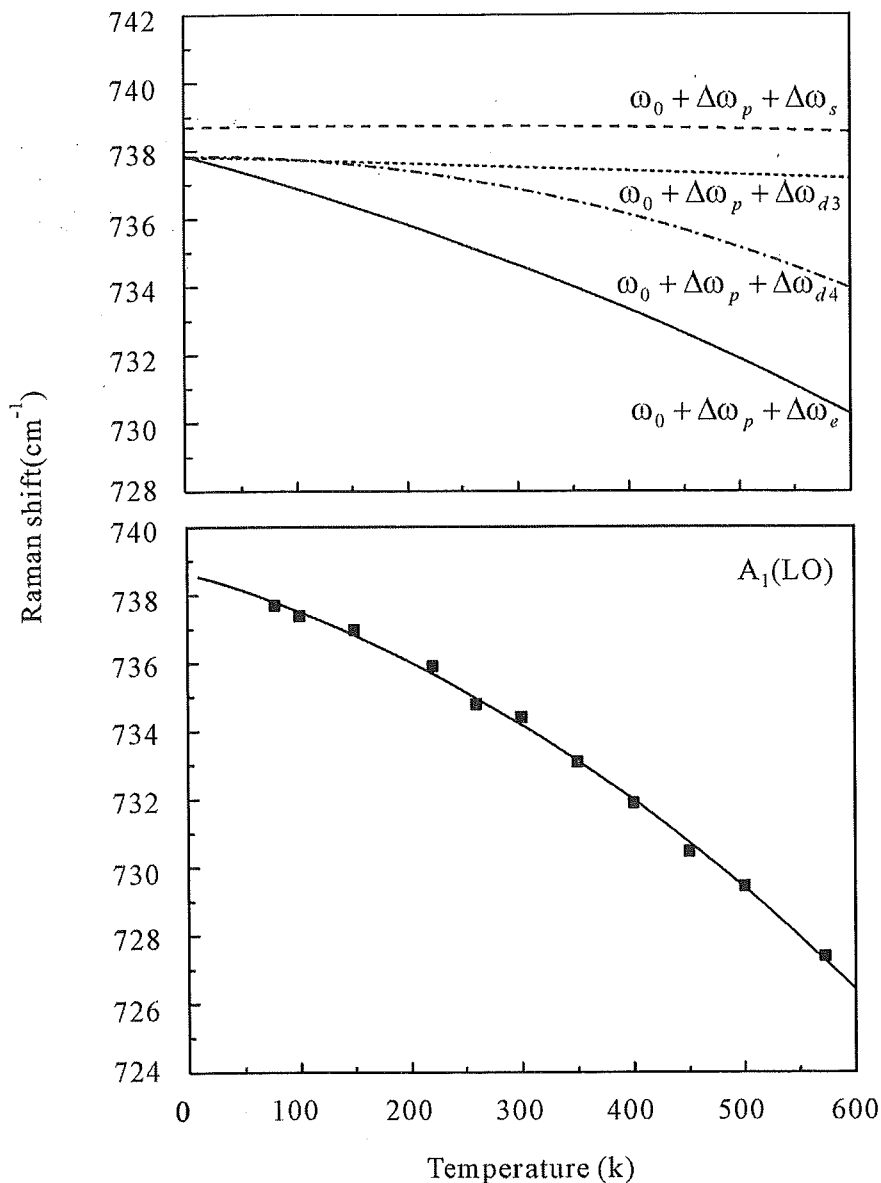


图 5-20: GaN:Mg 的 $A_1(LO)$ 声子的频率与温度的关系。矩形点代表实验数据，实线为利用 5-22 式拟合的结果。图的上部是各种影响因素对频移的贡献。

图 5-21 给出了不同温度下 E_2^H 和 $A_1(LO)$ 声子散射峰的半高宽，各散射峰的半高宽通过洛仑兹函数对散射峰拟合后给出。声子半高宽随温度的变化取决于声子间的非简谐相互作用，如果只考虑三阶和四阶非简谐过程，声子峰半高宽与温度的关系可以用 4-9 式来表达

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

我们以 Γ_0 、 C 和 D 为可调拟合参量，利用 4-9 式对实验数据进行了拟合，拟合结果如图 5-21 中实线所示， Γ_0 、 C 、 D 的取值列入表 5-4 中。

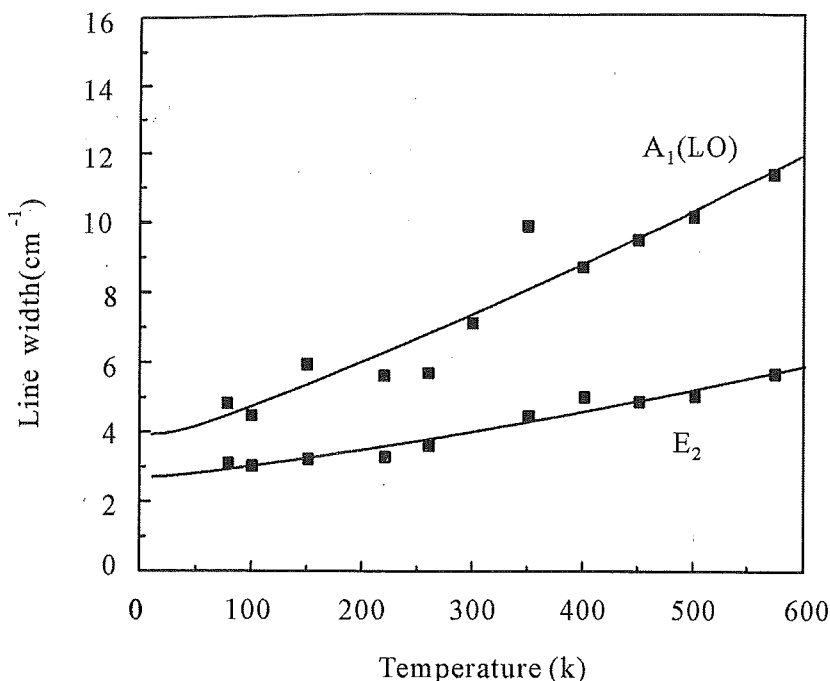


图 5-21: GaN:Mg 中 E_2^H 和 $A_1(\text{LO})$ 声子的线宽与温度的关系。矩形点代表实验数据, 实线为利用 4-9 式拟合的结果。

公式 4-9 中的 Γ_0 表示与温度无关的线形展宽, 它主要是由材料中存在的杂质和缺陷的散射引起的。比较表 5-4 中的数据可知, 掺 Mg 的 GaN 中 Γ_0 的值均大于非掺杂的 GaN, 说明掺 Mg 后使杂质和缺陷的散射增强了。此外, 如 5.4 节所述, 在 P 型材料中还存在电子-声子相互作用, 电子和声子耦合的结果也会使声子线形非均匀展宽, 电子-声子耦合对温度的依赖关系不如声子非简谐相互作用对温度的依赖关系那么强, 这种展宽是和温度弱相关的^[136]。

在表 5-4 中还可以看出, GaN:Mg 的耦合参量 D 的取值远小于未掺杂的 GaN 材料, 这说明通过声子间的四阶非简谐相互作用使声子线宽随温度升高而展宽的贡献减小了。我们认为, P 型材料与非掺杂材料中这种声子衰减规律的不同, 也与电子和声子的相互作用有关。在一些重掺杂的 P 型材料中, 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, 还需要考虑电子-声子散射使声子衰减的过程。由于电子-声子相互作用使声子的衰减可以表示为^[137]

$$\Gamma = \sum_i \kappa_i \frac{\omega^2 \tau_i}{1 + \omega \tau_i} = \sum_i \kappa_i \frac{\omega^2}{\tau_i^{-1} + \omega} \quad (5-27)$$

式中 κ_i 为电子-声子相互作用常数, τ_i 为电子的弛豫时间。半导体中载流子在运动过程中会不断遭到散射, 主要的散射机制包括电离杂质散射、声学波散射和光学波散射。对电离杂质散射来说, 施主或受主杂质电离后就是一个带正电或带负电的离子, 它们要在周围形成一个库仑势场。当载流子运动到电离杂质附近时, 受库仑场作用, 运动方向会发生变化。电离杂质浓度 N_i 越大, 散射几率越大, 而温度越高, 载流子热运动的平均速度越大, 可以较快地掠过杂质离子, 偏转较小, 所以不易被散射。在电离杂质散射下, 电子弛豫时间与温度的关系可以表示为

$$\tau_1 \propto N_i^{-1} T^{3/2} \quad (5-28)$$

又根据载流子迁移率与弛豫时间的关系

$$\mu = \frac{q\tau}{m^*} \quad (5-29)$$

载流子迁移率与温度的关系也可以表示为

$$\mu \propto N_i^{-1} T^{3/2} \quad (5-30)$$

对于电子被格波的散射可以看作电子与声子的碰撞,电子被声学波的散射是一种弹性散射,相应的弛豫时间和迁移率与温度的关系为

$$\tau_2 \propto \mu \propto T^{-3/2} \quad (5-31)$$

电子被光学波的散射是非弹性散射,散射几率与平均声子数有关,当温度较低时,平均声子数降低,散射几率减小。随温度升高,平均声子数增多,散射几率迅速增大,弛豫时间和迁移率与温度的关系可以表示为

$$\tau_3 \propto \mu \propto [\exp(\frac{h\nu}{kT}) - 1] \quad (5-32)$$

一般来说,这几种散射机制是同时存在的,因此要决定载流子弛豫时间和迁移率与温度的关系,就要找出起主要作用的散射机制。

目前关于 GaN 中空穴弛豫时间和迁移率与温度关系的报道较少,图 1-9 中给出了空穴浓度为 $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 的 P 型 GaN 样品中,空穴迁移率与温度的关系^[51]。在杂质浓度较低的情况下,电离杂质散射的贡献较小,此时晶格散射起主要作用,因此空穴迁移率和弛豫时间随温度升高而迅速减小。当杂质浓度增加,迁移率随温度的下降会减慢。在杂质浓度很高时,低温范围内电离杂质的散射比较显著,因此迁移率会随温度升高反而增大,在高温范围内电离杂质散射减弱,晶格散射又起主要作用,所以迁移率又随温度升高而减小。图 1-7 中是不同电子浓度的 n 型 GaN 的电子迁移率与温度的关系^[48],可以看出,在 200K 以下的低温区域内,迁移率随温度升高而增大,而在高温区域内,迁移率又随温度升高而减小。

根据 5-27 式我们可以推知,P 型 GaN 在较高温度时,由于空穴弛豫时间 τ_1 随温度升高而减小,因此声子的线宽也会随温度升高而减小,空穴—声子相互作用引起的声子线宽与温度的关系与声子间非简谐相互作用引起的声子线宽对温度的依赖关系刚好相反,两者相互竞争的结果,使 P 型 GaN 中声子线宽随温度升高而展宽的效应减弱,因而耦合参量 D 的取值小于未掺杂的 GaN。文献[138,139]曾报道在 V_3Si 和 Re , Ru , Os 中观察到声子线宽随温度升高而减小的现象,说明其中电子—声子相互作用的效应大于非简谐相互作用。

5.6 本章小结

本章对掺 Mg 的 P 型 GaN,在 78K 到 573K 变温情况下的拉曼散射谱做了深入的研究,对其中观察到的一些局域散射模的产生机理做了解释,将掺 Mg 的 P 型 GaN 中声子峰的频率和峰形,以及频率线宽随温度的变化关系与非掺杂的 GaN 进行了比较,并分析了其中的原因。通过本章的分析,我们得到以下结论:

第一, 在 GaN:Mg 的低温散射谱中 245.3 cm^{-1} 处观察到一个散射峰, 此峰与非特意掺杂的 GaN 中 247 cm^{-1} 处峰的位置基本一致。对掺 Mg 的 GaN 样品的变温拉曼实验发现此峰的散射强度随温度升高先增大再减小, 在 500K 以上消失, 我们认为它是缺陷产生的局域化振动模。样品重新降温到 78K 观察此峰不再出现, 但谱中可以观察到位于 275 cm^{-1} 和 360 cm^{-1} 的两个峰, 它们是 Mg 诱导的局域振动模。对非特意掺杂的 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 GaN 样品中此峰的产生机制与掺 Mg 的样品中不同。

第二, 与非特意掺杂的 GaN 中主晶格声子的频率相比, 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 模的线宽与非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。对于两个样品中 E_2 模频率和线宽的不同, 是由于 P 型 GaN 中非匹配位错及电子-声子相互作用引起的。空穴在价带间的跃迁会形成连续的单电子激发谱, 它与声子峰耦合的结果将使声子峰向低频方向移动, 且出现不对称的 Fano 线形。而 $A_1(\text{LO})$ 模的不同, 是非特意掺杂 GaN 中等离子-LO 声子耦合引起的, 非特意掺杂的 GaN 中一般存在残余施主, 在等离子衰减较大时, 耦合的结果只引起 LO 声子的蓝移和不对称展宽。P 型 GaN 中空穴等离子衰减较大, 等离子-LO 声子耦合现象不明显。

第三, 对掺 Mg 的 P 型 GaN 中 E_2 和 $A_1(\text{LO})$ 模的频率线宽随温度的变化关系进行了拟合, 并将拟合结果与非掺杂的 GaN 进行了比较, 发现掺 Mg 的 GaN 中 E_2^H 和 $A_1(\text{LO})$ 声子的简谐振动频率 ω_0 都小于非掺杂的 GaN, 关于这一点, 可以用电子-声子相互作用以及等离子-LO 声子耦合来解释。此外, 掺 Mg 的 GaN 中 E_2^H 声子对应的拟合参数 A 的取值为正, 即三阶声子非简谐作用使 E_2^H 频率随温度升高而增大, 而非掺杂 GaN 中非简谐作用都使声子频率随温度升高而减小。

对声子线宽的拟合结果发现 GaN:Mg 中与温度无关的线形展宽 Γ_0 增大, 它主要是由于掺 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。由于在较高温度时空穴弛豫时间随温度升高而减小, 因此声子的线宽也会随温度升高而减小, 空穴-声子相互作用引起的声子线宽与温度的关系与声子间非简谐相互作用引起的声子线宽对温度的依赖关系刚好相反, 因而使 P 型 GaN 中声子线宽随温度升高而展宽的效应减弱。

第六章 三元合金 InGa_xN 的拉曼散射6.1 合金的拉曼散射及 InGa_xN 的研究现状

固溶体是一种重要的合金相,是各组元之间的比例关系可以改变的固体相。设 $A_xB_{1-x}C$ 是由 AC 和 BC 两个纯晶体混合而成, x 从 0 到 1 的整个范围都能实现混合。固溶体的晶格结构与两个纯晶体的相同,而晶格常数几乎随浓度 x 线性地变化,可以用 Vegard 定律来表示固溶体的晶格常数与组分的关系

$$a_{\text{固溶体}} = x_1a_1 + x_2a_2 \quad (6-1)$$

式中 a_1 、 a_2 为两纯晶体的晶格常数, x_1 、 x_2 为其浓度。

拉曼光谱可以用来研究合金系统中的晶格、电子等多方面的性质,如组分、均匀性、残余应力、电子能带结构和载流子浓度等。在合金的声子振动光谱中,存在两种很不相同的行为。设 AC 和 BC 两个纯晶体的光学模的频率分别为 ω_A 和 ω_B , 有一类合金,它与纯晶体一样,只存在单一的一套光学模,这些光学模的频率会随浓度 x 的变化线性地从 ω_A 变化到 ω_B , 我们把这种行为称为单模行为。单模行为可以用有效晶体模型来描写,在这个模型中,混合离子的质量、力常数和有效电荷都按合金组分进行权重平均处理。另一类合金则同时存在两套独立的光学模,其频率分别接近于两个纯晶体的 ω_A 和 ω_B , 这种行为称为双模行为。

因为三元合金 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 在室温下具有 1.95~3.39eV 的直接带隙,它非常适合作为蓝光区 LED 和 LD 的有源区,所以生长高质量的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 合金是制造氮化物发光器件的关键技术,近年来对三元合金 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的基本性质及发光机理的研究引起了很大的关注^[140]。由于 GaN 和 InN 的原子间距差别较大,使 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 材料具有较大的固溶隙和应变,在 In 组分较大时会产生较为严重的相分离现象^[141]。通常认为,相分离在 $x \geq 0.3$ 时就会发生^[28],但也有研究发现在 In 组分较低的样品中也会出现相分离现象^[142, 143]。据文献[144]报道减小薄膜厚度可以抑制相分离,最近又有报道指出材料中应变的存在对相分离有抑制作用^[145]。由于生长方面的困难,现在对三元合金 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的晶格振动特性的研究只有少量报道,而且只限于有限的组分范围。目前已有的对立方相 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 散射谱的报道,其组分范围在 $x = 0 \sim 0.31$ ^[146], 而六方相 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 已报道的组分范围在 $x = 0 \sim 0.5$ ^[141]和 $x = 0 \sim 0.07$ ^[147], 高分组 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的拉曼散射未见报道。文献[148]通过理论计算指出立方相 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的 LO、TO 模,以及六方相 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的 E_2 、 A_1 (TO)、 A_1 (LO)、 E_1 (LO) 模都具有单模行为。立方相 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的拉曼实验结果显示^[146], 随 In 组分的增大, LO 和 TO 的频率都减小,从 GaN 的声子频率趋向于 InN 的频率,这与理论计算结果一致。在六方相 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的拉曼实验研究中,基本认为 A_1 (LO) 模具有单模行为,但对 E_2 模存在争议,文献[147]报道在 $x = 0 \sim 0.07$ 组分内 E_2 模具有单模行为,但文献[141]的研究发现, E_2 模频率线性外推到 $x=1$ 时,与 InN 的 E_2 模频率差别较大,并认为 E_2 模具有双模行为,这与文献[148]的理论计算结果矛盾。对于 E_1 (TO) 模红外实验显示其具有单模行为,但至今还没有拉曼实验的相关报道^[149]。此外,关于 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 合金中电子

拉曼散射的报道非常少,对 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 中 LO 声子-等离子耦合模的研究报道是目前所期待的,因为材料中的载流子浓度和迁移率对氮化物器件的开发很重要^[28]。总之, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的拉曼散射研究只处于起步阶段,很多性质还不清楚,对 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 材料中相分离现象和振动模式的深入研究,将会对进一步了解 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的光学性质及发光机理起到重要的作用,为氮化物器件的开发提供有益的指导。

我们的工作^[150]主要利用显微拉曼散射和 X 射线衍射 (XRD) 对六方相 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜样品进行了研究,在 XRD 谱中观察到 In 组分不均匀的现象并对样品中存在的宏观和微观应力作了分析。在拉曼光谱中观察到 LO 声子-等离子耦合模 (LPP^+), 根据 LPP^+ 模的位置,对 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 中的载流子浓度进行了计算。同时对光谱中出现的 A_1 (LO)、 E_2 和 A_1 (TO) 声子模的位置进行了分析讨论。此外,还观察了 78K 温度下 Raman 光谱的变化。

6.2 InGaN 的 X 射线衍射谱

X 射线衍射是研究材料结构和性质的重要手段,它可以用来测量材料的晶格常数、合金组分、应力、缺陷等性质。我们应用 X 射线衍射对六方相 InGaN 薄膜中的组分分布和应力分布情况进行了分析。晶体中的内应力可分为三类:当内应力均匀地分布在较大的区域或整个晶体中时,称为宏观应力。当内应力只是均匀分布在每一个晶粒范围内,称为微观应力或第二类应力。当内应力在一个晶粒的内部分布也是不均匀的,即内应力只存在于晶界、位错等微观区域时,称为第三类应力,它与晶格畸变和位错相联系。宏观应力会引起衍射线的移动,张应力时与应力平行的衍射面面间距减小,衍射线向大角度方向移动。压应力时衍射面面间距加大,衍射线向小角度方向移动。对于微观应力,各晶粒的应力状况不同,有的受张应力,有的受压应力,在所有被入射 X 射线照射到的晶粒共同作用下,衍射角不发生变化,但衍射线将变宽。第三类应力将使衍射线变宽,最大强度减小,因为各个晶粒间以及同一个内面间距都不相等,衍射线将发生漫射。

实验所用的六方相 InGaN 薄膜样品利用 MOCVD 法在蓝宝石衬底 (0001) 面上生长,衬底和 InGaN 外延膜之间存在一层 GaN。InGaN/GaN 层总厚度约 $3\mu\text{m}$ 。InGaN 层厚度大约 $1\mu\text{m}$ 左右。XRD 的测量采用 Philip 公司的四晶高分辨 X 射线衍射仪 (X Pert MRD), 其发散角为 $5\sim 15^\circ$, 入射 X 射线波长 $\lambda = 0.15406\text{nm}$, $\Delta\lambda/\lambda = 2\sim 5\times 10^{-5}$, 光斑大小约 10mm 。

图 6-1 是 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜 XRD 2θ - ω 扫描的结果,给出了样品 (0004) 面的衍射峰。图中可观察到四个衍射峰,通过曲线拟合得到四个峰的位置分别为 72.8818° 、 72.6110° 、 71.8460° 、 71.2653° 。其中 72.8818° 的峰为 GaN (0004) 衍射峰,其余三个为 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的衍射信号。已知六方结构晶格常数的计算公式^[151]

$$c = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \sqrt{\frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3(a/c)^2} + l^2} \quad (6-2)$$

其中 λ 为 X 射线波长, θ 为布拉格衍射角, (hkl) 为晶面指数。根据 (6-2) 式计算可得 GaN 晶格常数 $c = 5.1873 \pm 0.0002\text{\AA}$, 该值大于无应变时的晶格常数 ($c = 5.1850 \pm 0.0002\text{\AA}$)^[152], 说明样品中存在压应变 (在双轴压应变下, 晶格常数 a 变小, 而 c 变大), 相应的应变张量为

$$\varepsilon_{zz} = \frac{c - c_0}{c_0} = 0.0004 \quad (6-3)$$

再根据 $\varepsilon_{zz} = -(2C_{13}/C_{33}) \cdot \varepsilon_{xx}$ 及面内双轴应力与应变的关系

$$\sigma_{xx} = [(C_{11} + C_{12}) - 2 \frac{C_{13}^2}{C_{33}}] \varepsilon_{xx} \quad (6-4)$$

可得 $\varepsilon_{xx} = -0.00075$, 双轴压应力 $\sigma_{xx} = 0.36 \text{ GPa}$ 。其中取弹性常数 $C_{11} = 390 \text{ GPa}$, $C_{12} = 145 \text{ GPa}$, $C_{13} = 106 \text{ GPa}$, $C_{33} = 398 \text{ GPa}$ [153]。双轴压应力的存在主要是由于衬底与 GaN 之间晶格失配及热膨胀系数不同引起的。

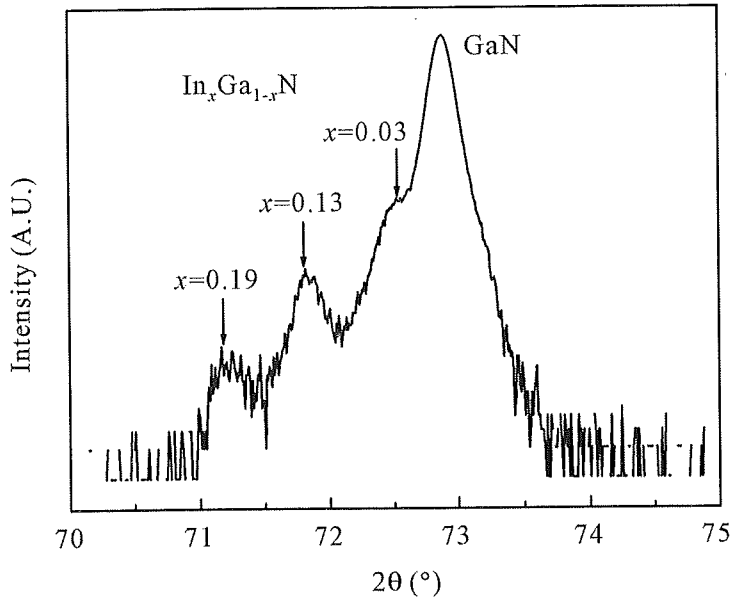


图 6-1: $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜 2θ - ω 扫描的 (0004) 衍射峰

目前很多研究报道表明 Vegard 定律适用于 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 合金, 由此估算 In 的组分误差小于 0.4% [154]。根据 Vegard 定律可计算得到 72.6110° 、 71.8460° 、 71.2653° 三个衍射峰所对应的合金组分 x 分别为 0.03、0.13、0.19。可见在低 In 组分的样品中仍存在相分离现象。 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 材料较大的固溶隙是导致组分不均匀的主要原因。此外较大的薄膜厚度也容易引起组分不均匀。文献[144]曾报道当薄膜厚度大于 $0.3 \mu\text{m}$, In 组分 x 超过 0.3 就会出现相分离现象, 而同样的 In 组分, 在薄膜厚度较小时 (小于 $600 \text{ \AA}$), 不会出现相分离。

X 射线衍射不仅可以测量样品中的宏观残余应力, 还可以分析样品的微观应力。在 ω - 2θ 扫描中回摆曲线的半峰宽 (FWHM) 可以表示为 [155]

$$\delta\theta = \frac{\lambda}{2D \cos \theta} + \varepsilon_m \tan \theta \quad (6-5)$$

其中 θ 为布拉格衍射角, D 为晶粒尺寸, ε_m 为薄膜中的微观非均匀应变。谱线的展宽决定于晶粒尺寸和微观应变。测量得到 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (0002) 回摆曲线的半峰宽较小 (FWHM = 0.086°), 表明样品中的微观应变较小。

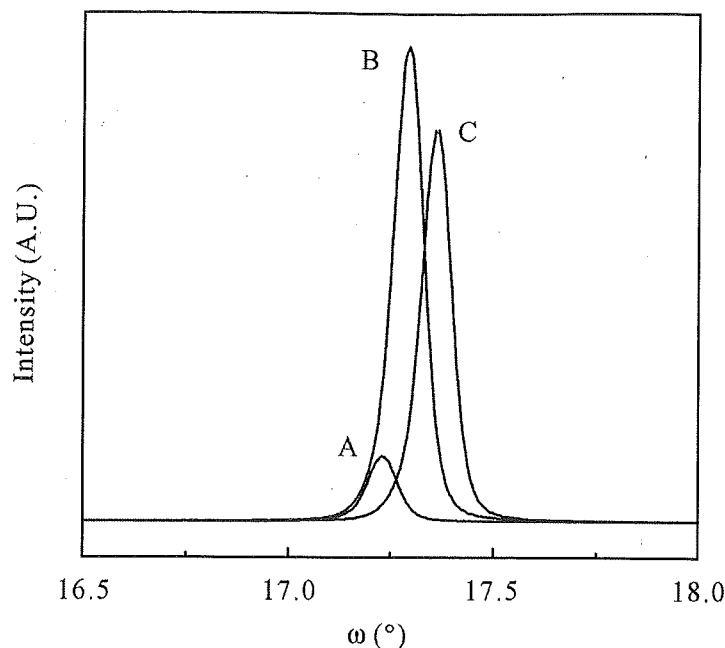


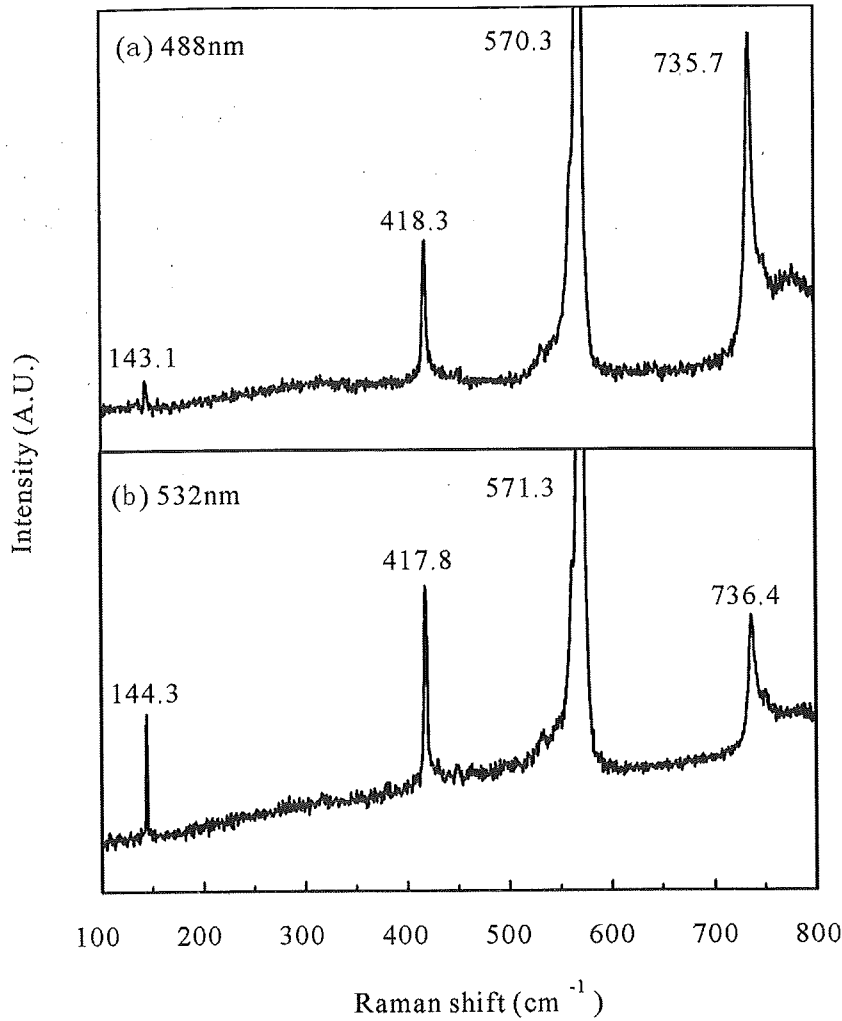
图 6-2: $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜 (0002) 衍射峰的 ω -2 θ 回摆曲线

图 6-2 所示是在样品不同的三个点 A、B、C 上测量得到的 (0002) 回摆曲线。三个曲线的半峰宽基本相同 (分别为 0.086° 、 0.086° 、 0.087°)，说明样品上三点的结晶质量均匀。三个峰的位置分别为 17.23° 、 17.29° 和 17.36° 。由于晶体中宏观应力及组分对衍射峰位置有影响，所以三点的衍射峰位置不同可能是由于宏观应力和 In 组分不均匀引起的。另外，在图中可以看到 A 点衍射峰的强度明显小于 B 点和 C 点，表明 A 点处可能存在位错缺陷。当晶体中有微小应力或点阵常数差时，回摆曲线的 θ 变化一个小角度，强度会变化很大。位错线周围存在晶体点阵的微观畸变，从而使衍射峰强度减小。

6.3 InGaN 的拉曼散射谱

拉曼光谱测量采用 Jobin-Yvon T64000 显微 Raman 光谱仪，背散射配置。室温下所用显微物镜放大倍率为 100 倍，低温下为 50 倍。激发光分别为 Ar^+ 激光器 488nm 和 532nm 的谱线，两谱线到达样品的功率分别为 1.17mw 和 1.51mw。532nm 和 488nm 谱线激发下光谱分辨率为 $0.5\sim 0.6\text{ cm}^{-1}$ 左右。

图 6-3 是在 $Z(X-\bar{Z})$ 背散射配置下分别用 488nm 和 532nm 光激发得到的 InGaN 薄膜的散射谱，在图 6-3 (a) 中观察到最大峰值位于 143.1 cm^{-1} 、 570.3 cm^{-1} 和 735.7 cm^{-1} 的三个峰，此外图中还可以观察到位于 418 cm^{-1} 附近的蓝宝石衬底的峰。其中 143.1 cm^{-1} 和 570.3 cm^{-1} 的峰是由 InGaN 外延膜与蓝宝石衬底之间的 GaN 层所产生的低频支和高频支的 E_2 声子模。与 GaN 体材料的 E_2 (高频) 模 (568 cm^{-1})^[54] 相比，我们得到的峰向高频方向移动了 2.3 cm^{-1} ，说明样品中存在压应力。根据 E_2 声子模频移与面内双轴应力的经验公式 $\Delta\omega = 6.2\sigma_{xx}$ ^[91] 计算，样品中双轴压应力 $\sigma_{xx} = 0.37\text{ GPa}$ ，与 XRD 法测量得到的结果基本一致。

图 6-3: $Z(X-)\bar{Z}$ 背散射配置下 InGaN 薄膜的 Raman 谱

目前理论计算和实验研究都表明 InGaN 的 A_1 (LO) 模具有单模行为, 随着 In 组分 x 的增大, A_1 (LO) 的频率减小。文献[156]给出了 A_1 (LO) 模频率随 In 组分 x 变化的关系

$$\omega_0(x) = (736 \pm 1) - (149 \pm 2)x \quad (6-6)$$

根据上式估算 $x = 0.03$ 时 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的 A_1 (LO) 的频率应在 731.5 cm^{-1} 附近, 我们测量得到的频率 (735.7 cm^{-1}) 向高频方向移动了 4 cm^{-1} 左右。由于样品中存在着双轴压应力, 考虑应力的影响, A_1 (LO) 的频率可以表示为

$$\omega(x) = \omega_0(x) + K\sigma_{xx} \quad \text{或} \quad \omega(x) = \omega_0(x) + \frac{\Delta\omega}{\varepsilon}(x) \cdot \varepsilon(x) \quad (6-7)$$

其中 K 为线性应力-频移率。根据 Demangeot 等^[157]报道的 GaN 的应力-频移率 $K = 0.8 \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}$ 估算, 应力引起的频率蓝移为 $\Delta\omega = 0.3 \text{ cm}^{-1}$ 。由于不知道 $\Delta\omega(x)/\varepsilon$ 与组分的关系, 根据 Correia 等报道的 $x = 0.19$ 的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 样品中的数据 $\Delta\omega/\varepsilon_{zz} = (16.9 \pm 2.1) \times 10^2 \text{ cm}^{-1}$ ^[158] 及 $\Delta\omega/\varepsilon_{xx} = (-10.5 \pm 3.1) \times 10^2 \text{ cm}^{-1}$ ^[156] 来估算, 应

力引起的频移为 $\Delta\omega = 0.7 \sim 0.8\text{cm}^{-1}$ 。总之，样品中由于压应力引起的 $A_1(\text{LO})$ 模的频率蓝移小于 1cm^{-1} ，所以可以认为 735.7cm^{-1} 的峰仍是由 GaN 层所产生的，谱中未出现 InGaN 的 $A_1(\text{LO})$ 模。在 532nm 光激发下的情况相同，只是 E_2 和 $A_1(\text{LO})$ 模向高频方向稍有移动，这是由于所选取的测试点不同，各点应力不同引起的。Wagner 等^[159, 142]分别对 12nm 和 50nm 的 InGaN 样品进行了研究，发现在非共振激发的情况下谱中只出现 GaN 层的散射信号，认为主要是 InGaN 层厚度太小的原因。但我们的样品厚度远大于 Wagner 等所用的样品，因此 InGaN 的 $A_1(\text{LO})$ 模未出现不完全是厚度的原因造成的。

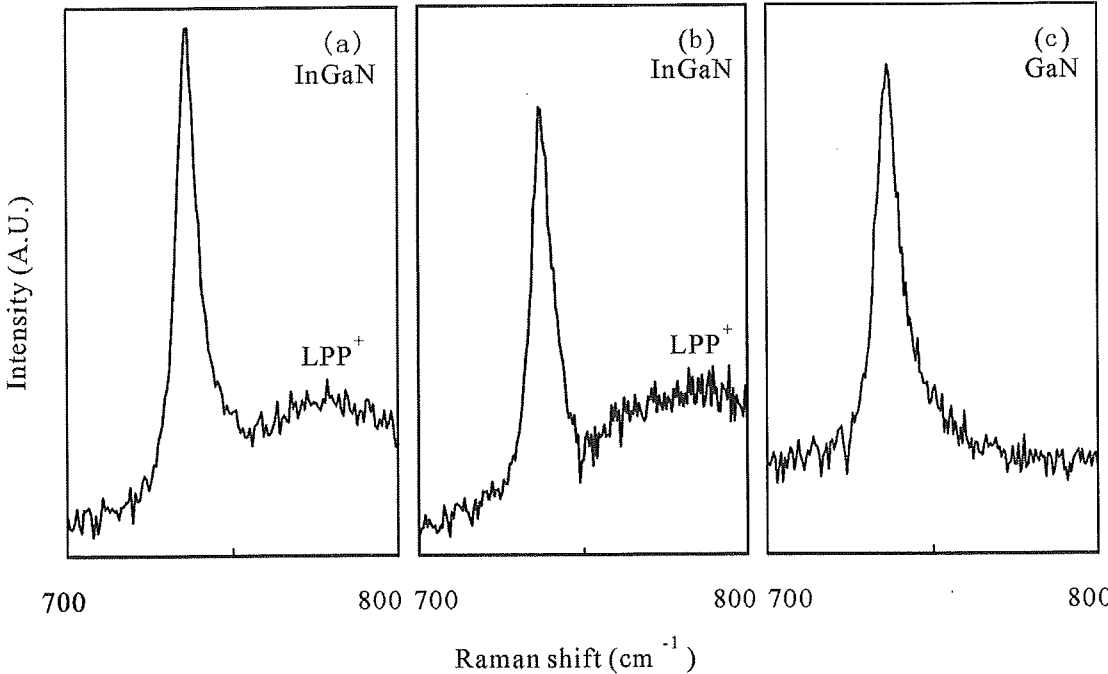


图 6-4： InGaN 及 GaN 薄膜的 $A_1(\text{LO})$ 声子模。(a) 488nm 光激发；(b) 532nm 光激发
(c) 532nm 光激发

图 6-4 所示是在 488nm 和 532nm 光激发下 InGaN 样品 $A_1(\text{LO})$ 模的放大的谱，为了比较，图 6-4 (c) 中还给出了用相同方法生长的六方相 GaN 薄膜的散射谱。谱中都减去了蓝宝石衬底在 750cm^{-1} 附近产生的散射信号。在 InGaN 样品的谱中可以看到 $750\sim 800\text{cm}^{-1}$ 之间存在着一个宽峰，图 6-4 (a) 中宽峰中心位于 778cm^{-1} 附近，该峰是 LO 声子-等离子相互作用产生的耦合模 (LPP^+)。文献 [160] 提出了载流子浓度 $n_e \leq 1 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ 的 GaN 中 LPP^+ 模位置与载流子浓度的经验公式

$$n_e = 1.1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3} \times \Delta\omega^{0.764} \tag{6-8}$$

式中 $\Delta\omega$ 表示 LPP^+ 模与未耦合的 $A_1(\text{LO})$ 模相比频率的移动量，根据 LPP^+ 峰的位置计算，我们得到样品中自由载流子浓度在 10^{18}cm^{-3} 的数量级。由于此宽峰只在 InGaN 样品的谱中观察到，一般 InGaN 样品中自由载流子浓度在 10^{18}cm^{-3} 的数量级且随 In 组分的增加而增大^[141]，所以可以认为 778cm^{-1} 的宽峰是由 InGaN 层产生的。图 6-4 (b) 中 LPP^+ 峰与图 6-4 (a) 相比明显向高频方向移动了，说明

样品在该点处的自由载流子浓度较大。样品中各点的自由载流子浓度不同应该是 In 组分不均匀的结果，这与在 XRD 谱中观察到的相分离现象是吻合的。关于 LO 声子-等离子耦合模在 GaN 中已有大量研究报道，而在 InGaN 中很少见到这方面的报道，目前对 InGaN 的 A_1 (LO) 模的研究中，也只考虑了 In 组分和应力的影响。在 InGaN 中由于 LO 声子-等离子耦合， A_1 (LO) 模会被高频支 (LPP^+) 和低频支 (LPP^-) 的两个耦合模取代，因此观察不到 InGaN 的 A_1 (LO) 散射峰。谱中没有观察到低频支 LPP 模，这可能与等离子的衰减有关。而在等离子衰减较大的情况下， A_1 (LO) 模不会被 LPP 模取代，声子-等离子相互作用的结果会使 A_1 (LO) 模非对称性展宽，并向高频方向移动。因此，确定 A_1 (LO) 模频率时还应考虑 LO 声子-等离子相互作用的影响。

如图 6-5 采用 $X(Y-)\bar{X}$ 配置，在样品横截面上选取 5 个不同的点进行了测试。其中 D、E、F 三点在 GaN 层中，G 点靠近 InGaN 与 GaN 的分界面，H 点选在表面的 InGaN 层中。图中给出了各点的 Raman 谱，它们的最大峰值频率列入表 6-1 中。在 $X(Y-)\bar{X}$ 配置下 E_2 、 A_1 (TO) 和 E_1 (TO) 模是选择定则允许的模式，由于 E_1 (TO) 与 E_2 峰非常接近，图中只清楚地观察到 E_2 和 A_1 (TO) 模的信号。GaN 层中 D、E、F 三点的 E_2 模分别位于 570.5 cm^{-1} 、 570.4 cm^{-1} 、 570.4 cm^{-1} ，而 InGaN 层中的 E_2 散射峰位于 569.6 cm^{-1} ，与 GaN 层中相比向低频方向移动了 0.8 cm^{-1} ， E_2 峰的红移是由于 In 的掺入引起的，随 In 组分增加 E_2 模会向低频方向移动。但目前还不能确定 E_2 模是单模还是双模行为。 A_1 (TO) 模与 E_2 模有相似的性质，在 GaN 层中 D、E、F 三点的 A_1 (TO) 模位于 533.3 cm^{-1} 、 533.3 cm^{-1} 、 533.2 cm^{-1} ，InGaN 层中的 A_1 (TO) 模位于 532.4 cm^{-1} ，H 点与 D 点 A_1 (TO) 模的频率相比也向低频方向移动了 0.8 cm^{-1} 左右。理论计算结果显示 A_1 (TO) 模具有单模行为^[148]，而在实验上，由于一般得到的 InGaN 膜都很薄， $X(Y-)\bar{X}$ 配置难于实现，所以目前没有关于 A_1 (TO) 模的实验报道，我们还需要对不同组分的样品做大量的实验才能最终确定 A_1 (TO) 模的行为。另外，在靠近衬底的谱中 417.8 cm^{-1} 处还出现了蓝宝石衬底的散射峰，这主要是由于实验的收集孔径角较大，入射光和散射光与样品横截面不完全垂直所致。

图 6-5 中各点的 Raman 谱比较可以发现，在靠近 InGaN 层的谱中，从 400 cm^{-1} （散射光波长 497.7 nm ）以后存在一个很强的荧光背景。图 6-6 给出了该样品的光致发光谱，根据发光谱可知该处对应着 InGaN 黄带发光的位置，说明在 488 nm 光激发下 InGaN 层的黄带发光明显强于 GaN 层。关于黄带的产生机制目前还不明确，一种观点认为黄带是与镓空位 (V_{Ga}) 相关的浅施主到深受主的跃迁产生的，另一种观点认为它起始于扩展缺陷，如位错等。扩展缺陷在材料中起着对点缺陷的陷阱作用，扩张缺陷周围存在的应力可能增加点缺陷的形成， V_{Ga} 及其复合体在扩张缺陷处易于形成，因此 V_{Ga} 及其复合体可能是黄色荧光的主要来源。实验发现费米能级越接近导带， V_{Ga} 及其复合体的浓度越高^[94]。

表 6-1: 样品不同点处 E_2 和 A_1 (TO) 模的频率

	D	E	F	G	H
$E_2\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	570.5	570.4	570.4	569.6	569.6
$A_1(\text{TO})\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	533.3	533.3	533.2	532.9	532.4

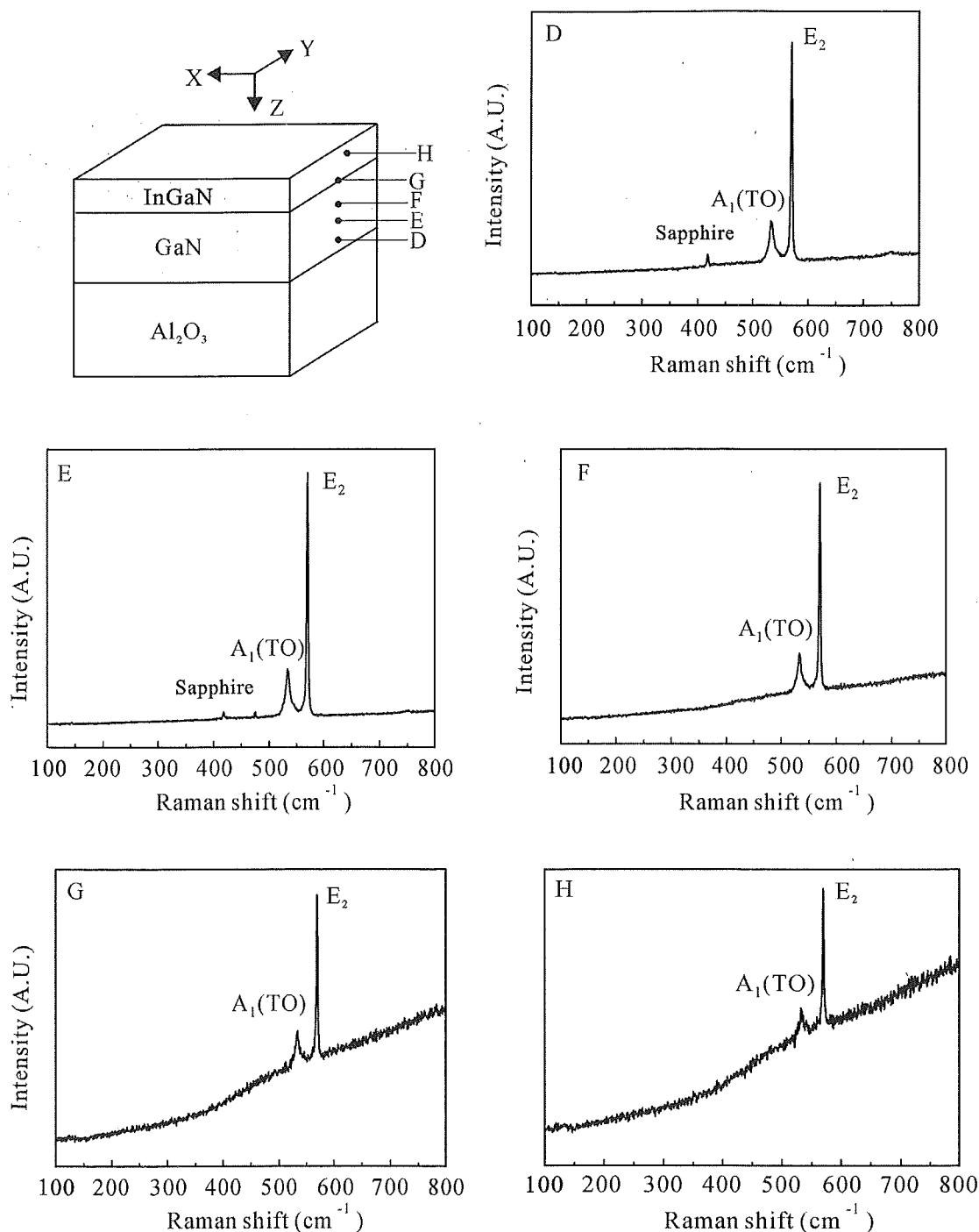


图 6-5: $X(Y-\bar{X})$ 配置下 InGaN 不同测试点的 Raman 谱。

图 6-7 是在 78K 温度下, 利用 532nm 光激发得到的 InGaN 样品的 Raman 谱。图中 (a)、(b) 表示在样品不同的两点上得到的两条谱线。与室温下的谱线相比, 各声子模的线宽均减小并蓝移, 这是声子散射的温度效应引起的。如前所述, 声子频率和线宽对温度的依赖关系主要取决于声子振动哈密顿量中的非简谐项, 它是由于晶格热扩散和声子-声子相互作用而产生的, 随温度升高声子模的线宽会增宽并向低频方向移动。除此之外, 在低频方向还出现了位于 227.1 cm^{-1} 和 323.2 cm^{-1} 的两个峰。其中 323.2 cm^{-1} 的峰在很多掺杂的 GaN 中都观察到, 一般认为是

无序化激发的散射模。在室温下 320 cm^{-1} 左右也可以观察到一个很宽的散射带，在低温下峰形变窄。而 227.1 cm^{-1} 的峰在 InGaN 样品中还未见报道，虽然理论计算 InN 的 B_1 模位于 225 cm^{-1} ^[161]，但此模是选择定则禁戒的，而且我们没有观察到其它与 InN 有关的散射峰，因此排除是 InN 产生的可能性。由于此峰只在低温下出现，我们认为可能是与单电子跃迁有关的散射模。文献[104]曾报道在 10K 下 GaN 的 Raman 谱中观察到位于 218.4 cm^{-1} 的电子散射信号，并发现在 2.35 eV (532 nm) 光激发下得到共振增强，这与我们的结果相近。由于共振能量低于样品带隙而接近黄带发光峰，因此认为此散射峰是从浅施主到深受主的电子跃迁引起的。

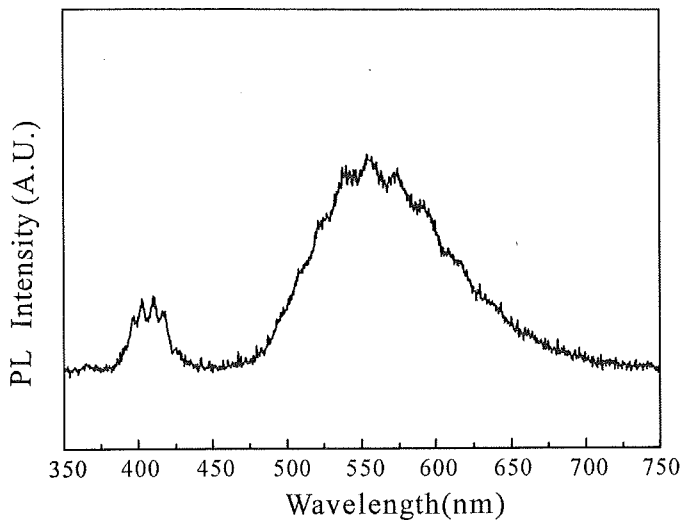


图 6-6: InGaN 的光致发光谱

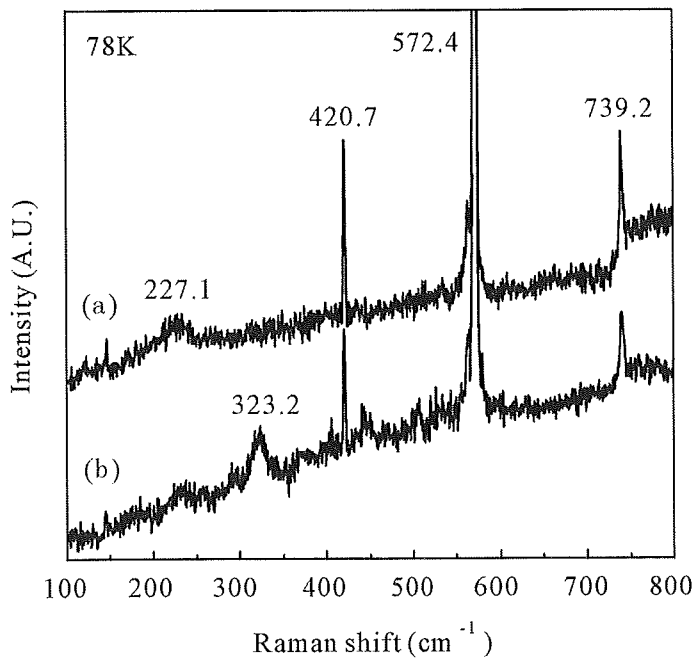


图 6-7: InGaN 薄膜的低温 Raman 谱 (78K, 532nm 光激发)。

6.4 本章小结

本章利用显微拉曼散射和 X 射线衍射, 对 MOCVD 法在蓝宝石衬底上生长的六方相 InGaN 薄膜样品进行了系统的研究, 主要的工作和结论包括以下几点:

第一, X 射线衍射主要对 InGaN 样品中存在的应力和组分分布情况进行了分析。应力分析的结果显示样品中存在着宏观的双轴压应力, 这主要是由于衬底与 GaN 之间晶格失配及热膨胀系数不同引起的, 而样品中的微观应力较小。此外样品中还存在位错缺陷。组分分析的结果显示样品中存在明显的相分离现象, 这主要是由于 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 材料较大的固溶隙导致的。另外, 较大的薄膜厚度也会使相分离现象加重。

第二, 拉曼散射中, 我们采用了不同的激发波长和几何配置, 在室温和 78K 低温下对 InGaN 的 E_2 、 $A_1(\text{LO})$ 和 $A_1(\text{TO})$ 声子模进行了分析研究。在 InGaN 样品的 Raman 谱中观察到 LO 声子-等离子耦合模 (LPP^+), 由此计算得到 InGaN 层中自由载流子浓度在 10^{18}cm^{-3} 的数量级。LO 声子-等离子相互作用是 InGaN 的 $A_1(\text{LO})$ 模被屏蔽的主要原因, 应力对 InGaN 的 $A_1(\text{LO})$ 模的影响较小。

在 $X(Y-\bar{X})$ 配置下观察发现 InGaN 的 E_2 模频率与 GaN 相比向低频方向移动了 0.8cm^{-1} , $A_1(\text{TO})$ 模具有相似的性质。在 488nm 光激发下 InGaN 层的黄带背底明显强于 GaN 层。在 InGaN 样品的低温 Raman 谱中观察到位于 227.1cm^{-1} 的峰, 认为是从浅施主到深受主的电子跃迁引起的散射。

第七章 全文总结与展望

7.1 主要结论和创新点

本论文主要采用拉曼散射的方法,对非特意掺杂的 GaN、掺 Mg 的 P 型 GaN 和三元合金 InGaN 样品中的声子振动、电子跃迁、电子-声子相互作用等基本物理性质和物理过程,以及材料中应力、缺陷等的分布情况展开了深入系统的研究,旨在揭示 GaN 基半导体材料的基本物理性质和规律,并为 GaN 基材料的生长和器件的开发研制提供有益的指导。在研究工作中,我们得到了以下具有创新意义的结果:

(1)在室温下,对 MOCVD 法生长的六方相 GaN 的拉曼散射谱进行了研究,着重针对目前存在很大争议的一些散射峰进行了研究分析,并探讨了其物理机理。我们发现在非特意掺杂的 GaN 以及掺 Mg 的 P 型 GaN 样品的拉曼散射谱中都存在着位于 640 cm^{-1} 和 660 cm^{-1} 附近的两个峰,而掺 Mg 的 GaN 谱中该处峰型明显展宽。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 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,在 MBE 法生长的 GaN 样品中观察到应力松弛现象,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。

(2)在低温下,对非特意掺杂的 GaN 和掺 Mg 的 P 型 GaN 样品的拉曼散射谱进行了对比研究。非特意掺杂的 GaN 的 $A_1(\text{LO})$ 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。通过详细的理论分析和数据拟合,我们认为此宽峰是等离子激元-LO 声子耦合模(ω_{LPP}^+),低温下由于屏蔽波矢增大,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。根据耦合模的位置得到样品的载流子浓度为 $n_e = 4.37 \times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ 。对 $A_1(\text{LO})$ 模和等离子耦合模同时存在的原因给予了解释,认为是等离子衰减使屏蔽效应减弱以及表面耗尽层的散射共同作用的结果。P 型 GaN 中空穴等离子衰减较大,等离子-LO 声子耦合现象不明显。

在非特意掺杂 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,此峰在掺 Mg 的 GaN 中属首次报道,我们对其产生机制给予了新的解释。对掺 Mg 的 GaN 样品的变温实验研究发现此峰的散射强度随温度升高先增大再减小,在 500K 以上消失,我们认为它是缺陷产生的振动模。样品重新降温到 78K 此峰不再出现,但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。对非特意掺杂 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,因此认为非特意掺杂 GaN 样品中此峰的产生机制与掺 Mg 的样品中不同。由于我们的样品中存在 As 杂质的可能性很小,因此排除此峰由 As 缺陷产生的可能性(文献[105])

称只在 GaAs 衬底上生长的 GaN 样品中才观察到此峰, 因而认为是 As 缺陷产生的振动模), 而认为 GaN 样品中此峰与电子跃迁有关。

(3) 在 78K 到 573K 变温的情况下, 对掺 Mg 的 P 型 GaN 中 E_2^H 和 $A_1(\text{LO})$ 声子的温度效应进行了实验和理论研究, 对声子-声子非简谐相互作用、热扩散、应力以及电子-声子相互作用等因素在声子衰减中的作用分别给予了分析。目前关于 GaN 的温度效应已有少量报道, 而对 P 型 GaN 声子衰减规律的研究还未见报道。通过与非掺杂 GaN 的对比研究, 我们发现掺 Mg 的 GaN 中 E_2^H 和 $A_1(\text{LO})$ 声子的简谐振动频率 ω_0 都小于非掺杂的 GaN。其中 $A_1(\text{LO})$ 声子解释为非掺杂 GaN 中等离子激元-LO 声子耦合使 LO 声子蓝移, 而 P 型 GaN 中 E_2^H 声子简谐振动频率的减小是由于非匹配位错及空穴-声子相互作用引起的。空穴在价带间的跃迁会形成连续的单电子激发谱, 它与声子峰耦合的结果将使声子峰向低频方向移动, 且出现不对称的 Fano 线形。实验发现低温下 E_2^H 声子存在明显的不对称线形, Fano 函数拟合的结果优于洛仑兹函数拟合结果。同时还发现, 掺 Mg 的 GaN 中三阶声子非简谐作用使 E_2^H 频率随温度升高而增大, 而非掺杂 GaN 中非简谐作用都使声子频率随温度升高而减小。

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, 它主要是由于掺 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。而空穴-声子相互作用引起的声子线宽与温度的关系与声子间非简谐相互作用引起的声子线宽对温度的依赖关系刚好相反, 因而使 P 型 GaN 中声子线宽随温度升高而展宽的效应减弱。

(4) 利用显微拉曼散射和 X 射线衍射的方法, 对六方相 InGaN 薄膜样品进行了系统研究, 观察到样品中存在压应力及相分离现象。在 InGaN 样品的 Raman 谱中首次报道了 LO 声子-等离子耦合模, 并发现在样品不同的测试点耦合模的频率不同, 这是由于样品中 In 组分不均匀而使各点载流子浓度不同引起的。

在 $X(Y-\bar{X})$ 配置下观察了 InGaN 的 E_2 模和 $A_1(\text{TO})$ 模, 结果发现与 GaN 相比, InGaN 的 E_2 模和 $A_1(\text{TO})$ 模均向低频方向移动了 0.8cm^{-1} 左右。InGaN 的 $A_1(\text{TO})$ 模此前很少有人报道。

对 InGaN 的低温拉曼散射谱进行了观测, 在低频方向观察到一个位于 227.1cm^{-1} 的峰, 认为它是从浅施主到深受主的电子跃迁引起的散射。

7.2 未来工作展望

近几年来, 对非掺杂的 GaN 材料的拉曼谱已有较为广泛的研究, 并取得了很多有益的结论, 但对 P 型 GaN 以及 GaN 基合金材料的研究依然很有限, 其中存在很多不完全清楚的问题, 值得做进一步的研究探讨。

第一, P 型 GaN 中声子模的温度效应的实验数据和理论分析仍然很缺乏, 虽然我们在文中对 E_2^H 和 $A_1(\text{LO})$ 声子的温度效应做了一些讨论, 但还需要不同掺杂浓度的样品的实验数据和更加精确的理论分析。而关于 P 型 GaN 中其它声子的温度效应还没有相关的研究报道, 需要在今后的工作中来补充完善。

第二, 对三元合金 InGaN , 尤其是高 In 组分的样品, 以及二元化合物 InN 的声子振动的研究只处于起步阶段, 其声子行为还不能确定, 需要进行更多的实验和理论研究。 InGaN 在可见光激发下往往存在很强的发光背景, 使有些样品的散射谱无法得到, 需要进行紫外共振拉曼散射研究。关于这方面的工作国外已开展了一些研究, 而国内相关的研究非常缺乏。我们目前刚刚开始 InGaN 紫外共振拉曼散射的实验研究, 下一步需要对实验数据做深入的理论分析。此外 InGaN 的高阶拉曼散射研究也急需开展。

第三, 关于 InGaN 声子模的温度效应的研究还是一个空白, 其中声子一声子非简谐相互作用和电子一声子相互作用规律值得展开研究, 以揭示 InGaN 的基本物理性质。关于 InGaN 中与自由电子和束缚电子有关的电子拉曼散射数据也是目前所期待的, 因为它对材料性质的研究和器件的开发都很重要。

第四, 氮化物半导体低维结构以及 GaN 基弱磁半导体材料的拉曼散射的研究还很少, 鉴于这些材料在器件开发中的重要性, 这一领域将是今后一段时期的研究热点之一。

致 谢

本论文的工作是在陈光德教授悉心的指导下完成的。从论文选题的确定、文章的修改到最后毕业论文的完成，都离不开陈老师精心的指导、大力的支持和鼓励。在三年多的博士学习阶段，陈老师渊博的学识、严谨务实的科研作风、敏锐的观察力、勇于创新的科研精神以及平易近人的态度都给我留下了深刻的印象，并将伴随我终生。在论文完成之际，谨向导师致以最诚挚的敬意和最衷心的感谢。

其次要感谢我博士期间的同学竹有章、颜国君等，在我工作遇到困难的时候，他们都给予了热情的帮助。

再次要感谢物理系，尤其是大学物理部的各位老师和领导对我的支持和鼓励。

最后要感谢我的父亲、母亲、丈夫和儿子给予我的支持、关心和帮助。

正是有了大家的支持和帮助，我才能顺利地完成博士论文。

参 考 文 献

- [1] S. Strite, M. E. Lin and H. Morkoc. Progress and prospects for GaN and the III-V nitride semiconductors. Thin solid Films[J]. 1993, 231(1-2): 197~210
- [2] S. C. Jain, M. Willander, J. Narayan, R. Van Overstraeten. III-nitrides: Growth, characterization, and properties. J. Appl. phys.[J]. 2000, 87(3): 965~1006
- [3] H. Morkog, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov, and M. Burns. Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies. J. Appl. phys.[J]. 1994, 76(3): 1363~1398
- [4] H. P. Maruska and J. J. Tietjen. The preparation and properties of vapor-deposited single-crystal-line GaN. Appl. Phys. Lett.[J]. 1969, 15(10): 327~329
- [5] S. Yoshida, S. Misawa, and S. Gonda. Improvements on the electrical and luminescent properties of reactive molecular beam epitaxially grown GaN films by using AlN-coated sapphire substrates. Appl. Phys. Lett.[J]. 1983, 42(5): 427~429
- [6] H. Amano, I. Akasaki, T. Kozawa, K. Hiramatsu, N. Sawak, K. Ikeda, and Y. Ishi. Electron beam effects on blue luminescence of zinc-doped GaN. J. Lumin.[J]. 1988, 40~41: 121~122
- [7] S. Nakamura, N. Iwasa, M. Senoh, and T. Mukai. Hole compensation mechanism of p-type GaN films. Jpn. J. Appl. Phys.[J]. Part 1, 1992, 31(5A): 1258~1266
- [8] T. Matsuoka, H. Tanaka, T. Sasaki, and A. Katsui. Wide-gap semiconductor (In, Ga)N. T. Ikoma and H. Watanabe. Gallium Arsenide and related compounds 1989[C]. Bristol and New York: Institute of Physics, 1990. 141~146
- [9] M. A. Khan, R. A. Skogman, and J. M. Van Hove. Photoluminescence characteristics of AlGaIn-GaN-AlGaIn quantum wells. Appl. Phys. Lett.[J]. 1990, 56(13): 1257~1259
- [10] K. Itoh, T. Kawamoto, H. Amano, K. Hiramatsu, and I. Akasaki. Metalorganic vapor phase epitaxial growth and properties of GaN/Al_{0.1}Ga_{0.9}N layered structures. Jpn. J. Appl. Phys.[J]. Part 1, 1991, 30(9A): 1924~1927
- [11] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, and I. Akasaki. P-type conduction in Mg-doped GaN treated with low-energy electron beam irradiation(LEEBI). Jpn. J. Appl. Phys.[J]. Part 2, 1989, 28(12): L2112~L2114
- [12] S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh. Candela-class high-brightness InGaIn/AlGaIn double-heterostructure blue-light-emitting diodes. Appl. Phys. Lett.[J]. 1994, 64(13): 1687~1689
- [13] S. Nakamura, M. Nagahama, S. Nagahama et al. InGaIn-based multi-quantum-well-structure laser diodes. Jpn. J. Appl. Phys.[J]. Part 2, 1996, 35(1B): L74~L76
- [14] S. Nakamura. The roles of structural imperfections in InGaIn-based blue light-emitting diodes and laser diodes. Science[J]. 1998, 281: 956~961
- [15] H. Ohno. Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic. Science[J]. 1998, 281: 951~956
- [16] N. Theodoropoulou, M. E. Overberg, S. N. G. Chu, et al. Magnetic properties of Mn and Fe-implanted p-GaN. Phys. Stat. Sol.(b) [J]. 2001, 228(1): 337~340
- [17] M. L. Reed, N. A. El-Masry, H. H. Stadelmaier, M. K. Ritums, and M. J. Reed. Room

- temperature ferromagnetic properties of (Ga, Mn)N. Appl. Phys. Lett.[J]. 2001, 79(21): 3473~3475
- [18] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. Science[J]. 2000, 287: 1019~1022
- [19] I. T. Yoon, C. S. Park, H. J. Kim, Y. G. Kim, and T. W. Kang. Characterization of ferromagnetic $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ layers grown on sapphire (0001) substrates. J. Appl. Phys.[J]. 2004, 95(2): 591~596
- [20] J. M. Lee, M. H. Ham, J. M. Myoung, J. Y. Chang, S. H. Han, and W. Y. Lee. Curie temperature of ferromagnetic (Ga, Mn)N epitaxial films. Phys. Stat. Sol.(b) [J]. 2004, 241(7): 1466~1469
- [21] Y. Shon, Y. H. Kwon, Y. S. Park, et al. Ferromagnetic behavior of p-type GaN epilayer implanted with Fe^+ ions. J. Appl. Phys.[J]. 2004, 95(2): 761~763
- [22] 李玉增. III—V 族氮化物半导体材料研究概述. 稀有金属[J]. 1997, 21(1): 52~57
- [23] 黄和鸾. 现代外延生长技术. 辽宁大学学报(自然科学版)[J]. 1994, 21(1): 30~38
- [24] O. H. Nam, M. D. Bremser, T. S. Zheleva, and R. F. Davis. Lateral epitaxy of low defect density GaN layers via organometallic vapor phase epitaxy. Appl. Phys. Lett.[J]. 1997, 71(18): 2638~2640
- [25] T. S. Zheleva, O. H. Nam, M. D. Bremser, and R. F. Davis. Dislocation density reduction via lateral epitaxy in selectively grown GaN structures. Appl. Phys. Lett.[J]. 1997, 71(17): 2472~2474
- [26] J. A. Freitas, O. H. Nam, and R. F. Davis. Optical characterization of lateral epitaxial overgrown GaN layers. Appl. Phys. Lett.[J]. 1998, 72(23): 2990~2992
- [27] R. J. Molner, W. Gotz, L. T. Romano. Growth of gallium nitride by hydride vapor-phase epitaxy. J. Crystal Growth.[J]. 1997, 178(1-2): 147~156
- [28] S. Nakamura, T. Mukai, and M. Seno. High-power GaN p-n junction blue-light-emitting diodes. Jpn. J. Appl. Phys.[J]. Part 2, 1991, 30(12A): L1998~L2001
- [29] 郎佳红, 顾彪, 徐茵, 秦福文. GaN 基半导体材料研究进展. 激光与光电子学进展[J]. 2003, 40(3): 45~49
- [30] M. A. Khan, J. N. Kuznia, A. R. Bhattacharai, and D. T. Olsen. Metal semiconductor field effect transistor based on single crystal GaN. Appl. Phys. Lett.[J]. 1993, 62(15): 1786~1787
- [31] M. A. Khan, A. R. Bhattacharai, J. N. Kuznia, and D. T. Olsen. High electron mobility transistor based on a $\text{GaN-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ heterojunction. Appl. Phys. Lett.[J]. 1993, 63(9): 1214~1215
- [32] S. T. Sheppard, K. Doverspike, W. L. Pribble, S. T. Allen, and J. W. Palmour. 56th Device research conference[C]. Charlottesville, 1998, 22-24, Paper V.B.-5
- [33] Y. F. Wu, B. P. Keller, P. Fim, et al. Short-channel $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ MODFETs with power density > 3W/mm at 18GHz. Electron. Lett.[J]. 1997, 33(20): 1742~1743
- [34] H. Harima. Properties of GaN and related compounds studied by means of Raman scattering. J. Phys: Condens. Matter.[J]. 2002, 14: R967~R993
- [35] K. Shahzad, D. J. Olego. Optical characterization and band offsets in $\text{ZnSe-ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ strained-layer superlattices. Phys. Rev. B[J]. 1998, 38(2): 1417~1426
- [36] G. D. Chen, M. Smith, J. Y. Lin, and H. X. Jiang. Fundamental optical transitions in GaN. Appl. Phys. Lett.[J]. 1996, 68(20): 2784~2786
- [37] J. J. Song and W. Shan. Group III nitride semiconductor compounds[C]. Edited by B. Gil.

- Clarendon: Oxford, 1998. 182~241
- [38] J. Feldmann, G. Peter, E. O. Gobel, P. Dawson, K. Moore, C. Foxon, and R. J. Elliott. Linewidth dependence of radiative exciton lifetimes in quantum wells. *Phys. Rev. Lett.*[J]. 1987, 59(20): 2337~2340
- [39] X. B. Li, D. Z. Sun, J. P. Zhang, and M. Y. Kong. Influence of rapid thermal annealing on the optical properties of gallium nitride grown by gas-source molecular-beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.*[J]. 1998, 72(8): 936~938
- [40] C. V. Reddy, K. Balakrishnan, H. Okumura, and S. Yoshida. The origin of persistent photoconductivity and its relationship with yellow luminescence in molecular beam epitaxy grown undoped GaN. *Appl. Phys. Lett.*[J]. 1998, 73(2): 244~246
- [41] D. M. Hansen, A. R. Zhang, N. R. Perkins, S. Safvi, L. Zhang, K. L. Bray, and T. F. Kuech. Photoluminescence of erbium-implanted GaN and in situ-doped GaN:Er. *Appl. Phys. Lett.*[J]. 1998, 72(10): 1244~1246
- [42] M. E. Lin, B. N. Sverdlo, and H. Morkoc. Thermal stability of GaN investigated by low-temperature photoluminescence spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*[J]. 1993, 63(26): 3625~3627
- [43] S. Nakamura. GaN growth using GaN buffer layer. *Jpn. J. Appl. Phys.*[J]. Part 2, 1991, 30(10A): L1705~L1707
- [44] D. C. Look and R. J. Molnar. Degenerate layer at GaN/sapphire interface: influence on Hall-effect measurements. *Appl. Phys. Lett.*[J]. 1997, 70(25): 3377~3379
- [45] W. Gotz, L. T. Romano, J. Walker, N. M. Johnson, and R. J. Molnar. Hall-effect analysis of GaN films grown by hydride vapor phase epitaxy. 1998, 72(10): 1214~1216
- [46] D. W. Jenkins and J. D. Dow. Electronic structures and doping of InN, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, and $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$. *Phys. Rev. B*[J]. 1989, 39(5): 3317~3329
- [47] P. Perlin, T. Suski, H. Teisseyre, et al. Towards the identification of the dominant donor in GaN. *Phys. Rev. Lett.*[J]. 1995, 75(2): 296~299
- [48] W. Gotz, N. M. Johnson, C. Chen, H. Liu, C. Kuo, and W. Imler. Activation energies of Si donors in GaN. *Appl. Phys. Lett.*[J]. 1996, 68(2): 3144~3146
- [49] S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh. Si- and Ge-doped GaN films grown with GaN buffer layers. *Jpn. J. Appl. Phys.*[J]. Part 1, 1992, 31(9A): 2883~2888
- [50] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, and N. Iwasa. Thermal annealing effects on p-type Mg-doped GaN films. *Jpn. J. Appl. Phys.*[J]. Part 2, 1992, 31(2B): L139~L142
- [51] M. Rubin, N. Newman, J. S.Chan, T. C.Fu, and J. T.Ross. P-type gallium nitride by reactive ion-beam molecular beam epitaxy with ion implantation, diffusion, or coevaporation of Mg. *Appl. Phys. Lett.*[J]. 1994, 64(1): 64~66
- [52] N. Grandjean, J. Massies, M. Leroux, and P. Lorenzini. Ultraviolet GaN light-emitting diodes grown by molecular beam epitaxy using NH_3 . *Appl. Phys. Lett.*[J]. 1998, 72(1): 82~84
- [53] K. Karch, J. M. Wagner, and F. Bechstedt. Ab initio study of structural, dielectric, and dynamical properties of GaN. *Phys. Rev. B*[J]. 1998, 57(12): 7043~7049
- [54] P. Perlin, C. Jauberthie-Carillon, J. P. Itie, A. San Miguel, I. Grzegory, and A. Polian. Raman scattering and x-ray-absorption spectroscopy in gallium nitride under high pressure. *Phys. Rev. B*[J]. 1992, 45(1): 83~89
- [55] V. Yu Davydov, I. N. Goncharuk, A. N. Smirnov, et al. Composition dependence of optical

- phonon energies and Raman line broadening in hexagonal $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys. *Phys. Rev. B*[J]. 2002, 65(12): 125203~125216
- [56] 钱志刚, 沈文忠, 小川博司, 郭其新. 半导体氮化铟(InN)的晶格振动. *物理学进展*[J]. 2003, 23(3): 257~283
- [57] A. Kaschner, H. Siegle, G. Kaczmarczyk, et al. Local vibrational modes in Mg-doped GaN grown by molecular beam epitaxy. *Appl.Phys.Lett*[J]. 1999, 74(22): 3281-3283
- [58] H. Harima, T. Inoue, S. Nakashima, et al. Local vibrational modes as a probe of activation process in p-type GaN. *Appl.Phys.Lett*[J]. 1999, 75(10): 1383-1385
- [59] H. Harima, T. Inoue, Y. Sone, S. Nakashima, M. Ishida, and M. Taneya. Local Vibrational Modes in p-Type GaN Observed by Raman Scattering. *Phys. Stat. Sol. (b)*[J]. 1999, 216(1): 789~792
- [60] A. Kaschner, H. Siegle, G. Kaczmarczyk, M. Straßburg, A. Hoffmann, and C. Thomsen. Local vibrational modes in Mg-doped GaN grown by molecular beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett*[J]. 1999, 74(22): 3281~3283
- [61] W. Limmer, W. Ritter, R.Sauer. Raman scattering in ion-implanted GaN. *Appl.Phys.Lett*[J]. 1998, 72(20): 2589-2591
- [62] H. Harima, T. Inoue, and S. Nakashima. Electronic properties in p-type GaN studied by Raman scattering. *Appl. Phys. Lett*[J]. 1998, 73(14): 2000~2002
- [63] M. Ramsteiner, J. Menniger, O. Brandt, et al. Shallow donors in GaN studied by electronic Raman scattering in resonance with yellow luminescence transitions[J]. *Appl. Phys. Lett*[J]. 1996, 69(9): 1276-1278
- [64] M. Cardona. Effects of pressure on the phonon-phonon and electron-phonon interactions in semiconductors. *Phys. Stat. Sol. (b)*[J]. 2004, 241(14): 3128~3137
- [65] J. G. Grasselli and B. J. Bulkin. *Analytical Raman spectroscopy* [M]. NewYork: Wiley, 1991. 137~138
- [66] 梁映秋, 赵文运. 分子振动和振动光谱[M]. 北京大学出版社, 1990. 226~227
- [67] 郑顺旋. 激光喇曼光谱学[M]. 上海科学技术出版社, 1985. 1~3
- [68] 沈学础. 半导体光谱和光学性质[M]. 第二版. 科学出版社, 2002. 509
- [69] 程光熙. 拉曼 布里渊散射[M]. 科学出版社, 2003. 22
- [70] 张光寅, 蓝国祥, 王玉芳. 晶格振动光谱学[M]. 第二版. 高等教育出版社, 2001. 111~112
- [71] 黄昆. 固体物理学[M]. 高等教育出版社, 1998. 97~102
- [72] W. H. Weber, R. Merlin. *Raman scattering in materials science*[M]. Berlin: Springer, 2000. 279
- [73] U. Haboeck, H. Siegle, A. Hoffmann, and C. Thomsen. Lattice dynamics in GaN and AlN probed with first- and second-order Raman spectroscopy. *Phys. Stat. Sol. (c)*[J]. 2003, 0(6): 1710~1731
- [74] 李国华, 韩和相, 丁琨, 汪兆平. 生长在尖晶石衬底上的 GaN 外延层的喇曼散射研究. *半导体学报*[J]. 1998, 19(11): 865~870
- [75] H. Siegle, L. Eckey, A.Hoffmann, and C.Thomsen. Quantitative determination of hexagonal minority phase in cubic GaN using Raman spectroscopy. *Solid State Commun.*[J]. 1995, 96(12): 943~949
- [76] M. Cardona, G. Güntherodt. *Light scattering in solids II* [M]. Berlin: Springer, 1982. 58~61

- [77] H. Siegle, H. Kaczmarcayk, L. Filippidis, et al. Zone-boundary phonons in hexagonal and cubic GaN. *Phys. Rev. B*[J]. 1997, **55**(11), 7000-7004
- [78] V. Yu. Davydov, Yu. E. Kitaev, I. N. Goncharuk, and A. N. Smirnov. Phonon dispersion and Raman scattering in hexagonal GaN and AlN. *Phys. Rev. B*[J]. 1998, **58**(19): 12899~12907
- [79] H. W. Kunert. Multi-phonon processes in $C_{6v}^4(P6_3mc)$ hexagonal semiconductors: GaN, ZnO, ZnS, BeO, CdS, and Al_2O_3 -sapphire: $D_{3d}^6(R3c)$. *Phys. Stat. sol.(c)* [J]. 2004, **1**(2): 206~212
- [80] 王瑞敏, 陈光德, J. Y. Lin, H. X. Jiang. MOCVD 生长的 GaN 和 GaN:Mg 薄膜的拉曼散射. *发光学报*[J]. 2005, **26**(2): 299~232
- [81] H. Harima, T. Inoue, Y. Sone, et al. Local vibrational modes in P-type GaN observed by Raman scattering. *Phys.stat.sol.(b)*[J]. 1999, **216**(1): 789-792
- [82] M. Kuball, F. Demangeot, J. Frandon, et al. Thermal stability of GaN investigated by Raman scattering. *Appl.Phys.Lett*[J]. 1998, **73**(7): 960-962
- [83] 孙文红, 王孙涛, 段家平, 陈开茅. 注碳 GaN 的拉曼散射谱研究. *光散射学报*[J]. 2000, **11**(4): 361-364
- [84] F. Demangeot, J. Frandon, A. Renucci, et al. Interplay of electrons and phonons in heavily doped GaN epilayers. *J. Appl. Phys*[J]. 1997, **82**(3): 1305-1309
- [85] D.imitry Kirillov, Heon Lee, and S. James. Harris, Jr. Raman scattering study of GaN films. *J. Appl. Phys*[J]. 1996, **80**(7): 4058-4062
- [86] S. Tripathy, S. J. Chua, et al. Micro-Raman scattering in laterally epitaxial overgrown GaN. *J. Appl. Phys*[J]. 2002, **91**(9): 5840-5852
- [87] 李志锋, 陆卫, 叶红娟, 袁先璋, 沈学础. GaN 载流子浓度和迁移率的光谱研究. *物理学报*[J]. 2000, **49**(8): 1614-1618
- [88] 张纪才, 戴伦, 秦国刚. 离子注入 GaN 的拉曼散射研究. *物理学报*[J]. 2002, **51**(3): 629-634
- [89] C. Kisielowski, J. Krüger, S. Ruvimov, et al. Strain-related phenomena in GaN thin films. *Phys. Rev. B*[J]. 1996, **54**(24): 17745-17753
- [90] F. Demangeot, J. Frandon, M. A. Renucci, et al. Raman determination of phonon deformation potentials in a-GaN. *Solid State Commun.*[J]. 1996, **100**(4): 207~210
- [91] T. Kozawa, T. Kachi, H. Kano, et al. Thermal stress in GaN epitaxial layers grown on sapphire substrates. *J. Appl. Phys*[J]. 1995, **77**(9): 4389~4392
- [92] V. Yu. Davydov, N. S. Averkiev, I. N. Goncharuk, et al. Raman and photoluminescence studies of biaxial strain in GaN epitaxial layers grown on 6H-SiC. *J. Appl. Phys*[J]. 1997, **82**(10): 5097~5102
- [93] R. Seitz, T. Monteiro, E. Pereira, and M. D. Forte-Poisson. Strain relaxation in GaN films as a function of grown direction and buffer layer measured by Raman spectroscopy. *Phys.stat.sol.(a)*[J]. 1999, **176**: 661~664
- [94] 许小亮, 施朝淑, S. Fung, C. D. Beling. GaN 中的缺陷与杂质. *物理学进展*[J]. 2001, **21**(1): 1~11
- [95] J. C. Phillips. *Bonds and Bands in Semiconductors*[M]. New York : Academic Press, 1973. 21
- [96] In-Hwan Lee, In-Hoon Choi, Cheul-Ro Lee, et al., Stress relaxation in Si-doped GaN studied by Raman spectroscopy. *J. Appl. Phys*[J]. 1998, **83**: 5787-5791
- [97] Ruvimov S, Liliental-Weber Z, Suski T, et al., Effect of Si doping on the dislocation structure

- of GaN grown on the A-face of sapphire. Appl. Phys. Lett[J]. 1996, 69: 990-992
- [98] J. M. Ziman, F. R. S. Principles of the theory of solids[M]. London: Cambridge university press, 66~71
- [99] A. Link, K. Bitzer, W. Limmer, and R. Sauer. Temperature dependence of the E_2 and $A_1(\text{LO})$ phonons in GaN and AlN. J. Appl. Phys[J]. 1999, 86(11): 6256~6260
- [100] 方容川. 固体光谱学[M]. 中国科学技术大学出版社, 2001. 294~298
- [101] M. Cardona, G. Güntherodt. Light scattering in solids VII[M]. Berlin: Springer, 2000. 24~32
- [102] M. Giehler, M. Ramsteiner, P. Waltereit, O. Brandt, and K. H. Ploog. Influence of heteroepitaxy on the width and frequency of E_2 (high)-phonon line in GaN studied by Raman spectroscopy. J. Appl. Phys[J]. 2001, 89(7): 3634~3641
- [103] W. S. Li and Z. X. Shen, Z. C. Feng and S. J. Chua. Temperature dependence of Raman scattering in hexagonal gallium nitride films. J. Appl. Phys[J]. 2000, 87(7): 3332~3337
- [104] D. S. Jiang, M. Ramsteiner, K. H. Ploog, H. Tews, A. Graber, R. Averbeck, H. Riechert. Defect-induced Raman scattering in resonance with yellow luminescence transitions in hexagonal GaN on a sapphire substrate. Appl. Phys. Lett[J]. 1998, 72(3): 365~367
- [105] H. Siegle, I. Loa, P. Thurian, et al. Comment on "Shallow donors in GaN studied by electronic Raman scattering in resonance with yellow luminescence transitions" Appl. Phys. Lett[J]. 1997, 70(7): 909
- [106] M. Ramsteiner, J. Menniger, O. Brandt, et al. Response to "Comment on 'Shallow donors in GaN studied by electronic Raman scattering in resonance with yellow luminescence transitions'" Appl. Phys. Lett[J]. 1997, 70(7): 910~911
- [107] H. Siegle, A. Kaschner, A. Hoffmann, et al. Raman scattering from defects in GaN: The question of vibrational or electronic scattering mechanism. Phys. Rev. B[J]. 1998, 58(20): 13619-13626
- [108] G. Kaczmarczyk, A. Kaschner, A. Hoffmann, et al. Impurity-induced modes of Mg, As, and C in hexagonal and cubic GaN. Phys. Rev. B[J]. 2000, 61(8): 5353-5357
- [109] C. F. Klingshirn. Semiconductor optics[M]. Berlin: Springer, 1997. 174~175
- [110] T. Kozawa, T. Kachi, H. Kano, et al. Raman scattering from LO phonon-plasmon coupled modes in gallium nitride. J. Appl. Phys[J]. 1994, 75(2): 1098~1101
- [111] V. V. Chaldyshev, F. H. Pollak, M. Pophristic, et al. Micro-Raman investigation of the n-dopant distribution in lateral epitaxial overgrown GaN/sapphire (0001). J. Electronic Mater[J]. 2002, 31(6): 631~634
- [112] Y. Huang, X. D. Chen, S. Fung, et al. The depth-profiled carrier concentration and scattering mechanism in undoped GaN film grown on sapphire. J. Appl. Phys[J]. 2004, 96(2): 1120~1126
- [113] M. Pophristic, F. H. Long, M. Schurman, et al. Raman microscopy of lateral epitaxial overgrowth of GaN on sapphire. Appl. Phys. Lett[J]. 1999, 74(23): 3519~3521
- [114] W. H. Weber, R. Merlin. Raman scattering in materials science[M]. Berlin: Springer, 2000. 296~301
- [115] 沈学础. 半导体光谱和光学性质[M]. 第二版. 科学出版社, 2002. 543~553
- [116] M. Cardona, G. Güntherodt. Light scattering in solids IV[M]. Berlin: Springer, 1984. 55~60
- [117] D. I. Florescu, V. M. Asnin, F. H. Pollak, et al. High spatial resolution thermal conductivity and Raman spectroscopy investigation of hydride vapor phase epitaxy grown

- n-GaN/sapphire (0001): doping dependence. J. Appl. Phys[J]. 2000, 88(6): 3295~3300
- [118] 刘恩科, 朱秉升, 罗普生. 半导体物理学[M]. 第四版. 国防工业出版社, 2002, 195~199
- [119] A. Kasic, M. Schubert, Y. Saito, et al. Effective electron mass and phonon modes in n-type hexagonal InN. Phys. Rev. B[J]. 2002, 65(11): 115206-1~115206-7
- [120] A. Kasic, M. Schubert, B. Kuhn, et al. Disorder-activated infrared modes and surface depletion layer in highly Si-doped hexagonal GaN. J. Appl. Phys[J]. 2001, 89(7): 3720~3724
- [121] A. Hoffmann, A. Kaschner, and C. Thomsen. Local vibrational modes and compensation effects in Mg-doped GaN. Phys. Stat. Sol. (c)[J]. 2003, 0(6): 1783~1794
- [122] Wang Ruimin, Chen Guangde, Lin J. Y. and Jang H. X. Temperature-dependent Raman scattering of phonon modes and defect modes in GaN and P-type GaN films. 半导体学报[J]. 2005, 26(4): 635~640
- [123] A. Kaschner, G. Kaczmarczyk, A. Hoffmann, et al. Defect complexes in highly Mg-doped GaN studied by Raman spectroscopy. Phys. Stat. Sol. (b)[J]. 1999, 216: 551~555
- [124] W. H. Weber, R. Merlin. Raman scattering in materials science[M]. Berlin: Springer, 2000. 85~99
- [125] J. Groenen, R. Carles, and G. Landa. Optical-phonon behavior in $\text{Ga}_{12x}\text{In}_x\text{As}$: The role of microscopic strains and ionic plasmon coupling. Phys. Rev. B[J]. 1998, 58(16): 10452~10462
- [126] P. Parayanthal and Fred H. Pollak. Raman scattering in alloy semiconductors: "spatial correlation" model. Phys. Rev. Lett.[J]. 1984, 52(20): 1822~1825
- [127] 徐波, 余庆选, 吴气虹等. 应力和掺杂对Mg:GaN薄膜光致发光光谱影响的研究. 物理学报[J]. 2004, 53(1): 204~209
- [128] G. Popovici, G. Y. Xu, A. Botchkarev, et al., Raman scattering and photoluminescence of Mg-doped GaN films grown by molecular beam epitaxy, J. Appl. Phys[J]. 1997, 82(8): 4020~4023
- [129] Cardona M, Güntherodt G. Light Scattering in Solids IV [M]. Berlin : Springer, 1984, 127-145
- [130] Y. Yu Peter, M. Cardona. Fundamentals of semiconductors[M]. Third Edition. Berlin : Springer, 1999, 121~135
- [131] M. Cardona. Light scattering in solids[M]. Berlin: Springer, 1975. 179~181
- [132] R. Dornhaus, G. Nimtz and W. Richter. Solid-state physics[M]. Berlin: Springer, 1976. 215
- [133] K. H. Hellwege. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology[M]. New Series, Berlin: Springer, 1982. 17: 491
- [134] M. Leszczynski, T. Suski, H. Teisseyre, P. Perlin, I. Grzegory, J. Jun, S. Porowski, and T. D. Moustakas. Thermal expansion of gallium nitride. J. Appl. Phys[J]. 1994, 76(8): 4909~4911
- [135] A. Debernardi. Anharmonic effects in the phonons of III-V semiconductors: first principles calculations. Solid State Commun[J]. 2000, 113, 1~10
- [136] G. K. Horton and A. A. Maradudin. Dynamical Properties of Solids[M]. Volume 3, New York : North-Holland, 1980. 186
- [137] I. P. Ipatova, A. V. Subashiev, and V. A. Shchukin. The effect of electron relaxation on damping of long-wavelength phonons in metals and heavily doped semiconductors. W. Eisenmenger. Phonon scattering in condensed matter[C]. Berlin: springer, 1984. 319~321

- [138] S. B. Dierker, R. Merlin, M. V. Klein, G. W. Webb and Z. Fisk. Raman scattering in V_3Si , V_3Ge , Nb_3Sn , and Nb_3Sb : Damping of the E_g optical phonon by interband electronic excitations. *Phys. Rev. B*[J]. 1983, 27(6): 3577~3591
- [139] J. Kollar, N. Kroo, N. Menyhard, T. Siklos. *Phonon Physics*[M]. Singapore: World Scientific, 1985. 239
- [140] T. Y. Lin. Converse piezoelectric effect and photoelastic effect in InGaN/GaN multiple quantum wells. *Appl. Phys. Lett*[J]. 2003, 82(6): 880~882
- [141] D. Alexson, L. Bergman, R. J. Nemanich, M. Dutta, M. A. Strosio, C. A. Parker, S. M. Bedair, N. A. El-Masry, and F. Adar. Ultraviolet Raman study of $A_1(LO)$ and E_2 phonons in InGaN alloys. *J. Appl. Phys*[J]. 2001, 89(1): 798~800
- [142] D. Behr, J. Wagner, A. Ramakrishnan, H. Obloh, K. H. Bachem. Evidence for compositional inhomogeneity in low In content (InGa)N obtained by resonant Raman scattering. *Appl. Phys. Lett*[J]. 1998, 73(2): 241~243
- [143] E. Silveira, A. Tabata, J. R. Leite, R. Trentin, V. Lemos, T. Frey, D. J. As, D. Schikora, K. Lischka. Evidence of phase separation in cubic $In_xGa_{1-x}N$ epitaxial layers by resonant Raman scattering. *Appl. Phys. Lett*[J]. 1999, 75(23): 3602~3604
- [144] S. C. Jain, M. Willander, J. Narayan, R. Van Overstraeten. III-nitrides: Growth, characterization, and properties. *J. Appl. Phys*[J]. 2000, 87(3): 965~1006
- [145] A. Tabata, L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, A. Kharchenko, T. Frey, D. J. As, D. Schikora, K. Lischka, J. Furthmüller, F. Bechstedt. Phase separation suppression in InGaN epitaxial layers due to biaxial strain. *Appl. Phys. Lett*[J]. 2002, 80(5) 769~771
- [146] A. Tabata, J. R. Leite, A. P. Lima, and E. Silveira. Raman phonon modes of zinc blende InGaN alloy epitaxial layers. *Appl. Phys. Lett*[J]. 1999, 75(8): 1095~1097
- [147] H. Harima, E. Kurimoto, Y. Sone, et al. Observation of phonon modes in bulk InGaN films by Raman scattering. *Phys. Stat. sol. (b)*[J]. 1999, 216: 785~788
- [148] H. Grille, Ch. Schnittler, and F. Bechstedt. Phonons in ternary group- III nitride alloys. *Phys. Rev. B*[J]. 2000, 61(9): 6091~6105
- [149] A. Kasic, M. Schubert, J. Off, et al. Phonons and free-carrier properties of binary, ternary, and quaternary group- III nitride layers measured by infrared spectroscopic ellipsometry. *Phys. Stat. sol. (c)*[J]. 2003, 0(6): 1750~1769
- [150] 王瑞敏, 陈光德, 竹有章. 六方相 InGaN 外延膜的显微 Raman 散射研究. *物理学报*[J]. 2006, 55(2): 914~919
- [151] D. J. Chen, B. Shen, Z. X. Bi, K. X. Zhang, S. L. Gu, R. Zhang, Y. Shi, Y. D. Zheng. Characterization of $GaN_{1-x}P_x$ alloys grown by metal-organic chemical vapor deposition. *Optical Materials*[J]. 2003, 23: 127~132
- [152] M. Leszczynski, H. Teisseyre, T. Suski, et al. Lattice parameters of gallium nitride. *Appl. Phys. Lett*[J]. 1996, 69(1): 73~75
- [153] A. Polian, M. Grimsditch, I. Grzegory. Elastic constants of gallium nitride. *J. Appl. Phys*[J]. 1996, 79(6): 3343~3344
- [154] M. E. Vickers, M. J. Kappers, and T. M. Smeeton. Determination of the indium content and layer thicknesses in InGaN/GaN quantum wells by x-ray scattering. *J. Appl. Phys*[J]. 2003, 94(3): 1565~1574

- [155] Y. F. Chen, D. Bagnall, T. K. Yao. ZnO as a novel photonic material for the UV region. *Materials Science and Engineering[J]*. 2000, *B* 75: 190~198
- [156] M. R. Correia, S. Pereira, E. Pereira, J. Frandon, E. Alves. Raman study of the $A_1(\text{LO})$ phonon in relaxed and pseudomorphic InGaN epilayers. *Appl. Phys. Lett[J]*. 2003, 83(23): 4761~4763
- [157] F. Demangeot, J. Frandon, M. A. Renucci, O. Briot, B. Gil, R. L. Aulombard. Raman determination of phonon deformation potentials in a-GaN. *Solid State Commun[J]*. 1996, 100(4): 207~210
- [158] M. R. Correia, S. Pereira, E. Pereira, J. Frandon, M. A. Renucci, E. Alves, A. D. Sequeira, N. Franco. Analysis of Strain Depth Variations in an $\text{In}_{0.19}\text{Ga}_{0.81}\text{N}$ Layer by Raman Spectroscopy. *Phys. Stat. Sol. (c)[J]*. 2002, 0(1): 563~567
- [159] J. Wagner, A. Ramakrishnan, H. Obloh, M. Maier. Effect of strain and associated piezoelectric fields in InGaN/GaN quantum wells probed by resonant Raman scattering. *Appl. Phys. Lett[J]*. 1999, 74(25): 3863~3865
- [160] C. Wetzel, W. Walukiewicz, E. E. Haller, et al. Carrier localization of as-grown n-type gallium nitride under large hydrostatic pressure. *Phys. Rev. B[J]*. 1996, 53(3): 1322~1326
- [161] C. Bungaro, K. Rapcewicz, J. Berholc. *Ab initio* phonon dispersions of wurtzite AlN, GaN, and InN. *Phys. Rev. B[J]*. 2000, 61(10): 6720~6725