

分子束外延低温生长 GaAs 的 Raman 光谱研究*

江德生 李学平 孙宝权 韩和相

(中国科学院半导体研究所 超晶格国家重点实验室 北京 100083)

摘要 我们对从 GaAs 衬底剥离下来的低温下分子束外延生长的 GaAs (LTG-GaAs) 薄膜进行了喇曼光谱测量, 研究了不同温度下生长的 LTG-GaAs 在退火前后晶体完整性的变化。我们首次观测到了 190 °C 生长样品中 As 沉淀物所引起的喇曼峰, 并证明 800 °C 快速热退火 30 秒后产生的 As 沉淀物是无定形 As。

PACC: 6855, 7830

在低温下分子束外延生长的 GaAs (LTG-GaAs) 薄膜具有许多独特的物理性质, 在快速光电子器件和微电子学方面具有重要的应用前景, 因而受到了普遍的重视^[1,2]。迄今为止, 通过对 LTG-GaAs 喇曼光谱中 GaAs LO 声子峰的测量, 获得了关于 LTG-GaAs 中有关缺陷的信息^[3,4]。人们发现, 未退火的 LTG-GaAs 中虽然含有与过量 As 有关的点缺陷 (富 As 量可达到约 1~1.5%), 但晶体质量仍很好, 喇曼散射的偏振选择规则仍基本得到遵守^[2]。喇曼光谱中观测到的 LO 声子峰发生频移, 与 GaAs 薄膜中存在过量 As 点缺陷有关。LTG-GaAs 在退火处理后, 过量 As 发生沉淀, 形成 As 淀积物团簇。LO 声子峰频移减小。我们利用剥离法, 把约 1 μm 厚的 LTG-GaAs 薄膜从 GaAs 衬底上剥离下来, 消除 LTG-GaAs 上来自衬底的失配应力进行喇曼光谱测量, 以进一步确定喇曼频移的起源。同时, 由于喇曼信号全部来自 LTG-GaAs, 在测量中可避免来自 GaAs 衬底的背景信号影响, 这对喇曼峰的分析 and 识别非常有利。我们首次在 190 °C 生长的未退火 LTG-GaAs 样品中清晰地观测到砷沉淀物产生的微弱喇曼光谱信号, 并确定是由于无定形 As 引起的。

我们研究的 LTG-GaAs 样品是在低温下用分子束外延方法, 于富砷环境下生长的。生长温度 T_s 分别为 190 °C、200 °C、250 °C 和 300 °C。衬底为 (001) 取向的半绝缘 (SI) GaAs。LTG-GaAs 层厚度均为约 1.0 μm, SI-GaAs 衬底与 LTG-GaAs 之间生长了一层 70 nm 的 AlAs 牺牲层, 以便进行剥离处理。用 X 射线双晶衍射证明 LTG-GaAs 晶格质量是很好的。并且, 250 °C 以下生长的三个 LTG-GaAs 样品, 在退火前都有距衬底峰相当大角位移的衍射峰, 其角距离分别为 160°, 127°, 85°, 相应于 LTG-GaAs 晶格常数增大值 $\Delta a/a$ 为 1.19 ×

* 国家自然科学基金会支持课题, 批准号: 69576029

江德生 男, 1940 年出生, 研究员, 博士生导师, 主要从事超晶格微结构物理和半导体光谱的研究工作
1998-02-04 收到, 1998-04-14 定稿

10^{-3} , 0.95×10^{-3} , 0.62×10^{-3} . 退火后, 晶格常数则基本恢复与体 GaAs 一致. 所有样品分别在 800 °C 下快速退火 30 秒, 形成退火前后的样品对照组. 用 7% 的 HF 溶液去掉 AlAs 层之后, LTG-GaAs 膜脱离衬底, 经水漂洗, 以 Van de Waals 力粘附在玻片上. 喇曼测量是在室温下用背散射模式测量的, 主要用高灵敏度的 Renishaw 1000 喇曼光谱仪测量, 激发光为 He-Ne 激光器的 632.8 nm 线, 功率小于 25 mW, 可避免样品在测量过程中发生退火. 部分喇曼谱用 Jobin-Yvon T64000 三光栅光谱仪测量 (激发波长为 514.5 nm), 使测量到的 GaAs LO 声子峰频率位置具有更高的光谱分辨率和波数精度.

图 1 示出了 $T_s = 190$ °C 和 300 °C 生长的两个 LTG-GaAs 样品在退火前后的室温喇曼光谱. 在这些光谱中, GaAs LO 声子峰的强度很大, TO 声子峰则很弱, 实际上是禁戒的

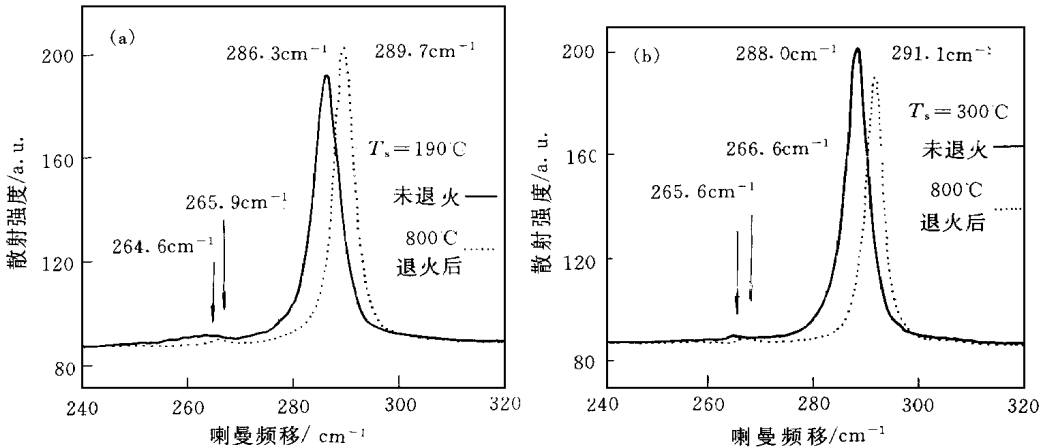


图 1 190 °C 和 300 °C 生长的 LTG-GaAs 薄膜在退火前后的喇曼光谱

(但由于入射光不严格垂直于表面, 因而光谱中略有漏泄的 TO 声子信号), 符合 (100) GaAs 背散射的选择规则, 说明即使在退火前样品的无序程度并不严重. 但退火处理能使 LO 峰的半宽度减小 (达约 2.2 cm^{-1}), 证明退火后晶体质量提高. 本文后面将进一步提到, 一些未退火样品在喇曼光谱的低频区有微弱的无序激活的声子峰出现, 也反映出退火前晶体完整性较差. 测量结果表明, 未退火 LTG-GaAs 样品中 LO 和 TO 声子峰的频率比体 GaAs 的频率低, 半高宽略有增大. LO 声子红移较大, TO 声子的频移则较小. 退火后 LO 峰和 TO 峰均向高频方向移动, 接近体 GaAs 的频率. $T_s = 190$ °C 和 300 °C 生长的两个 LTG-GaAs 样品退火前后的喇曼频率和半宽度之值列于表 1. 从表中看出, 当生长温度为 190 °C 时未退火样品 LO 声子频率为 286.3 cm^{-1} , 比体 GaAs LO 声子频率 291 cm^{-1} 低近 5 cm^{-1} , 300 °C 生长样品的频移则小得多. 我们知道, 在 LTG-GaAs 中, 特别是退火前存在大量点缺陷, 如 As_{Ga} 反位缺陷等. 生长温度较低的样品, 富 As 量更大. 我们观测到 190 °C 生长的 LTG-GaAs 中 LO 声子频率比 Gant 等人^[3]报道的 250 °C 生长的样品频率更低, 退火前后的频移值 (1.4 cm^{-1}) 也大得多. 这是因为我们的样品生长温度更低, 退火前富 As 量更大. 同时, 我们认为, 剥离的 LTG-GaAs 中不存在衬底晶格失配引起的应力, 也使频移增大. 事实上, LTG-GaAs 中 LO 声子产生频移的原因有多种, 都与晶格中富砷有关. 由于富砷, LTG-GaAs 膜未退火时晶格常数增大, 体膨胀引起声子峰向低频方向移动, 频移值与

格吕内森常数 γ 和体膨胀 $\Delta V/V$ 成正比, 即 $\Delta\omega = -\gamma\omega\Delta V/V$, 按我们测量的晶格膨胀计算, 这一项只能使 LO 声子产生较小的频移(对 $T_s = 190$ 样品为约 -0.7 cm^{-1}). Gant 等指出^[3], 由于存在大量 As_{Ga} 反位缺陷和 $\text{As}-\text{As}$ 键, 振子的平均折合质量和有效离子电荷变化, 能使 LO 声子的频移大于 TO 声子, $\omega_{\text{LO}}^0 - \omega_{\text{TO}}^0$ 之值增大. 以上两项频移效应都是使 LO 声子喇曼峰向低频方向移动. 我们认为, 在剥离的 LTG-GaAs 薄膜中, 由于剥离样品未受到来自衬底 GaAs 的失配应力(双轴应力), 薄膜处于自由状态. 而平行于衬底界面的压应变本应使薄膜中 LO 声子峰产生正频移^[4], 因此, 自由状态的 LTG-GaAs 薄膜比未剥离前表现出更大的喇曼红移绝对值. 这是实验上测定的红移值偏大的原因.

表 1 LTG-GaAs 退火前后的喇曼频率和半宽度

样品生长温度	$T_s = 190$			$T_s = 300$		
	LO 声子峰 频率/ cm^{-1}	LO 声子峰 半宽度/ cm^{-1}	TO 声子峰 频率/ cm^{-1}	LO 声子峰 频率/ cm^{-1}	LO 声子峰 半宽度/ cm^{-1}	TO 声子峰 频率/ cm^{-1}
退火前	286.3	6.0	264.6	288.0	5.0	265.6
800 退火后	289.7	4.3	265.9	291.1	3.8	266.6

图 2 示出了 $T_s = 190$ 的样品在 800 退火前后低频区的喇曼光谱, 光谱是用 Renishaw 喇曼光谱仪测量的, 纵坐标已放大. 在退火前后样品低频区的喇曼峰结构有很大差别. 退火前, 在 180 cm^{-1} 有一个宽峰, 250 cm^{-1} 附近有一个窄峰. 这些峰与在大剂量离子注入的 GaAs 中所出现的喇曼峰结构相似, 被指派为 LTG-GaAs 中无序诱发的声子峰, 它们反映 GaAs 的声子态密度, 分别为 D 和 E 峰^[5]. 800 退火后, 这两个峰消失, 说明退火后样品无序度降低, 但在约 $180 \sim 260 \text{ cm}^{-1}$ 范围出现一个新宽峰, 我们指派这个宽峰是由于退火后 GaAs 晶格中过量 As 析出产生 As 沉淀而引起的. 由于 As 团的体积比很小, 此峰散射效率较低, 峰强度很小. 人们知道, As 沉淀物(团簇)可能有两种: 一种是六角结构晶体 $\text{As}(c\text{-As})$, 在 254 cm^{-1} 和 193 cm^{-1} 处产生相应于 A_{1g} 和 E_g 模的喇曼峰^[6]; 另一种是无定形 $\text{As}(a\text{-As})$, 在 $180 \sim 260 \text{ cm}^{-1}$ 范围产生一个宽喇曼峰^[7]. X 射线双晶衍射证实, 快速热退火使 LTG-GaAs 中过饱和的 As 以二相析出, 晶格常数恢复到接近体 GaAs 的水平. 喇曼测量的结果则表明, 在我们的快速热退火处理条件下, As 沉淀主要是以无定形 As 形式形成团簇. 这与电子显微镜研究关于退火后 LTG-GaAs 中 As 沉淀有可能以无定形态存在的结论是一致的^[8]. 但过去在退火 LTG-GaAs 中未观测到 As 沉淀物引起的喇曼峰, 仅在大剂量注入 As 的 GaAs 中在退火后观测到 As 团($c\text{-As}$)引起的喇曼峰^[9]. 我们在剥离的 LTG-GaAs 薄膜中观测到了 As 团($a\text{-As}$)的存在, 是因为消除了 GaAs 衬底影响, 同时喇曼光谱测量灵敏度大大提高的缘故.

图 3 示出了两个生长温度分别为 190 和 250 的样品在退火后的喇曼谱. 我们注意到, 190 生长的样品在 $180 \sim 260 \text{ cm}^{-1}$ 范围有一个相对较强的宽峰, 相比之下, 250 生长的样品在同一波数范围的信号则比较弱. 这说明生长温度更低的 LTG-GaAs 样品中有更多的过量 As, 退火后 As 沉淀物在 GaAs 中的体积比更大, 使得产生的 $a\text{-As}$ 的喇曼信号更强.

总的来说, 喇曼测量提供了不同生长温度下分子束外延 LTG-GaAs 在退火前后晶体

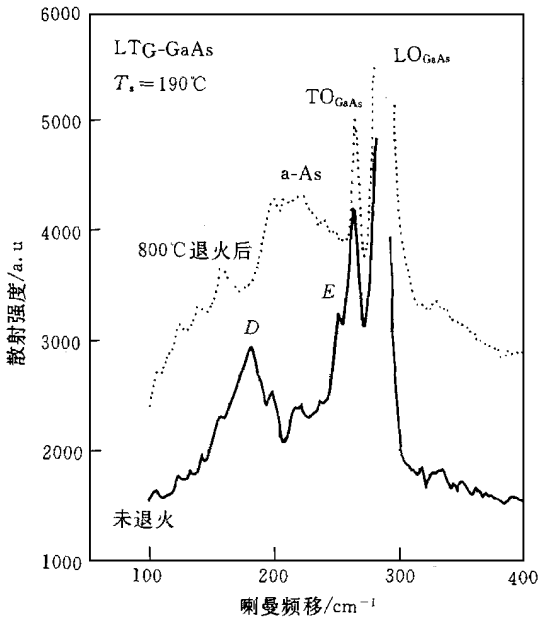


图 2 生长温度为 190 的 LTG-GaAs 样品在退火前后的喇曼光谱

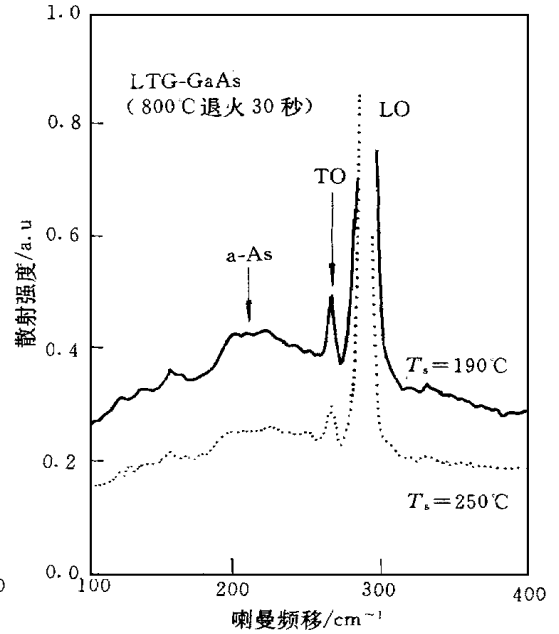


图 3 生长温度为 190 和 250 的两个 LTG-GaAs 样品在退火后的喇曼光谱

完整性的变化 我们首次从剥离的 LTG-GaAs 薄膜观测到了 190 生长样品中 As 沉淀物所引起的喇曼峰, 对喇曼频移的机理进行了分析, 并证明 800 快速热退火 30 秒后产生的 As 沉淀物是无定形 As

参 考 文 献

- [1] D. C. Look, *Thin Solid Films*, 1993, **231**: 61~ 73: 并见其参考文献
- [2] A. J. Lochtefeld, M. R. Melloch, J. C. P. Chang *et al* , *Appl Phys Lett* , 1996, **69**(10): 1465~ 1467.
- [3] T. A. Gant, H. Shen, J. R. Flemisch *et al* , *Appl Phys Lett* , 1992, **60**(12): 1453~ 1455.
- [4] M. Calamitrou, Y. S. Raptis, E. Anastassakis *et al* , *Solid State Commun* , 1993, **87**(6): 563~ 566
- [5] C. S. Rama Rao, S. Sridaram, R. L. Schmidt *et al* , *J. Appl Phys* , 1983, **54**(4): 1808~ 1815
- [6] R. L. Farrow, R. K. Chang and S. M. Roczowski, *Appl Phys Lett* , 1977, **31**(11): 768~ 770
- [7] G. P. Schwarz, *SPIE Vol 276, Optical Characterization Techniques for Semiconductor Technology*, 1981, 72~ 77.
- [8] T. W. Fan, J. B. Liang, H. J. Deng *et al* , *J. Crystal Growth*, 1994, **143**: 354~ 358
- [9] P. S. Pizani, A. M. Layah, J. Groenen *et al* , *Appl Phys Lett* , 1995, **66**(15): 1927~ 1929.

Investigations on Raman Scattering of GaAs Grown at Low Temperature by Molecular Beam Epitaxy

Jiang Desheng, Li Xueping, Sun Baoquan, Han Hexiang

*National Laboratory for Superlattices and Microstructures, Institute of Semiconductors,
The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083*

Received 4 February 1998, revised manuscript received 14 April 1998

Abstract The Raman scattering of low temperature grown-MBE GaAs (LTG-GaAs) films lifted-off from substrates is measured. The change in lattice imperfection before and after annealing is investigated for the LTG-GaAs samples grown at different temperatures. In the un-annealed 190 °C-grown LTG-GaAs sample, a Raman peak due to arsenic precipitates is observed for the first time. The arsenic clusters formed by rapid thermal annealing at 800 °C are proved to be amorphous phase of elemental arsenic.

PACC: 6855, 7830