

# InGaN 薄膜的紫外共振喇曼散射\*

王瑞敏<sup>†</sup> 陈光德

(西安交通大学理学院大学物理部, 西安 710049)

(2008 年 5 月 26 日收到, 2008 年 8 月 21 日收到修改稿)

利用 325 nm 紫外光激发, 对不同组分的  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  薄膜的喇曼散射谱进行了研究. 在光子能量大于带隙的情况下, 观察到显著增强的二阶  $A_1(\text{LO})$  声子散射峰. 二阶 LO 声子峰都从一阶 LO 声子的二倍处向高能方向移动, 移动量随样品 In 组分的增加而增大, 认为是带内 Fröhlich 相互作用决定的多共振效应引起的. 分析了一阶 LO 声子散射频率和峰型与 In 组分的关系. 在喇曼谱中观察到样品存在相分离现象, 并与 X 射线衍射的实验结果进行了对比. 此外, 还观察到位于  $1310\text{ cm}^{-1}$  附近的  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  的  $E_2$  声子组合模.

关键词:  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  合金, 紫外共振喇曼散射, 二阶声子, 相分离

PACC: 7830, 7280E

## 1. 引 言

三元合金  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  在室温下具有 1.95—3.39 eV 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<sup>[1]</sup>. 因为材料的基本性质对发光器件的性能有直接影响, 所以近年来对三元合金  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  基本性质的研究引起了很大的关注. 由于相分离现象的存在, 高 In 组分的样品生长较困难, 目前关于高分组  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  中声子行为的报道很少, 声子频率与组分的关系还没有完全建立, 而对于  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  中高阶声子特性的研究更是缺乏. 在可见光激发的情况下,  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  的喇曼谱中往往存在比较强的发光背景, 严重影响对声子散射峰的观察. 采用紫外光激发首先可以有效地避开荧光干扰; 其次, 由于紫外光穿透深度较小, 散射信号主要来自表面外延层, 避免了衬底和缓冲层信号的影响; 同时, 通过共振效应使散射效率大大增强, 为观察高阶声子的散射特性提供了可能<sup>[2]</sup>.

本文利用 325 nm 紫外光激发, 对不同组分的  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  薄膜样品的喇曼散射谱进行了研究. 观察到显著增强的二阶 LO 声子的散射峰, 对二阶声子的散射特性及其在大于带隙情况下的共振增强机理

进行了讨论. 分析了一阶 LO 声子的散射频率、散射峰型与组分的关系. 观察了  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  合金中存在的相分离现象, 并与 X 射线衍射的实验结果进行了对比分析.

## 2. 实 验

实验所用的六方相  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  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 缓冲层. 样品 A 的 InGaN 外延膜厚度约  $1\ \mu\text{m}$  左右, 样品 C, D 的 InGaN 层厚度为  $0.2\ \mu\text{m}$ . 样品 B 的外延膜厚度小于 40 nm. 合金组分通过 X 射线衍射实验确定<sup>[3]</sup>: 样品 A 中  $x = 0.03$ , 样品 B 中  $x = 0.09$ ; 样品 C, D 存在明显相分离现象, 样品 C 中 3 个衍射峰对应的组分为  $x = 0.26, 0.15, 0.06$ , 样品 D 中为  $x = 0.26, 0.16, 0.09$ .

喇曼光谱测量采用 Jobin-Yvon T64000 型共焦显微拉曼光谱仪,  $Z(X-\bar{Y})$  背散射配置. 激发光采用 325 nm 紫外光激发, 激发光到达样品表面的功率约 1.7 mW 左右. 325 nm 谱线激发下光谱分辨率为  $2\text{ cm}^{-1}$  左右. 实验均在室温下进行.

## 3. 结果与讨论

图 1 为  $Z(X-\bar{Y})$  配置下得到的 4 块  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

\* 国家自然科学基金(批准号: 10474078)和陕西省自然科学基金(批准号: 2004A01)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: wangrm@mail.xjtu.edu.cn

样品的喇曼散射谱,根据选择定则该配置下可以观察到  $E_2$  和  $A_1(\text{LO})$  模.采用 325 nm 紫外光激发,由于  $A_1(\text{LO})$  模接近共振,所以与可见光激发情况不同<sup>[4]</sup>,  $A_1(\text{LO})$  模散射强度明显大于  $E_2$  模.在图中还可以观察到非常强的二阶  $A_1(\text{LO})$  声子散射峰,其散射强度接近一阶声子的 2 倍,散射峰形和半高宽也与一阶声子接近,完全没有声子态密度的特征,我们认为这是与带内 Fröhlich 相互作用相关的多共振效应引起的<sup>[5,6]</sup>.半导体中,由于激子效应可以在导带底以下形成一系列分立的束缚激子能级;由于电子-空穴对非束缚的库仑相关作用,也可以在带隙以上形成激子连续带(如图 2).根据 In 组分估算<sup>[7]</sup>,实验所用的 4 块  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  样品的带隙在 3.4—2.5 eV,入射光子能量为 3.81 eV,大于带隙.当入射光子能量进入连续吸收带时,可能产生多共振效应<sup>[8]</sup>.二阶散射过程对声子波矢没有要求,此时连续带和不同的激子基态、激发态都可能作为散射中间态参与散射,使二阶散射效率表达式中的几个能量分母同时达到共振,从而使二阶声子散射效率明显增强.对于极性 LO 声子,电子和声子间的耦合以 Fröhlich 相互作用为主,这种相互作用依赖于声子波矢  $q^{-1}$ .因为声子能量远小于带间电子跃迁能量,因此该过程主要由带内 Fröhlich 相互作用决定.如图 2,散射过程中,首先吸收入射光子,产生一个  $\alpha$  态的激子;第二步,通过电子-声子的 Fröhlich 相互作用,发射一个波矢为  $q$  的 LO 声子,激子跃迁到  $\beta$  态,再通过电子-声子作用发射另一个波矢为  $-q$  的 LO 声子,激子跃迁到  $\gamma$  态,最后激子复合,产生一个散射光子.在这些过程中,实的激子态充当了散射中间态,因而散射效率显著增强.因为散射过程与波矢  $q$  有关,所以要确定连续带或激子基态、激发态作为中间态参与散射的概率比较困难.但由于 Fröhlich 相互作用一般将声子波矢限制在比较小的范围内(远小于布里渊区边界波矢)<sup>[9]</sup>,因此认为,在我们的实验中,连续带充当散射中间态的贡献起主要作用.对于 Fröhlich 相互作用决定的小波矢声子的二阶散射,入射光子能量在连续吸收带中时,满足多共振条件的声子散射强度会显著增强,出现大于一阶声子散射强度的锐峰型散射峰.

表 1 给出了 4 个样品 A, B, C, D 的一阶和二阶 LO 声子散射峰的中心频率.可以看出,随样品 In 组分的增加,一阶和二阶  $A_1(\text{LO})$  声子频率均向低能方向移动.表 1 中  $\omega_{210} - 2\omega_{10}$  表示二阶 LO 声子频率与

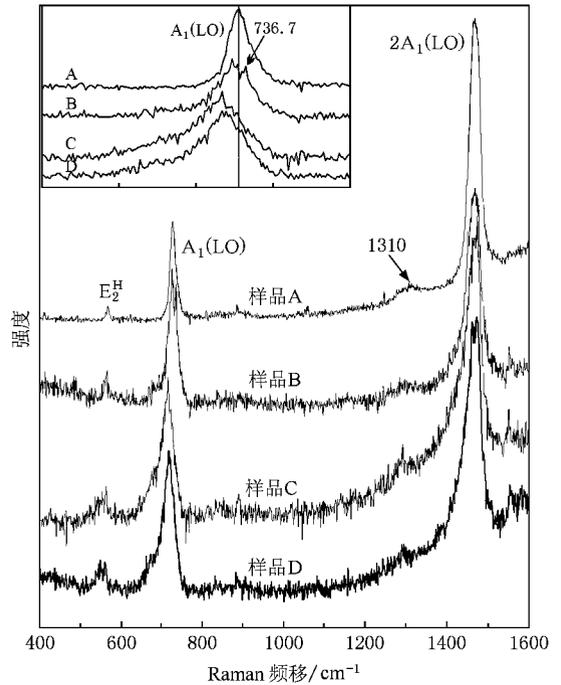


图 1 不同组分的  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  样品的喇曼散射谱

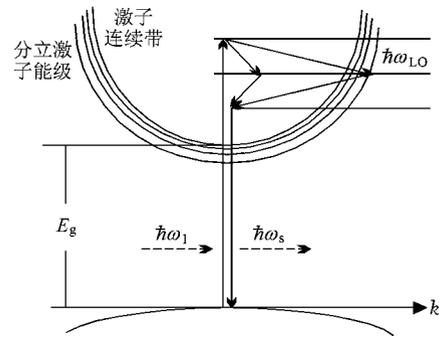


图 2 多共振二阶喇曼散射过程示意图

一阶声子频率的二倍之差.由此看出,实验测得的二阶声子散射峰均从一阶声子的二倍处向高能方向移动,移动量都在  $10\text{ cm}^{-1}$  以上,这远大于实验测量误差.并且,这个差值随样品中 In 组分的增加而增大,对于 In 组分较高的 C, D 两个样品,二阶声子峰从一阶声子的二倍处向高能方向分别移动了  $26.4\text{ cm}^{-1}$  和  $24.9\text{ cm}^{-1}$ .文献<sup>[10]</sup>报道在采用接近出射共振的能量(2.6 eV)激发时,观察到  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  的二阶 LO 声子散射峰向低能方向移动,文献<sup>[11]</sup>也报道在 488 nm (2.54 eV) 激发下, GaN 的二阶  $A_1(\text{LO})$  声子频率比带中心一阶  $A_1(\text{LO})$  声子频率的二倍小,认为是布里渊区边界附近声子参与散射的结果.我们在采

用大于带隙的光子能量激发时,得到的结果与上述报道刚好相反,二阶声子散射峰向高能方向移动,我们认为这是小波矢声子参与的多共振效应引起的.随样品 In 组分的增加,带隙减小,此时入射光子能量远大于带隙,二阶声子散射峰的蓝移量增大.

表 1 一阶和二阶 LO 声子的中心频率

	A	B	C	D
$\omega_{2LO}/\text{cm}^{-1}$	1471.6	1470.4	1469.2	1467.7
$\omega_{1LO}/\text{cm}^{-1}$	730.3	727.8	721.4	721.4
$(\omega_{2LO} - 2\omega_{1LO})/\text{cm}^{-1}$	11.0	14.8	26.4	24.9

图 1 内插图中给出了一阶  $A_1(\text{LO})$  声子的散射谱,由图中可以看出,随 In 组分的增加  $A_1(\text{LO})$  散射峰向低能方向移动,并且峰形明显加宽.目前的理论计算和实验研究结果<sup>[12-14]</sup>都表明 InGaN 的  $A_1(\text{LO})$  模具有单模行为,随 In 组分的增加,  $A_1(\text{LO})$  模向低频方向移动,这与我们的观察结果一致.其中样品 B 在  $736.7 \text{ cm}^{-1}$  处还存在一个峰,这个散射峰是由 GaN 缓冲层产生的.这是因为样品 B 的外延层比较薄,所以散射谱中存在来自缓冲层的信号. In 组分

较高的样品 C 和 D 的散射峰在低能方向存在拖尾,表现出明显的不对称线形.一般认为 InGaN 样品中组分不均匀或应力分布不均都会引起散射峰的不对称,而目前知道对于生长在 GaN 缓冲层上, In 组分为  $0.1 < x < 0.4$  的 InGaN 样品的临界厚度为  $150\text{--}5 \text{ nm}^{[15]}$ . 我们所用样品 C, D 的厚度为  $200 \text{ nm}$ , 大于临界厚度,可以认为外延层中应力是松弛的,应力对散射峰的影响不大.因此,我们认为散射峰低能方向的拖尾是相分离现象引起的.为此,我们利用 X 射线衍射对样品的 In 组分进行了分析.图 3 给出了样品 D 的 X 射线衍射谱和  $A_1(\text{LO})$  声子的喇曼散射谱.图 3(a) 是 XRD  $2\theta\text{-}\omega$  扫描的结果,我们利用 4 个高斯曲线对实验结果进行了拟合,得到 4 个衍射峰的位置分别为:  $33.664^\circ, 33.998^\circ, 34.267^\circ$  和  $34.579^\circ$ . 其中  $34.579^\circ$  为 GaN 缓冲层的 (0002) 衍射峰,其余 3 个为  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  的 (0002) 衍射峰.根据 Vegard 定律计算得到这 3 个衍射峰对应的 In 组分  $x$  分别为 0.26, 0.16 和 0.09. 分析结果显示,样品 D 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相分离的主要原因.

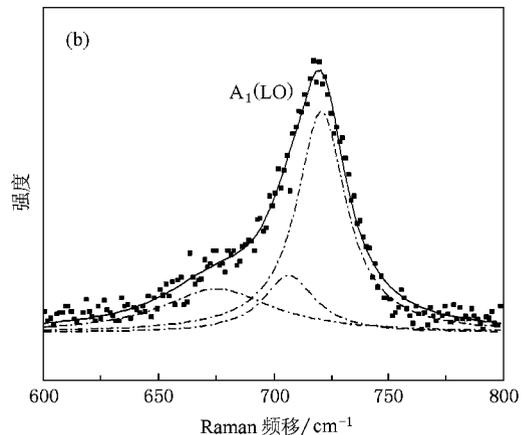
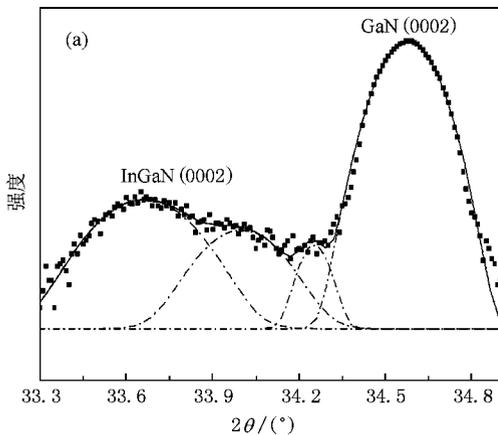


图 3 样品 D 的 X 射线衍射谱(a) 和  $A_1(\text{LO})$  声子的喇曼散射谱(b) 图中矩形点为实验测量数据,实线和虚线为拟合结果

表 2 样品 C 和 D 中  $A_1(\text{LO})$  声子频率的计算结果 和实验拟合结果的对比<sup>a)</sup>

样品	$x$	$\omega_1$	$\omega_2$	$\omega_R$	$\Delta_1$	$\Delta_2$
D	0.09	723.3	722.6	724.9	1.6	2.3
	0.16	714.6	712.2	710.9	3.7	1.3
	0.26	701.7	697.3	679.4	22.3	17.9
C	0.06	726.9	727.1	727.8	0.9	0.7
	0.15	715.8	713.6	717.3	1.5	3.7
	0.26	701.7	697.3	692.4	9.3	4.9

a)  $\omega_1, \omega_2$  表示公式(1)和(2)的计算结果;  $\omega_R$  表示喇曼实验拟合结果;  $\Delta_1 = |\omega_1 - \omega_R|, \Delta_2 = |\omega_2 - \omega_R|$

图 3(b) 为样品 D 的  $A_1(\text{LO})$  声子的喇曼散射谱,由于采用  $325 \text{ nm}$  光激发,穿透深度较小,谱中没有 GaN 缓冲层的信号.我们利用 3 个洛伦兹曲线对实验数据进行了拟合,得到的 3 个散射峰分别位于  $679.4, 710.9$  和  $724.9 \text{ cm}^{-1}$ . 目前已报道的  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  中  $A_1(\text{LO})$  声子频率随 In 组分变化的经验公式有<sup>[14]</sup>

$$\omega = 734 - 144x + a_1x(1 - x), \quad (1)$$

及<sup>[13]</sup>

$$\omega = (736 \pm 1) - (149 \pm 2)x. \quad (2)$$

公式(1)中对  $0 \leq x \leq 0.30$  的样品,  $a_1 = 27(\pm 3)$ . 根据 X 射线衍射测量得到的样品 C 和 D 的 In 组分  $x$ , 我们分别利用(1)和(2)式计算了  $A_1(\text{LO})$  声子频率, 并将计算结果与喇曼实验拟合结果进行了对比, 对比结果列于表 2 中. 由表 2 中的数据可以看出, 在 In 组分较低的情况下, 两个公式的计算结果与实验数据均能较好地符合, 而当 In 组分  $x$  接近 0.3 时, 两个样品中计算结果与实验数据的误差都明显地增大, 这可能是因为上述经验公式都是在  $x < 0.3$  的样品中得到的. 因此, 对于 In 组分较大的情况下  $A_1(\text{LO})$  声子的特性, 还需要做进一步的研究.

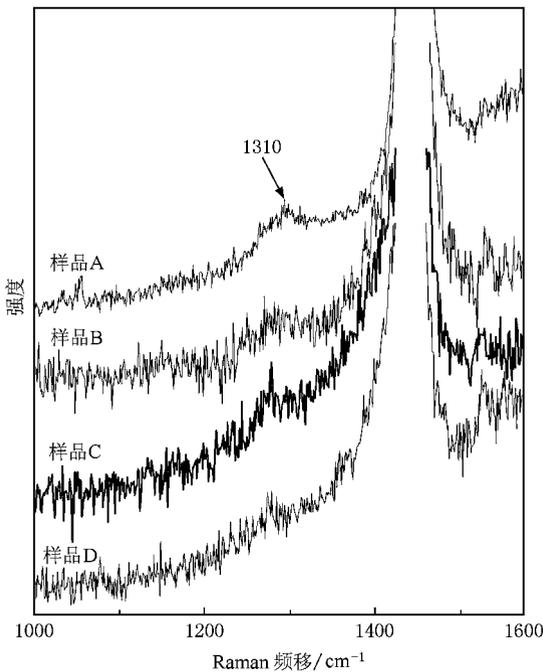


图 4 不同组分  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  样品的组合模

由图 4 可以看出, 散射谱中  $1310 \text{ cm}^{-1}$  附近存在一个弱峰, 其中样品 A 中此峰较明显, 随样品 In 组分的增加, 这个峰的散射强度减弱并略向低能方向移动. 文献 [16] 曾报道在 GaN 中  $1313 \text{ cm}^{-1}$  处观察到

一个峰, 这与我们观察到的散射峰位置相近. 由于  $1313 \text{ cm}^{-1}$  处的峰在  $A_1$ ,  $E_1$  和  $E_2$  对称性的谱中都出现, 且在  $A_1$  对称性的谱中散射强度较大, 因此认为可能是由带边声子产生的  $A_1$  或  $E_1$  或  $E_2$  声子的组合模. 文献 [11] 报道 GaN 的二阶谱中  $1318 \text{ cm}^{-1}$  处存在一个弱峰, 认为是  $E_2$  声子的组合模. 目前在  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  材料中, 关于二阶声子组合模的报道非常少. 从我们采用的实验配置 (X-Y) 看, 观察到  $E_1$  声子组合模的可能性很小. 而如果  $1310 \text{ cm}^{-1}$  是  $A_1$  声子的组合模, 在采用  $325 \text{ nm}$  紫外光激发的情况下, 应该得到共振增强, 但此峰散射强度并未增强, 因此我们认为它是  $E_2$  声子的组合模. 在图 1 中可以观察到, 随样品 In 组分的增加,  $E_2$  声子散射峰向低能方向移动, 因而其组合模也向低能方向移动.

## 4. 结 论

在大于带隙能量激发下, 4 个组分不同的  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  样品的喇曼谱中均出现明显增强的二阶  $A_1(\text{LO})$  声子散射峰, 其散射强度接近一阶声子的 2 倍. 散射峰形和半高宽与一阶声子相似, 且都从一阶声子的二倍处向高能方向移动, 移动量随样品中 In 组分的增加而增大, 认为这是带内 Fröhlich 相互作用决定的多共振效应引起的.

随样品 In 组分的增加,  $A_1(\text{LO})$  声子频率向低能方向移动. 样品 C 和 D 的散射峰在低能方向存在拖尾, 表现出明显的不对称线形. X 射线衍射和喇曼散射结果都显示样品存在相分离现象. 根据声子频率随 In 组分变化的经验公式的计算结果与喇曼实验结果的对比显示, In 组分较低时两者符合较好, 当 In 组分接近 0.3 时, 误差明显增大.

4 个样品的喇曼谱中, 在  $1310 \text{ cm}^{-1}$  附近都存在一个弱峰, 随 In 组分增加, 这个峰的散射强度减弱并略向低能方向移动, 认为它是  $E_2$  声子的组合模.

- [1] Lin T Y 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 880  
 [2] Xiong G, Li C 2000 *J. Light Scattering* **12** 71 (in Chinese) 熊光、李 灿 2000 光散射学报 **12** 71  
 [3] Ding Z B, Wang Q, Wang K, Wang H, Chen T X, Zhang G Y, Yao S D 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2873 (in Chinese) [丁志博、王琦、王 坤、王 欢、陈田祥、姚淑德 2007 物理学报

**56** 2873]

- [4] Wang R M, Chen G D, Zhu Y Z 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 914 (in Chinese) 王瑞敏、陈光德、竹有章 2006 物理学报 **55** 914  
 [5] Garcia-Cristobal A, Cantarero A, Trallero-Giner C, Cardona M 1994 *Phys. Rev. B* **49** 13430  
 [6] Alexandrou A, Pusep Y, Cardona M 1989 *Phys. Rev. B* **39** 8308

- [ 7 ] Jain S C , Willander M , Narayan J , van Overstraeten R 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 965
- [ 8 ] Cardona M 1975 *Light Scattering in Solids* ( New York : Springer ) p138
- [ 9 ] Richard M M 1974 *Phys. Rev. B* **10** 2620
- [ 10 ] Hernandez S , Cusco R , Pastor D , Artus L , O 'Donnell P K , Martin W , Watson I M , Nanishi Y , Calleja E 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 013511
- [ 11 ] Murugkar S , Merlin R , Botchkarev A , Salvador A , Morkoc H 1995 *J. Appl. Phys.* **77** 6042
- [ 12 ] Grille H , Schnittler C H , Bechstedt F 2000 *Phys. Rev. B* **61** 6091
- [ 13 ] Correia M R ,Pereira S ,Pereira E ,Frandon J ,Alves E 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 4761
- [ 14 ] Kasic A , Schubert M , Off J ,Kuhn B , Scholz F , Einfeldt S , Bottcher T , Hommel D , As D T , Kohler U , Dadgar A , Krost A , Saitoy , Nanishi Y , Correia M R , Pereira S , Darakchieva V , Monemar B , Amano H , Akasaki I , Wagner G 2003 *Phys. Stat. Sol. ( c )* **0** 1750
- [ 15 ] Kontos A G , Raptis Y S , Pelekanos N T , Georgakilas A , Bellet-Amalric E , Jalabert D 2005 *Phys. Rev. B* **72** 155336
- [ 16 ] Siegle H , Kaczmarcayk H , Filippidis L , Litvinchuk A P , Hoffmann A , Thomsen C 1997 *Phys. Rev. B* **55** 7000

## Ultraviolet resonant Raman scattering in InGaN films<sup>\*</sup>

Wang Rui-Min<sup>†</sup>    Chen Guang-De

( School of Science , Xi 'an Jiaotong University , Xi 'an 710049 ,China )

( Received 26 May 2008 ; revised manuscript received 21 August 2008 )

### Abstract

Ultraviolet Raman scattering spectra of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  films with different In compositions were investigated using 325 nm laser line. For photon energy above the energy gap, strong enhanced  $2A_1(\text{LO})$  phonon scattering lines were observed. Four 2LO peaks shift from twice the energy of the first-order LO peak, to the high energy end and the shifts increase with In contents in the samples. It is attributed to the multiple resonance resulting from intraband-Fröhlich interaction. The composition dependence of LO phonon mode frequency and line shape was analysed. The phase separation was observed in Raman spectra and compared with the data of X-ray diffraction. Furthermore, the  $E_2$  phonon combination mode of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  was observed at about  $1310 \text{ cm}^{-1}$ .

**Keywords :**  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  alloy , ultraviolet resonant Raman scattering , second-order phonon , phase separation

**PACC :** 7830 , 7280E

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10474078 ) and the Natural Science Foundation of Shaanxi Province , China ( Grant No. 2004A01 ).

<sup>†</sup> E-mail : wangrm@mail.xjtu.edu.cn