

Резонансное рамановское рассеяние и дисперсия полярных оптических и акустических фононов в гексагональном InN

© В.Ю. Давыдов^{*†}, А.А. Клочихин^{*,**}, А.Н. Смирнов^{*}, И.Ю. Страшкова^{*}, А.С. Крылов⁺,
 Hai Lu[×], William J. Schaff[×], H.-M. Lee[°], Y.-L. Hong[°], S. Gwo[°]

^{*} Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
 194021 Санкт-Петербург, Россия

^{**} Институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Российской академии наук,
 350000 Санкт-Петербург, Россия

⁺ Институт физики им. Л.В. Киренского Российской академии наук,
 660036 Красноярск, Россия

[×] Department of Electrical and Computer Engineering, Cornell University,
 Ithaca, New York 14853, USA

[°] Department of Physics, National Tsing-Hua University,
 Taiwan, Republic of China

(Получена 18 августа 2009 г. Принята к печати 25 августа 2009 г.)

Показано, что исследование зависимости примесного резонансного рамановского рассеяния 1-го порядка от частоты возбуждающего света позволяет наблюдать дисперсию полярных оптических и акустических ветвей колебательного спектра гексагонального InN в широкой области волновых векторов. Установлено, что величины волновых векторов возбуждаемых фононов однозначно связаны с энергией возбуждающего фотона. Проведены измерения частот продольных оптических фононов $E_1(\text{LO})$ и $A_1(\text{LO})$ гексагонального InN при изменении энергии возбуждающего света в диапазоне от 2.81 до 1.17 эВ и продольных акустических фононов — в диапазоне от 2.81 до 1.83 эВ. Полученные зависимости позволили экстраполировать дисперсии фононов $A_1(\text{LO})$ и $E_1(\text{LO})$ вплоть до точки Γ зоны Бриллюэна и оценить центрозонные энергии этих ветвей, величины которых до сих пор не установлены однозначно.

1. Введение

Фононные дисперсионные кривые относятся к важнейшим характеристикам колебательного спектра кристалла. Как правило, данные о них получают из экспериментов по рассеянию медленных нейтронов на совершенных монокристаллических образцах достаточно большого размера. Такие эксперименты невозможны для InN, который выращивается только в виде эпитаксиальных слоев с толщиной, не превосходящей 10 мкм. Другим, менее прямым, но достаточно информативным методом, который позволяет получать сведения как об энергиях фононов в центре зоны Бриллюэна, так и в высокосимметричных точках на ее границе, является раман-спектроскопия [1]. Однако данные, полученные этим методом, для гексагонального InN достаточно противоречивы. Даже такие важнейшие характеристики, как значения энергий продольных оптических (LO) фононов в точке Γ , пока не установлены однозначно. Согласно теоретико-групповому анализу, в рамановском спектре первого порядка гексагонального InN должны наблюдаться два продольных фонона, имеющих симметрию $A_1(\text{LO})$ и $E_1(\text{LO})$ [2]. Как отмечалось в литературе, особенностью рамановского спектра гексагонального InN является наличие линий в диапазоне $583\text{--}591\text{ см}^{-1}$, положение которых слабо изменяется при изменении концентрации свободных электронов в широких пределах. Эти линии были приписаны фононам $A_1(\text{LO})$ с большими волновыми векторами, которые проявляются

в спектре вследствие рамановского процесса, происходящего с нарушением закона сохранения волнового вектора из-за рассеяния на примесях и дефектах [3–5]. Согласие между теоретическим рассмотрением и экспериментальными данными было достигнуто в этих работах, когда величина волнового вектора становится больше, чем верхняя граница затухания Ландау [4], или существенно больше, чем волновой вектор Томаса–Ферми [5]. Однако наблюдаемый разброс в измеряемых частотах фонона $A_1(\text{LO})$ $583\text{--}591\text{ см}^{-1}$ пока не нашел своего объяснения. Анализ поведения фононов симметрии $E_1(\text{LO})$ в литературе отсутствует. Имеются также данные, что изменение энергии возбуждающего излучения приводит к изменению частот как продольного фонона симметрии $A_1(\text{LO})$ [6,7], так и продольного фонона симметрии $E_1(\text{LO})$ [7] в рамановском спектре InN. Однако физические причины, лежащие в основе наблюдаемых изменений, в этих работах не рассматриваются.

В данной работе методом раман-спектроскопии проведено систематическое исследование зависимостей частот колебаний $E_1(\text{LO})$ и $A_1(\text{LO})$ гексагонального InN от энергии возбуждающего фотона. Мы показываем, что изменения частот продольных оптических колебаний находятся в пределах, которые обусловлены дисперсиями этих мод, а физическим механизмом, определяющим величины волновых векторов этих колебаний, является закон сохранения энергии в промежуточных состояниях амплитуды резонансного рассеяния. Мы показываем также, что при наличии примесей полярные

[†] E-mail: valery.davydov@mail.ioffe.ru

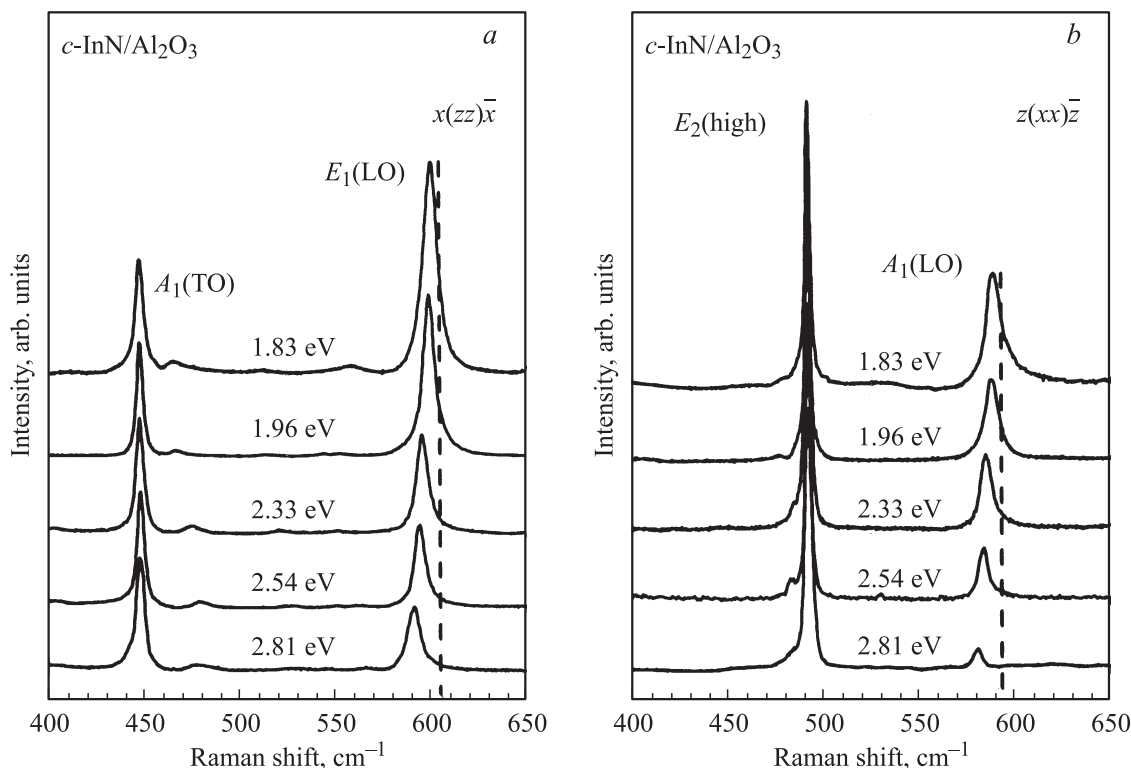


Рис. 1. Поляризованные рамановские спектры нелегированного образца *c*-InN (Gs2054), полученные при энергиях возбуждения в диапазоне от 2.81 до 1.83 эВ (указаны около кривых). Геометрии рассеяния $x(zz)\bar{x}$ (рис. *a*) и $z(xx)\bar{z}$ (рис. *b*) использованы для регистрации фоновых мод $E_1(\text{LO})$ и $A_1(\text{LO})$, соответственно. Здесь z — направление гексагональной оси InN. Штриховой линией показаны оцененные частоты фоновых мод $E_1(\text{LO})$ и $A_1(\text{LO})$ в точке Γ зоны Бриллюэна.

акустические фононы с большими волновыми векторами активны в резонансном рамановском рассеянии 1-го порядка InN. Предварительные данные, полученные в ходе проведенных исследований, опубликованы в статье [8].

2. Методика и экспериментальные результаты

Образцы гексагонального InN были выращены методом молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота (МПЭ ПА). Детали технологического процесса можно найти в работах [9,10]. Основные характеристики образцов приведены в таблице. He–Cd-лазер, Ar-лазер и лазер Nd:YAG были использованы для возбуждения рамановских спектров в диапазоне 2.81–1.17 эВ. Измерения рамановских спектров при изменении энергии возбуждающего излучения в диапазоне

от 2.81 до 1.83 эВ проводились на тройном рамановском спектрометре Jobin-Yvon Horiba T64000. Спектры при возбуждении 1.17 эВ были получены на рамановском фурье-спектрометре Bruker RFS100/S. Все спектры были записаны при комнатной температуре. Во всех измерениях использовалась геометрия рассеяния „назад“. Исходно нелегированный толстый слой *c*-InN (образец Gs2054), выращенный на *c*-плоскости сапфира, был использован для получения данных о частотах фононов $E_1(\text{LO})$ и $A_1(\text{LO})$ при возбуждающих энергиях в диапазоне 2.81–1.83 эВ. Геометрии рассеяния от торцевой части и плоскости этого слоя использовались для получения данных о фоновых модах $E_1(\text{LO})$ и $A_1(\text{LO})$ соответственно. Наличие интенсивной люминесценции препятствует измерению рамановских спектров на нелегированных слоях InN при использовании энергии возбуждения 1.17 эВ. Чтобы решить эту проблему, были исследованы слои InN, легированные Mg. В этих слоях люминесценция при комнатной температуре не наблюдается, что позволило уверенно зарегистрировать их рамановские спектры. Исследования фонона $E_1(\text{LO})$ проводились на образце *a*-InN:Mg (образец 071125), выращенном на *r*-плоскости сапфира. Гексагональная ось слоя InN у этого образца имеет фиксированное направление, параллельное плоскости подложки. Исследования фонона $A_1(\text{LO})$ проводились на образце *c*-InN:Mg

Параметры образцов InN

Образец	слой InN	$n_e, \text{см}^{-3}$	$n_{\text{Mg}}, \text{см}^{-3}$	Толщина, мкм
Gs2054	<i>c</i> -InN	$3.5 \cdot 10^{17}$	—	5.5
071125	<i>a</i> -InN:Mg	$2.8 \cdot 10^{18}$	$2 \cdot 10^{18}$	1.3
Gs1810	<i>c</i> -InN:Mg	$1.9 \cdot 10^{18}$	$6 \cdot 10^{18}$	0.5

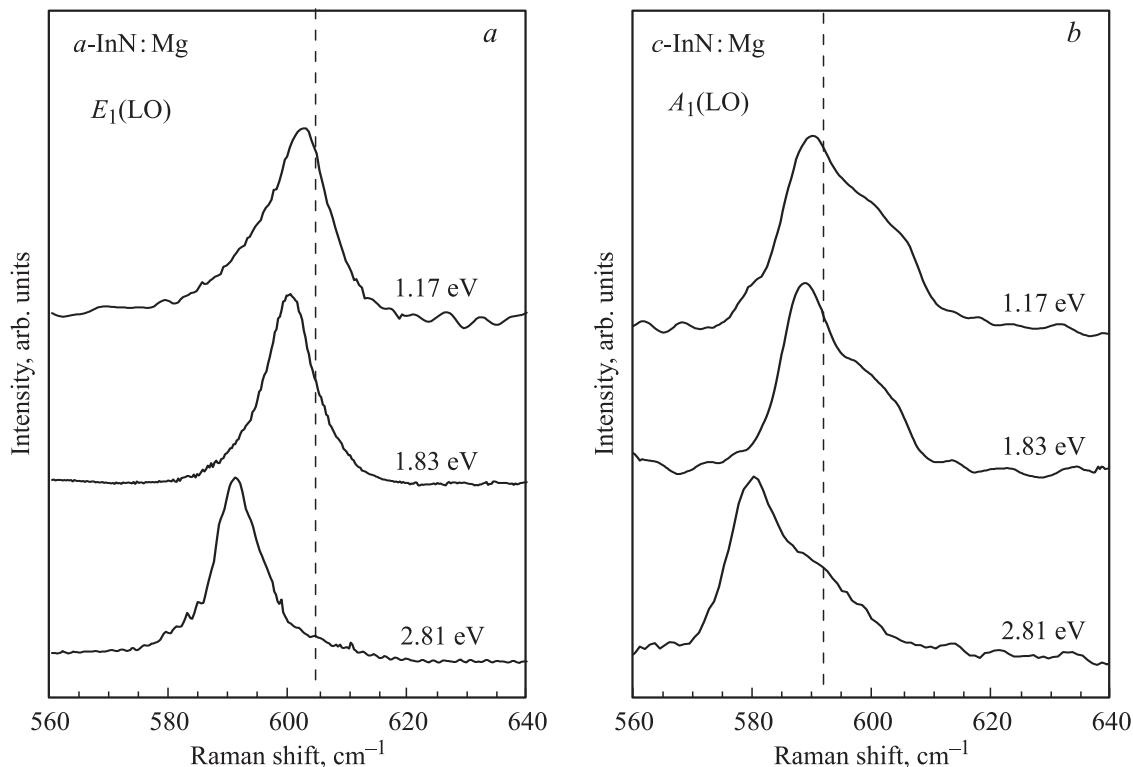


Рис. 2. Поляризованные рамановские спектры легированных Mg образцов *a*-InN (071125) (*a*) и *c*-InN (Gs1810) (*b*), полученные при энергиях возбуждения в диапазоне от 2.81 до 1.17 эВ (указаны на рисунках). Геометрии рассеяния $x(zz)\bar{x}$ и $z(xx)\bar{z}$, где z — направление гексагональной оси InN, использованы для регистрации фононных мод $E_1(\text{LO})$ и $A_1(\text{LO})$ соответственно. Штриховой линией показаны оцененные частоты фононных мод $E_1(\text{LO})$ и $A_1(\text{LO})$ в точке Г.

(образец Gs1810), выращенном на *c*-плоскости сапфира. У этого образца гексагональная ось слоя InN направлена перпендикулярно к плоскости подложки.

На рис. 1, *a, b* представлены поляризованные рамановские спектры нелегированного *c*-InN (Gs2054), измеренные в области оптических фононов. Спектры нормированы на интенсивности фононных мод $A_1(\text{TO})$ или $E_2(\text{high})$ и сдвинуты вдоль вертикальной оси. Можно видеть, что частоты фононов $A_1(\text{TO}) = 449.0 \text{ см}^{-1}$ и $E_2(\text{high}) = 491.5 \text{ см}^{-1}$ не изменяются при изменении энергии возбуждающего излучения. Однако фононные линии $E_1(\text{LO})$ и $A_1(\text{LO})$ сдвигаются в высокочастотную сторону спектра и увеличивают свою интенсивность с уменьшением энергии возбуждающего излучения. Так, например, при возбуждении энергией 2.81 эВ их частоты равны $E_1(\text{LO}) = 591.0 \text{ см}^{-1}$ и $A_1(\text{LO}) = 580.5 \text{ см}^{-1}$. Когда энергия возбуждения уменьшается до 1.83 эВ, их частоты становятся равными $E_1(\text{LO}) = 599.0 \text{ см}^{-1}$ и $A_1(\text{LO}) = 587.5 \text{ см}^{-1}$.

На рис. 2, *a* показаны поляризованные рамановские спектры в области оптических фононов, полученные для легирования Mg образца *a*-InN (образец 071125). Как показали измерения с использованием энергий возбуждения в диапазоне от 2.81 до 1.83 эВ, слабое легирование Mg не изменяет частоту фононной линии $E_1(\text{LO})$ и очень незначительно увеличивает ее ширину

по сравнению с нелегированным образцом InN. Эти результаты позволяют заключить, что рамановский спектр, измеряемый на *a*-InN:Mg, может быть использован для оценки частоты $E_1(\text{LO})$ фонона при возбуждении 1.17 эВ. Было установлено, что для этой энергии возбуждения $E_1(\text{LO}) = 602.0 \text{ см}^{-1}$.

На рис. 2, *b* показаны поляризованные рамановские спектры в области оптических фононов, полученные для *c*-InN:Mg (Gs1810). Концентрация Mg в этом образце выше, чем в *a*-InN:Mg (см. таблицу). Видно, что в спектре этого образца на высокочастотной стороне фононной линии $A_1(\text{LO})$ появляется особенность. Мы связываем ее с проявлением запрещенной в этой геометрии рассеяния фононной моды $E_1(\text{LO})$, которая возникает вследствие нарушения правил отбора, вызванных увеличением структурных дефектов при легировании Mg. В то же время измерения при энергиях возбуждения в диапазоне от 2.81 до 1.83 эВ выявили, что частота максимума $A_1(\text{LO})$ оказалась одинаковой для *c*-InN:Mg и нелегированного *c*-InN. Такое совпадение частот позволяет использовать рамановский спектр *c*-InN:Mg для оценки частоты фонона $A_1(\text{LO})$ при возбуждении с энергией 1.17 эВ. Было установлено, что для этой энергии возбуждения максимум линии составляет $A_1(\text{LO}) = 590.5 \text{ см}^{-1}$.

3. Теория

3.1. Амплитуда и сечение резонансного рамановского рассеяния

Особенности электронной зонной структуры InN играют важную роль в формировании процесса рамановского рассеяния в области межзонного поглощения. Электронный спектр InN в широком диапазоне энергий характерен относительной простотой, поскольку боковые экстремумы зоны проводимости отсутствуют до энергии порядка 4 эВ [11]. Прямые межзонные электромагнитные переходы из валентных зон в зону проводимости охватывают широкую область энергий и волновых векторов рождающихся электронно-дырочных пар, причем всю эту область можно рассматривать как окрестность Γ -точки, игнорируя влияние боковых экстремумов. Это создает условия для описания резонансного рамановского процесса в приближении эффективной массы [12]. Вследствие малой величины запрещенной зоны ($E_g = 0.67$ эВ при низких температурах [13]) резонансный механизм рамановского рассеяния в InN имеет место при возбуждении от инфракрасного до ультрафиолетового диапазона энергий. При этом происходит рождение реальных электронно-дырочных пар с энергией, равной энергии поглощаемого фотона, их последующее рассеяние на дефектах и релаксация с возбуждением колебаний $A_1(\text{LO})$ и $E_1(\text{LO})$, которая предшествует излучению рассеянного фотона. Энергия и волновой вектор относительного движения электронно-дырочной пары оказываются однозначно связанными с энергией возбуждающего или излучаемого фотона. Двойной резонанс в амплитуде рассеяния приводит к тому, что волновой вектор рождающегося фонона, равный волновому вектору центра масс электронно-дырочной пары, оказывается связанным с волновым вектором относительно движения, который существенно больше волнового вектора падающего или рассеянного фотона.

Для описания рамановского процесса 1-го порядка при учете влияния примесных центров необходимо вычислить амплитуду рассеяния в 4-м порядке теории возмущений. Амплитуда помимо 2-го порядка по электромагнитному взаимодействию H'_{em} включает взаимодействие фотовозбужденных электронно-дырочных пар с фононом H_{int} , а также взаимодействие электрона и дырки H_i с примесным центром. Схематически выражение для амплитуды можно представить в виде

$$A \propto \left\{ \sum_{\lambda, \lambda'} \frac{[H'_{\text{em}}]_{0, \lambda} [H_{\text{int}}]_{\lambda, \lambda'} [H_i]_{\lambda', \lambda''} [H'_{\text{em}}]_{\lambda'', 0}}{\hbar^3 (\omega - \Omega_{\lambda, 0}) (\omega' - \Omega_{\lambda', 0}) (\omega' - \Omega_{\lambda'', 0})} \right\}. \quad (1)$$

Здесь ω и ω' — частоты падающего и рассеянного фотонов, $\Omega_{\lambda, 0}$, $\Omega_{\lambda', 0}$ и $\Omega_{\lambda'', 0}$ — частоты межзонных переходов.

В дальнейшем мы предположим, что электрон-фононное взаимодействие фотовозбужденных электрона и дырки описывается внутризонным матричным элементом фрёлиховского взаимодействия [14], а рассеяние на

заряженном центре — также внутризонным матричным элементом кулоновского взаимодействия.

При условии возбуждения рамановского процесса фотонами с энергией, превышающей порог поглощения, процесс становится резонансным в том смысле, что промежуточные состояния амплитуды рассеяния из виртуальных превращаются в реальные. Для дальнейшего необходимо выяснить те ограничения на величины волновых векторов фононов, которые возникают за счет знаменателей амплитуды (1), если возбуждение рассеяния производится в области собственного межзонного поглощения и два знаменателя (1) могут одновременно обращаться в нуль [12]. Свойства амплитуды рассеяния (1) сходны со свойствами амплитуды рамановского рассеяния 2-го порядка, которое происходит без участия примеси, а в результате двукратного внутризонного взаимодействия с продольным оптическим фононом [12, 15].

Выпишем выражение для амплитуды рассеяния, пренебрегая зависимостью от волновых векторов падающего и рассеянного фотонов и сохраняя лишь знаменатели амплитуды

$$A(q, \omega) \propto \int \frac{d^3 p d^3 p_1 d^3 p_2}{(\omega - \Omega_p^{\text{eh}})(\omega' - \Omega_{p_2}^{\text{eh}})(\omega_1 - \Omega_{p_1}^{\text{eh}} - \hbar q^2/2M)} \times [\delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_1 + \mathbf{q}^e) - \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_1 + \mathbf{q}^h)] \times [\delta(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2 + \mathbf{q}^e) - \delta(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2 + \mathbf{q}^h)], \quad (2)$$

где $\Omega_p^{\text{eh}} = E_g/\hbar + \hbar p^2/2\mu$, E_g — ширина запрещенной зоны, $\mu = m_e m_h / (m_e + m_h)$ — приведенная эффективная масса электрона и дырки, M — трансляционная масса пары, $q^{e,h} = q\mu/m_{e,h}$, а $\hbar^2 p^2/2\mu$ — кинетическая энергия относительного движения электронно-дырочной пары.

Полное выражение для амплитуды содержит два слагаемых вида (2). В первом слагаемом амплитуды $\omega_1 = \omega$. Второе слагаемое амплитуды получается в результате подстановки $\omega_1 = \omega'$, где ω и ω' — частоты падающего и рассеянного фотонов.

Интегрирование по $d^3 p_1$ и $d^3 p_2$ выполняется с помощью δ -функций. В результате получаем

$$A(q, \omega) \propto \frac{v_c}{(2\pi)^3} \int d^3 p \left[\frac{1}{D(\omega, p) D^e(\omega', \mathbf{p} - \mathbf{q}) D(\omega', p)} - \frac{1}{D(\omega, p) D^h(\omega', \mathbf{p} - \mathbf{q}) D^h(\omega, \mathbf{p} - \mathbf{q})} \right], \quad (3)$$

где v_c — объем элементарной ячейки и

$$D(\omega, p) = \left(\Delta - \frac{\hbar p^2}{2\mu} + i\gamma \right),$$

$$D^e(\omega', \mathbf{p} - \mathbf{q}) = \Delta' - \frac{\hbar(\mathbf{p} - \mathbf{q})^2}{2m_e} - \frac{\hbar p^2}{2m_h} + i\gamma,$$

$$D^h(\omega', \mathbf{p} - \mathbf{q}) = \Delta' - \frac{\hbar(\mathbf{p} - \mathbf{q})^2}{2m_h} - \frac{\hbar p^2}{2m_e} + i\gamma,$$

$$D(\omega', p) = \Delta' - \frac{\hbar p^2}{2\mu} + i\gamma,$$

$$D^\mu(\omega', \mathbf{p} - \mathbf{q}) = \Delta' - \frac{\hbar(\mathbf{p} - \mathbf{q})^2}{2\mu} + i\gamma.$$

Здесь $\Delta = (\omega - E_g/\hbar)$, $\Delta' = (\omega' - E_g/\hbar)$, а γ — затухание электронно-дырочных пар в промежуточных состояниях. Еще один вклад в амплитуду получается заменой $m_e \rightleftharpoons m_h$, и, наконец, еще два слагаемых получаются из полученных выражений заменой $\Delta \rightleftharpoons \Delta'$.

Интегрирование по углу между векторами \mathbf{p} и \mathbf{q} приводит после суммирования всех слагаемых к выражению

$$A(q, \omega) \propto \frac{v_c}{(2\pi)^2} \int p^2 dp \frac{(m_e + m_h)}{\hbar p q} \frac{1}{D(\omega, p)D(\omega', p)} \times \{ [-L_\mu(\Delta) + L_{m_e}(\Delta) + L_{m_h}(\Delta)] + [-L_\mu(\Delta') + L_{m_e}(\Delta') + L_{m_h}(\Delta')] \}. \quad (4)$$

Здесь

$$L_\mu(\Delta) = \ln \left[\frac{\Delta - \frac{\hbar(p-q)^2}{2\mu} + i\gamma}{\Delta - \frac{\hbar(p+q)^2}{2\mu} + i\gamma} \right], \quad (5)$$

$$L_{m_e}(\Delta) = \ln \left[\frac{\Delta - \frac{\hbar(p-q)^2}{2m_e} - \frac{\hbar p^2}{2m_h} + i\gamma}{\Delta - \frac{\hbar(p+q)^2}{2m_e} - \frac{\hbar p^2}{2m_h} + i\gamma} \right], \quad (6)$$

а выражение для $L_{m_h}(\Delta)$ получается из (6) заменой $m_e \rightarrow m_h$.

Остальные три функции получаются заменой $\Delta \rightarrow \Delta'$.

3.2. Интерференция резонансных слагаемых амплитуды рассеяния и выделение волновых векторов фононов

Далее мы покажем, что интерференция вкладов в амплитуду рассеяния, обусловленных реальными процессами поглощения падающих и излучения рассеянных фотонов, приводит к ограничению на величину волновых векторов фононов. Для простоты мы не будем учитывать в этом рассмотрении затухание электронно-дырочных пар в промежуточных состояниях и представим вещественную и мнимую части первого и второго резонансных знаменателей (4) в виде

$$D(\omega, p) = \frac{1}{(\Delta - \hbar p^2/2\mu)p} + i\pi\delta\left(\Delta - \frac{\hbar p^2}{2\mu}\right) \quad (7)$$

и

$$D(\omega', p) = \frac{1}{(\Delta' - \hbar p^2/2\mu)p} + i\pi\delta\left(\Delta' - \frac{\hbar p^2}{2\mu}\right). \quad (8)$$

Далее проведем интегрирование по dp^2 выражения (4) с помощью δ -функций из (7) и (8), выражающих закон сохранения энергии при электромагнитных переходах.

Рассмотрим подробнее вклады в амплитуду, возникающие от слагаемых $L_\mu(\Delta)$ и $L_\mu(\Delta')$:

$$A(q, \omega) \propto \left[\frac{2\mu(m_e + m_h)v_c}{(2\pi)^2 \hbar^2 q} \right] \frac{2\mu}{\hbar(p_\omega + p_{\omega'})} \frac{1}{(p_\omega - p_{\omega'})} \times \{ [\ln(2p_\omega - q) - \ln(2p_{\omega'} - q)] - [\ln(2p_\omega + q) - \ln(2p_{\omega'} + q)] \},$$

где $p_\omega = \sqrt{2\mu\Delta/\hbar}$ и $p_{\omega'} = \sqrt{2\mu\Delta'/\hbar}$. Принимая во внимание, что

$$p_\omega, p_{\omega'} \gg (p_\omega - p_{\omega'}),$$

мы можем произвести замену отношения разностей на производную

$$\frac{1}{(p_\omega - p_{\omega'})} [\ln(2p_\omega - q) - \ln(2p_{\omega'} - q)] \approx \frac{d}{dp_\omega} \ln(2p_\omega - q) = \frac{1}{(2p_{\omega'} - q)}.$$

Аналогичным образом преобразуются и все оставшиеся вклады в амплитуду, так что амплитуда рассеяния оказывается пропорциональной $1/(2p_\omega - q)$ или $1/(2p_{\omega'} - q)$.

Сечение рассеяния будет содержать квадраты модулей этих выражений. Таким образом, волновой вектор фонона оказывается равным $q = 2p_\omega$ или $q = 2p_{\omega'}$, т.е. определяется волновым вектором относительного движения электронно-дырочной пары, который в свою очередь определяется частотой возбуждающего или рассеянного света.

3.3. Сечение рассеяния

Исследуем теперь сечение рассеяния с учетом затухания электронно-дырочной пары в промежуточном состоянии γ . Для этой цели представим одно из слагаемых, например $L_{m_e}(\Delta)$, при $p = p_\omega$ в виде

$$L_{m_e}(\Delta) = \ln \left[\frac{2p_\omega - q + i2m_e\gamma/\hbar q}{-2p_\omega - q + i2m_e\gamma/\hbar q} \right].$$

Таким образом, для учета затухания достаточно произвести замену вида

$$\frac{1}{(2p_\omega - q)} \rightarrow \frac{1}{(2p_\omega - q) + i2m\gamma/\hbar q},$$

где $m = m_e, m_h$ или μ .

В результате вклад в амплитуду рассеяния за счет интерференции реальных электромагнитных переходов принимает вид

$$A(q, \omega) \propto \left[\frac{2\mu(m_e + m_h)v_c}{(2\pi)^2 \hbar^2 q} \right] \frac{2\mu}{\hbar(p_\omega + p_{\omega'})} \times \left[\frac{p_\omega}{(p_\omega^2 - q^2/4 - i\mu\gamma/\hbar)} + \frac{p_{\omega'}}{(p_{\omega'}^2 - q^2/4 - i\mu\gamma/\hbar)} \right]. \quad (9)$$

При вычислении сечения рассеяния необходимо также учесть экранировку свободными носителями кулоновского взаимодействия электронов и дырок с примесным центром:

$$H_i(q) = \frac{4\pi Ze}{v_c q^2 [\varepsilon_\infty + \chi_q(0)]} \approx \frac{4\pi Ze}{v_c \varepsilon_\infty (q^2 + q_{TF}^2)}, \quad (10)$$

где $\chi_q(0)$ — восприимчивость свободных электронов в статическом пределе, $q_{TF} = \sqrt{3\omega_{pl}^2/v_F^2}$ — волновой вектор Томаса–Ферми, ω_{pl} — частота плазменных колебаний при нулевом волновом векторе, v_F — скорость электронов на поверхности Ферми.

Окончательно выражение для сечения рассеяния за счет фрёлиховского взаимодействия и рассеяния электронно-дырочной пары на заряженных примесях получается в результате интегрирования квадрата модуля амплитуды рассеяния по dq^2 :

$$\sigma(\omega) \propto \frac{N_i}{2\pi^2} \frac{p_\omega}{(p_\omega + p_{\omega'})^2} \left| \frac{4\pi Ze}{v_c \varepsilon_\infty (4p_\omega^2 + q_{TF}^2)} \right|^2 \frac{1}{\mu\gamma/\hbar} \frac{2\pi}{\hbar} \times \delta[\omega - \omega' - \Omega_{LO}(q = 2p_\omega)], \quad (11)$$

где N_i — концентрация примесных центров. Аналогичный вклад возникает от резонанса по рассеянному свету и получается из (11) заменой $p_\omega \rightleftharpoons p_{\omega'}$.

Пока значение q находится за пределами верхней границы затухания Ландау, т. е. пока

$$2p_\omega > 2p_F + \sqrt{2m^* \Omega_{LO}/\hbar},$$

в результате акта резонансного рассеяния появляется незэкранированный фонон продольной оптической ветви при $q \approx 2p_\omega$. Этот вид сечения характерен для образцов InN с не слишком большой концентрацией электронов. Как следует из выражения (9), значения волновых векторов фононов определены с точностью до затухания электронно-дырочной пары, т. е. $q = 2p_\omega \pm \sqrt{2\mu\gamma/\hbar}$ и $q = 2p_{\omega'} \pm \sqrt{2\mu\gamma/\hbar}$. Таким образом, интервал значений волновых векторов фононов возрастает с увеличением затухания электронно-дырочной пары.

4. Обсуждение результатов теории и эксперимента

4.1. Дисперсия электронных зон и продольных оптических ветвей

Проведенный выше анализ амплитуды резонансного рамановского процесса за счет фрёлиховского взаимодействия ЛО-колебаний с электронами и дырками и внутризонного рассеяния электронно-дырочных пар на заряженных примесях показал, что волновой вектор фонона q определяется частотой возбуждающего или рассеянного света. В то же время, как следует из выражения (4), величина волнового вектора фонона зависит от дис-

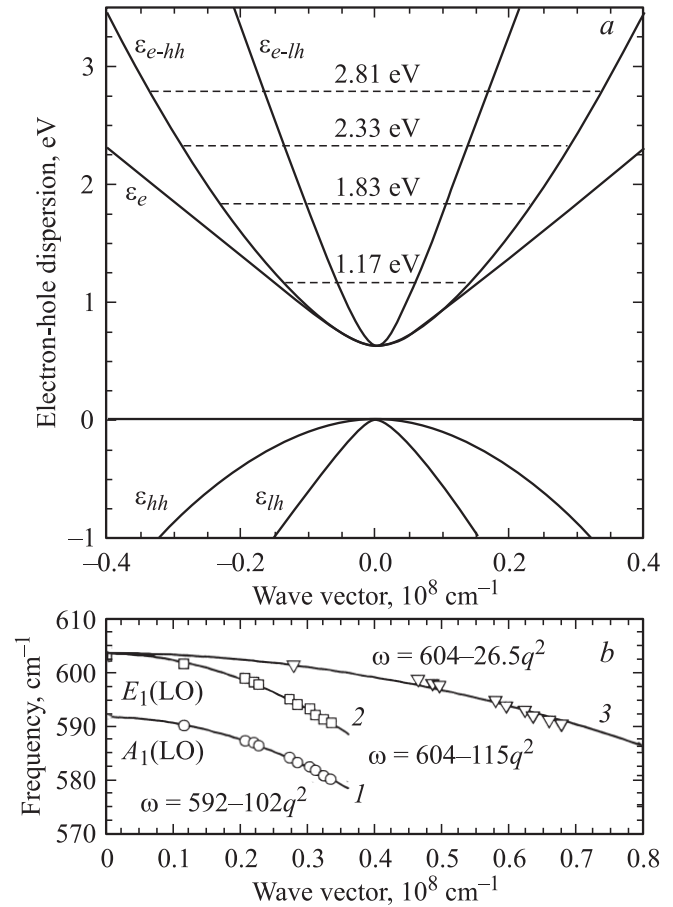


Рис. 3. *a* — дисперсии валентных зон, зоны проводимости и электронно-дырочных пар в InN. Горизонтальные линии соответствуют энергиям возбуждающих фотонов. *b* — частоты фононов $A_1(LO)$ и $E_1(LO)$ как функции волнового вектора фонона $q = 2p_\omega$. Волновые векторы рассчитаны для переходов из зоны легких дырок (кривые 1 и 2) и для переходов из зоны тяжелых дырок (кривая 3). Символами изображены экспериментальные данные. Сплошные линии — аппроксимация дисперсии ветвей $A_1(LO)$ и $E_1(LO)$ квадратичной функцией.

персии энергии электронно-дырочной пары. Имеющиеся данные по фотоэмиссии в InN [16,17] позволяют найти как дисперсию зоны проводимости, так и дисперсии зон легких и тяжелых дырок. На верхней панели рис. 3 приведены построенные нами дисперсии этих зон и дисперсии электронно-дырочных пар, возникающих при прямозонных переходах из зон тяжелых и легких дырок в зону проводимости. Дисперсия электронной зоны InN, как было показано в [18], с учетом непараболичности хорошо описывается выражением

$$\varepsilon^e(k) = E_e \left\{ \sqrt{\hbar^2 k^2 / 2m_e^* E_e + 1/4} - 1/2 \right\}. \quad (12)$$

Здесь m_e^* есть эффективная масса электрона в точке Γ ($m_e^* = 0.07m_0$) и E_e есть параметр непараболичности ($E_e = 0.4$ эВ). Аналогичное выражение было использо-

вано и для непараболической дисперсии зоны легких дырок:

$$\epsilon^{lh}(k) = -E_{lh} \left\{ \sqrt{\hbar^2 k^2 / 2m_{\Gamma}^{lh} E_{lh} + 1/4} - 1/2 \right\}, \quad (13)$$

где m_{Γ}^{lh} есть эффективная масса легкой дырки в точке Γ ($m_{\Gamma}^{lh} = 0.035m_0$) и E_{lh} есть параметр непараболичности ($E_{lh} = 0.8$ эВ). Для зоны тяжелых дырок использовалось параболическое приближение с $m^{hh} = 0.4m_0$. Дисперсия электронно-дырочной пары строится как разность дисперсионных кривых зоны проводимости и одной из валентных зон. При построении дисперсионных кривых, представленных на верхней панели рис. 3, было использовано значение ширины запрещенной зоны InN при комнатной температуре $E_g = 0.63$ эВ [13].

Значения волновых векторов фононов, возникающих в результате рассеяния, соответствуют удвоенной величине волнового вектора, при котором происходит пересечение горизонтальной прямой, проведенной на уровне энергии возбуждающего фотона и кривых дисперсии электронно-дырочных пар. Как видно из рисунка, эти значения сильно различаются для пар, состоящих из легких и тяжелых дырок и электрона.

Для дальнейшего анализа ключевым является тот факт, что положение линии $A_1(LO)$ в рамановских спектрах монотонно смещается в область меньших частот при изменении энергии возбуждающего фотона от 1.17 до 2.81 эВ (рис. 1, b). Это соответствует изменению волнового вектора фонона от $0.115 \cdot 10^8$ до $0.335 \cdot 10^8$ см⁻¹, если при рассеянии осуществляется переход из зоны легких дырок, и от $0.28 \cdot 10^8$ до $0.68 \cdot 10^8$ см⁻¹ для переходов с участием тяжелых дырок.

Ветвь $A_1(LO)$ существует только в направлении $\Gamma-A$ зоны Бриллюэна гексагонального InN и ее частота уменьшается от максимального значения в точке Γ до минимального значения на границе зоны [19]. Предельное значение волнового вектора на границе зоны Бриллюэна равно $0.55 \cdot 10^8$ см⁻¹. Монотонное уменьшение частоты с увеличением волнового вектора возможно, если величина волнового вектора не превышает граничного значения. Это выполняется для переходов из зоны легких дырок и не выполняется для переходов из зоны тяжелых дырок. Таким образом, только электронно-дырочные пары, возникающие в результате перехода из зоны легких дырок в зону проводимости, участвуют в формировании рамановского процесса с возбуждением $A_1(LO)$ фонона.

Ситуация более сложная для ветви $E_1(LO)$, которая существует в большей области пространства зоны Бриллюэна. В этом случае как электромагнитные переходы из зоны легких дырок, так и переходы из зоны тяжелых дырок могут участвовать в формировании рамановского процесса с возбуждением фонона $E_1(LO)$.

На нижней панели рис. 3 представлены дисперсии LO ветвей как функции волновых векторов, соответствующих как переходам из зоны легких дырок, так и переходам из зоны тяжелых дырок. Для исследованных образ-

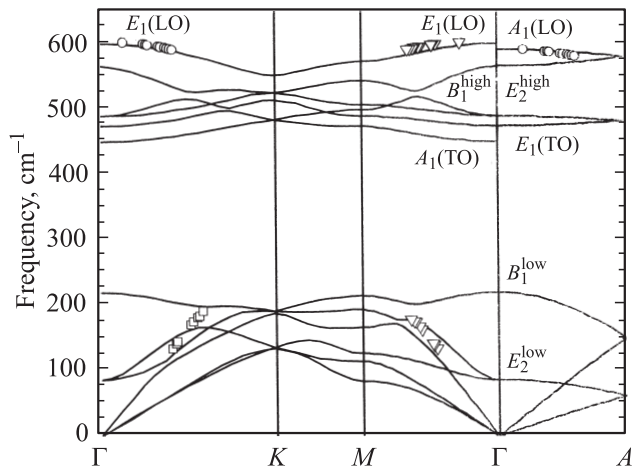


Рис. 4. Фононные дисперсионные кривые гексагонального InN, заимствованные из работы [19], и экспериментальные данные, полученные в данной работе (символы).

цов InN при использованных энергиях возбуждающих фотонов минимальные значения волновых векторов оказываются за пределами верхней границы затухания Ландау q_L^+ , которая с учетом непараболичности зоны проводимости составляет $q_L^+ = 0.08 \cdot 10^8$ и $0.111 \cdot 10^8$ см⁻¹ для концентрации $3.5 \cdot 10^{17}$ и $2.0 \cdot 10^{18}$ см⁻³ соответственно. Таким образом, только несвязанные LO фононы существуют выше этой границы. Экстраполяция дисперсий LO мод дает возможность оценить их частоты в точке Γ зоны Бриллюэна, которые оказались равными $A_1(LO) = 592$ см⁻¹ и $E_1(LO) = 604$ см⁻¹. Видно, что как для переходов из зоны легких дырок, так и для переходов из зоны тяжелых дырок значение фонона $E_1(LO)$ в точке Γ получается одинаковым.

На рис. 4 показаны рассчитанные дисперсионные фононные кривые для гексагонального InN, заимствованные из работы [19]. На этом же рисунке представлены экспериментальные данные для ветви $A_1(LO)$ вдоль направления $\Gamma-A$. Волновые векторы в этом случае рассчитаны в предположении электромагнитных переходов из зоны легких дырок. Волновые векторы для ветви $E_1(LO)$ вдоль направления $\Gamma-K$ получены в предположении электромагнитных переходов из зоны легких дырок, а вдоль направления $\Gamma-M$ они получены для переходов из зоны тяжелых дырок. Можно видеть, что экспериментальные данные и результаты модельных расчетов дисперсионных кривых LO фононов находятся в удовлетворительном согласии.

Как уже упоминалось ранее, в рамановских исследованиях гексагонального InN существуют значительные расхождения в измеряемых частотах фонона $A_1(LO)$, которые наблюдались в диапазоне 583–591 см⁻¹. При этом во всех измерениях, как правило, использовались близкие энергии возбуждения 2.54 или 2.41 эВ. С целью прояснения причины столь сильных расхождений, нами были проведены исследования образцов InN с

контролируемым количеством структурных дефектов, созданных легированием Mg. Образцы были выращены методом МПЭ ПА на *c*-плоскости сапфира и подложках Si(111) [9,11]. Все образцы имели вюрцитную структуру с гексагональной осью, направленной перпендикулярно к плоскостям подложки. Концентрация Mg в образцах, согласно данным ионной масс-спектрометрии, изменялась от $N_{\text{Mg}} = 6.0 \cdot 10^{18}$ до $5.5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$.

На рис. 5 представлен рамановский спектр нелегированного образца InN и спектры образцов *c*-InN:Mg с концентрацией Mg, изменяющейся в широком диапазоне. Видно, что при относительно небольшом легировании на высокочастотном краю линии $A_1(\text{LO})$ появляется крыло, которое при увеличении содержания Mg сдвигается в область высоких частот и становится преобладающей чертой спектра. Подобная трансформация спектра наблюдалась нами при всех энергиях возбуждения в диапазоне от 2.81 до 1.83 эВ.

Наблюдаемые изменения в спектре мы также связываем с резонансным характером процесса рамановского рассеяния в *c*-InN:Mg. Как показал проведенный выше анализ амплитуды резонансного рамановского процесса, значения волновых векторов фононов определены с точностью до затухания электронно-дырочной пары. $A_1(\text{LO})$ -ветвь строго определена только вдоль гексагональной оси. По мере увеличения концентрации дефектов, вызванных легированием Mg, а следовательно, затухания электронно-дырочных пар, расширяется область

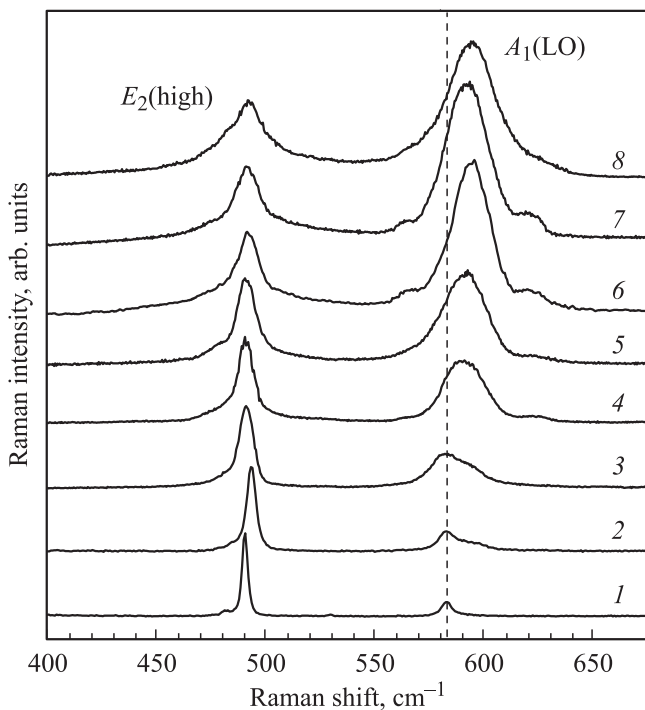


Рис. 5. Поляризованные рамановские спектры нелегированного (1) и легированных Mg образцов InN с N_{Mg} , 10^{19} см^{-3} : 2 — 0.60, 3 — 4.6, 4 — 7.3, 5 — 24, 6 — 71, 7 — 140, 8 — 550. Геометрия рассеяния $z(xx)\bar{z}$, где z — направление гексагональной оси InN.

волновых векторов фононов, участвующих в процессе рассеяния. При этом захватывается область $E_1(\text{LO})$ -ветви, где плотность состояний существенно больше. Это позволяет понять наблюдаемую при увеличении концентрации Mg трансформацию спектров рассеяния в *c*-InN:Mg, связав ее с проявлением фононной моды $E_1(\text{LO})$, которая запрещена в данной геометрии рассеяния.

Эти результаты позволяют также понять причину, вызывающую расхождение в измеряемых частотах $A_1(\text{LO})$ фонона в исходно нелегированных образцах InN. Можно с большой вероятностью предположить, что при одной и той же энергии возбуждения измеряемая частота линии в геометрии рассеяния, позволяющей наблюдение $A_1(\text{LO})$ фонона, будет тем выше, чем большее количество структурных дефектов содержит исследуемый образец InN.

4.2. Дисперсия продольных акустических ветвей InN

Селекция волновых векторов фононов в сечении рассеяния (11) возникает в результате двойного резонанса в амплитуде рассеяния при возбуждении в области межзонных переходов. При этом важным условием является внутризонный характер как фрёлиховского взаимодействия электронов и дырок с продольными оптическими фононами, так и рассеяния на заряженных примесях. Все эти условия выполняются также в случае рассеяния с возбуждением полярных акустических фононов, внутризонное пьезоэлектрическое взаимодействие которых с фотовозбужденными электронно-дырочными парами полностью аналогично фрёлиховскому взаимодействию полярных оптических фононов. Экспериментальное исследование рассеяния в области акустических ветвей колебательного спектра показало, что в рамановских спектрах InN появляются линии, соответствующие энергиям акустических фононов при больших волновых векторах.

На рис. 6, *a* представлены поляризованные рамановские спектры нелегированного *c*-InN (образец Gs2054) в области акустических фононов, полученные в геометрии рассеяния $x(zz)\bar{x}$ с использованием энергий возбуждения в диапазоне от 2.71 до 1.83 эВ. Видно, что с уменьшением энергии возбуждения линия монотонно сдвигается в низкочастотную сторону. В пределах использованных энергий возбуждения этот сдвиг составляет 45 см^{-1} . Волновые векторы фононов, если считать что рассеяние происходит с участием электромагнитных переходов из зоны тяжелых дырок, изменяются в диапазоне $(0.46-0.66) \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$. Зависимость частоты фонона от волнового вектора близка к линейной. Это позволяет получить скорость звука, которая в результате линейной экстраполяции экспериментальных данных оказывается равной 5220 м/с.

На рис. 6, *b* представлены поляризованные рамановские спектры того же образца, наблюдаемые в области акустических ветвей в геометрии рассеяния $z(xx)\bar{z}$ в

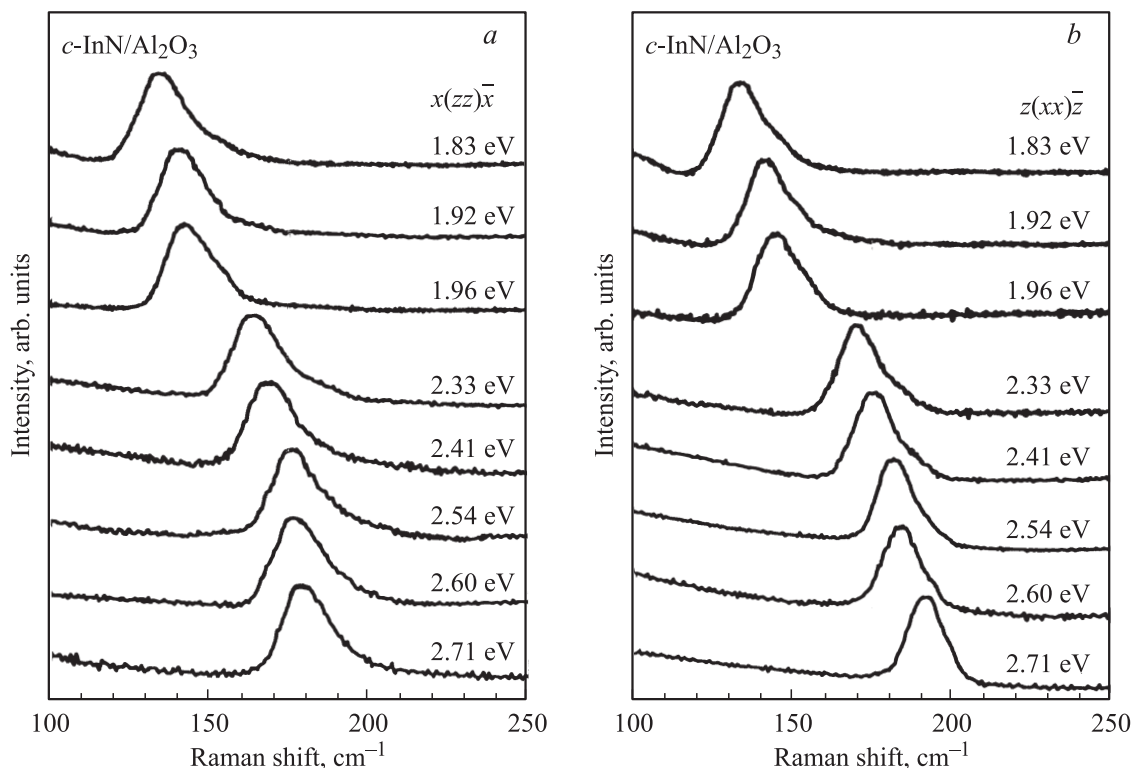


Рис. 6. Поляризованные рамановские спектры нелегированного образца *c*-InN (Gs2054) в области акустических колебаний, полученные для различных энергий возбуждения (указаны около кривых) и различных геометрий рассеяния: *a* — $x(zz)\bar{x}$, *b* — $z(xx)\bar{z}$. Здесь z совпадает с направлением гексагональной оси. Спектры нормированы на интенсивности соответствующих рамановских линий.

том же диапазоне возбуждения. В этом случае фононная линия смещается на величину 57 см^{-1} . Зависимость частоты фонона от волнового вектора, если считать что рассеяние происходит с участием электромагнитных переходов из зоны тяжелых дырок, также практически линейная, а скорость звука, полученная линейной экстраполяцией, оказывается равной 5430 м/с .

Представляется интересным сравнить полученные дисперсии акустических фононов с расчетами динамики кристаллической решетки InN [19]. Это сравнение представлено на рис. 4, где данные, полученные в геометриях рассеяния $x(zz)\bar{x}$ и $z(xx)\bar{z}$ отложены в направлениях Γ –*M* и Γ –*K* соответственно. Скорости звука, полученные из экспериментальных данных, оказываются достаточно близкими к расчетным величинам, полученным экстраполяцией из области малых волновых векторов (5170 и 5050 м/с в направлениях Γ –*M* и Γ –*K* соответственно). Это показывает, что сделанный выбор волновых векторов за счет электромагнитных переходов из зоны тяжелых дырок оправдан. При этом экспериментальные данные демонстрируют зависимость частоты от волнового вектора, близкую к линейной в более широком диапазоне волновых векторов, чем расчетные кривые.

Отметим, что в геометрии рассеяния $z(xx)\bar{z}$ в отличие от оптических фононов наблюдаются продольные

акустические (LA) фононы с волновыми векторами, которые могут быть обусловлены только электромагнитными переходами из зоны тяжелых дырок, поскольку только при этом скорость звука имеет реалистическое значение. Это может указывать на различие в правилах отбора для оптических и акустических фононов.

Отсутствие в спектре в этой геометрии рассеяния акустических фононов в области ниже 80 см^{-1} , которые могли бы быть отнесены к направлению Γ –*A* и волновым векторам, соответствующим переходам из зоны легких дырок, может быть связано с меньшей плотностью колебательных состояний в этом направлении.

Для того чтобы получить более детальную картину поведения акустических фононов необходимо провести новые расчеты колебательного спектра InN, правил отбора для акустических ветвей при больших волновых векторах и дальнейшие экспериментальные исследования рассеяния в этой области.

5. Заключение

Продемонстрированы новые возможности примесного резонансного рамановского рассеяния 1-го порядка, позволяющие восстанавливать дисперсию полярных оптических и акустических фононов в широком диапазоне волновых векторов путем изучения сечения рассеяния

как функции энергии возбуждающих фотонов. Показано, что волновые векторы фононов оказываются однозначно связанными с энергией возбуждающего фотона. Как результат, дисперсия продольных оптических фононов и продольных акустических фононов InN была восстановлена в широком интервале волновых векторов. Частоты продольных оптических ветвей, полученные экстраполяцией к точке Γ , оказались равными $A_1(\text{LO}) = 592 \text{ см}^{-1}$ и $E_1(\text{LO}) = 604 \text{ см}^{-1}$. Полученные результаты могут быть полезны для будущих расчетов динамики кристаллической решетки гексагонального InN.

Мы благодарны Б.Н. Маврину и А.Н. Втюрину за содействие в проведении измерений на фурье-спектрометре.

Работа поддержана РФФИ, гранты № 09-02-01280 и 08-02-92003-ННС, и программой РАН „Новые материалы и структуры“.

Список литературы

- [1] M. Cardona. *Light Scattering in Solids II*, ed. by M. Cardona, G. Güntherodt (Springer-Verlag, 1982) p. 19.
- [2] C.A. Arguello, D.L. Rousseau, S.P.S. Porto. *Phys. Rev.*, **181**, 1351 (1969).
- [3] A. Kasic, M. Schubert, Y. Saito, Y. Nanishi, G. Wagner. *Phys. Rev. B*, **65**, 115 206 (2002).
- [4] J.S. Thakur, D. Haddad, V.M. Naik, R. Naik, G.W. Auner, H. Lu, W.J. Schaff. *Phys. Rev. B*, **71**, 115 203 (2005).
- [5] F. Demangeot, C. Piquier, J. Frandon, M. Gaio, O. Briot, B. Maleyre, S. Ruffenach, B. Gil. *Phys. Rev. B*, **71**, 104 305 (2005).
- [6] R. Cuscó, J. Ibáñez, E. Alarcón-Lladó, L. Artús, T. Yamaguchi, Y. Nanishi. *Phys. Rev. B*, **79**, 155 210 (2009).
- [7] V.Yu. Davydov, A.A. Klochikhin. *Indium Nitride and Related Alloys*, ed. by T.D. Veal, C.F. McConville, W.J. Schaff (CRC Press, Boca Raton, 2009) p. 208.
- [8] V.Yu. Davydov, A.A. Klochikhin, A.N. Smirnov, I.Yu. Strashkova, A.S. Krylov, Hai Lu, W.J. Schaff, H.-M. Lee, Y.-L. Hong, S. Gwo. *Phys. Rev. B*, **80**, 081 204(R) (2009).
- [9] H. Lu, W.J. Schaff, J. Hwang, H. Wu, W. Yeo, A. Pharkya, L.F. Eastman. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 2548 (2000).
- [10] Y.-M. Chang, Y.-L. Hong, S. Gwo. *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 131 106 (2008).
- [11] F. Bechstedt, J. Furthmüller. *J. Cryst. Growth*, **246**, 315 (2002).
- [12] R.M. Martin. *Phys. Rev. B*, **10**, 2620 (1974).
- [13] A.A. Klochikhin, V.Yu. Davydov, V.V. Emtsev, A.V. Sakharov, V.A. Kapitonov, B.A. Andreev, H. Lu, W.J. Schaff. *Phys. Rev. B*, **71**, 195 207 (2005).
- [14] J. Menendez, M. Cardona. *Phys. Rev. B*, **31**, 3696 (1985).
- [15] A.A. Abdumalikov, A.A. Klochikhin. *Phys. Status Solidi B*, **80**, 43 (1977).
- [16] L. Colakerol, T.D. Veal, H.-K. Jeong, L. Plucinski, A. DeMasi, T. Learmonth, P.-A. Glans, S. Wang, Yu. Zhang, L.F.J. Piper, P.H. Jefferson, A. Fedorov, T.-C. Chen, T.D. Moustakas, C.F. McConville, K.E. Smith. *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 237 601 (2006).
- [17] L. Colakerol, L.F.J. Piper, A. Fedorov, T.C. Chen, T.D. Moustakas, K.E. Smith. *EPL*, **83**, 47 003 (2008).
- [18] A.A. Klochikhin, V.Yu. Davydov, I.Yu. Strashkova, S. Gwo. *Phys. Rev. B*, **76**, 235 325 (2007).
- [19] V.Yu. Davydov, V.V. Emtsev, I.N. Goncharuk, A.N. Smirnov, V.D. Petrikov, V.V. Mamutin, V.A. Vekshin, S.V. Ivanov, M.B. Smirnov, T. Inushima. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 3297 (1999).

Редактор Т.А. Полянская

Resonant raman scattering and dispersion of polar optical and acoustic phonons in hexagonal InN

V.Yu. Davydov*, A.A. Klochikhin*,**, A.N. Smirnov*, I.Yu. Strashkova*, A.S. Krylov⁺, Hai Lu[×], William J. Schaff[×], H.-M. Lee[°], Y.-L. Hong[°], S. Gwo[°]

* Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia

** Nuclear Physics Institute, 350000 St. Petersburg, Russia
⁺ Kirensky Institute of Physics, 660036 Krasnoyarsk, Russia

[×] Department of Electrical and Computer Engineering, Cornell University, Ithaca, New York 14853, USA

[°] Department of Physics, National Tsing-Hua University, Taiwan, Republic of China

Abstract It is shown that investigation of the impurity-induced first-order Raman scattering as a function of exciting light energy allows to restore the dispersions of polar optical and acoustical modes of hexagonal InN in a wide region of the wave vectors. It is demonstrated that the observed phonon wave vectors are strictly defined by exciting photon energies. The frequencies of $E_1(\text{LO})$ and $A_1(\text{LO})$ modes were measured at excitation energies from 2.81 to 1.17 eV and the acoustical phonon frequencies at excitation from 2.81 to 1.83 eV. The extrapolation of the $E_1(\text{LO})$ and $A_1(\text{LO})$ phonon dispersions to zero wave vectors allowed us to estimate the Γ point energies of these branches that have not been firmly established so far.