

S 钝化 GaAs(100) 衬底上分子束外延 ZnSe 薄膜的喇曼光谱研究

史向华

(长沙电力学院物理系 长沙 410077)

靳彩霞 凌 震 俞根才 王 杰 侯晓远

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室 上海 200433)

摘要 用分子束外延法(MBE)分别在经 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 溶液和 S_2Cl_2 溶液钝化的GaAs(100)衬底上生长了ZnSe薄膜。用室温喇曼光谱对不同处理方法的GaAs上所生长ZnSe薄膜的晶体质量和ZnSe/GaAs界面进行对比研究。用喇曼散射的空间相关模型定量分析了一级喇曼散射的空间相关长度与晶体质量间的关系。根据GaAs的 LO^- 等离子激元耦合模喇曼散射强度的变化,分析了不同S钝化方法对ZnSe/GaAs界面以及ZnSe薄膜质量的影响。结果表明, S_2Cl_2 溶液钝化的ZnSe/GaAs样品具有较低的界面态密度和较好的晶体质量,因此 S_2Cl_2 溶液钝化的效果明显优于 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 溶液。

PACC: 685B, 7830F, 6848

1 引言

宽禁带II-VI族化合物半导体ZnSe室温带隙为2.71eV,是制备蓝光发光二极管和激光二极管的重要材料。ZnSe薄膜的生长,无论用哪一种外延方法,几乎均采用GaAs作为衬底。因为GaAs与ZnSe的晶格失配度小,大约为0.27%,而且GaAs已经进入商品化,能得到结构质量好的大面积单晶。同时,GaAs本身是一种重要的高速光电子材料,把ZnSe外延在GaAs衬底上,有助于各种器件和电路的集成配置。目前,用在GaAs衬底上生长的II-VI族异质结构成功地制备出室温连续工作的蓝-绿激光器,但这种激光器的寿命很短,是目前

史向华 女,1963年出生,讲师,现从事II-VI族半导体材料的生长和物理教学工作

靳彩霞 女,1969年出生,博士生,现从事II-VI族化合物半导体材料的分子束外延生长和性能研究

侯晓远 男,1959年出生,教授,博士生导师,现从事半导体表面、界面物理研究

1997-01-10收到,1997-03-18定稿

急待解决的问题。大量研究表明, ZnSe/GaAs 界面出现的层错是导致器件失效的主要原因之一。因此, 人们十分重视对 ZnSe/GaAs 界面的研究, 其目的是降低界面缺陷密度, 以改善 ZnSe/GaAs 界面状态。目前, 国际上采用多种技术和方法以降低其缺陷密度, 如在 GaAs 衬底上外延 GaAs, 再外延 ZnSe 是目前较成功的方法, 但这也会带来比较复杂的问题, 因为 III、V 族材料正是 II、VI 族材料的掺杂元素。比较之下, 对 GaAs 衬底进行 S 钝化处理则显得简单易行, 是一种有潜在应用价值的方法。其中 S 钝化就是将 GaAs 衬底在含有 S 的腐蚀液中腐蚀, 在真空中较低的温度(350 °C)退火, 使得 GaAs 表面形成 S-Ga 和 S-As 的悬挂键, 从而避免了 ZnSe 的三维生长。目前, 对 GaAs 的 S 钝化处理主要有 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 处理和 S_2Cl_2 处理。Cai *et al.*^[1]和 Wu *et al.*^[2]已经证实了在 S_2Cl_2 和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 钝化的 GaAs 上生长的 ZnSe 质量比传统 5:1:1 方法处理的 GaAs 上生长的 ZnSe 质量有较大提高。Wang^[3]的研究表明在 S_2Cl_2 处理的 GaAs 上生长 ZnSe 有较高晶体质量和低的界面态密度。

本文用分子束外延法分别在不同方法处理的 n-GaAs 上生长了 ZnSe 薄膜, 用室温喇曼光谱对 ZnSe 薄膜质量和 ZnSe/GaAs 界面进行对比研究, 分析了不同的 S 钝化方法以及不同生长工艺对 ZnSe 晶体质量和 ZnSe/GaAs 界面的影响。

2 实验

本实验均选用载流子浓度为 $1.3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 的 n-GaAs(100) 作为衬底。样品 A₁ 和 B₁ 在 60 °C 的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 溶液蚀刻 30 分钟, 然后用去离子水清洗, 甩干; 样品 A₂ 和 B₂ 在 $\text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{CCl}_4$ 溶液中蚀刻 5 秒钟, 再快速用 CCl_4 溶液清洗, 然后用去离子水冲洗, 甩干。处理后的样品 A₁、A₂ 作为一组(A 组)装入同一样品架上, 同样, B₁、B₂ 也作为一组(B 组)装入同一样品架上。表 1 列出各样品具体的处理方法和生长工艺。样品生长时, 本底真空度为 $5 \times 10^{-6} \text{Pa}$, Zn 和 Se 源的温度为 304 °C 和 157 °C, 束压为 $1.5 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 和 $3.2 \times 10^{-4} \text{Pa}$, 生长时间为 10 分钟, 厚度为 80nm。

表 1 实验样品的处理方法和生长工艺

样品	钝化条件	钝化温度	钝化时间	生长条件	真空退火温度	退火时间	生长温度
A ₁	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$	60	30min	Se 先开 1min	340	10min	280
A ₂	$\text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{CCl}_4$	室温	5s	Se 先开 1min	340	10min	280
B ₁	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$	60	30min	Zn 先开 1min	340	10min	280
B ₂	$\text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{CCl}_4$	室温	5s	Zn 先开 1min	340	10min	280

喇曼光谱测量在室温下以背散射方式进行, 用 Ar⁺ 离子激光波长 488nm 激发, 其单线输出功率 600mW, 用 Jobin-Yuon U 1000 双单色仪分光, 对应光谱分辨率为 2.0cm^{-1} 。

3 结果和讨论

图 1 是样品 A₁ 和 A₂ 的室温喇曼光谱, 图 2 为样品 B₁ 和 B₂ 的室温喇曼光谱。图 1 和图 2 中 251cm^{-1} 峰来自 ZnSe 外延膜 LO 声子模, 291cm^{-1} 峰来自 GaAs 衬底表面耗尽层中的 LO 声子模, 而 269cm^{-1} 峰则来自 GaAs 衬底 LO 声子等离子激元耦合模。喇曼光谱中 ZnSe-

LO 声子的半峰宽(FWHM)和线型对称性参数(Γ_a/Γ_b)为评价 ZnSe 薄膜质量的特征参量由各图中测量出样品 FWHM 和 Γ_a/Γ_b 列于表 2

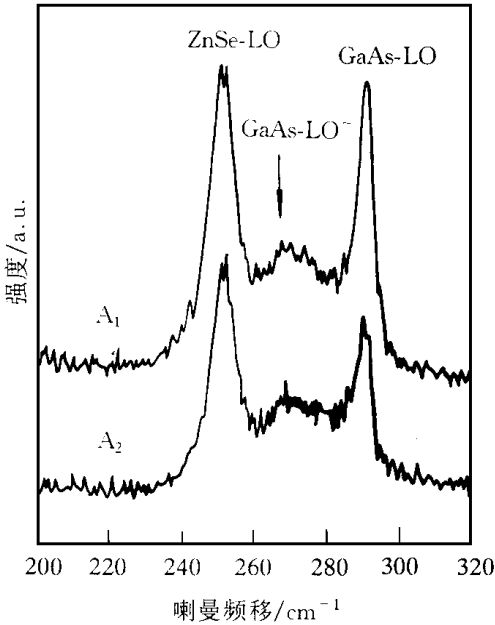


图 1 样品 A₁、A₂ 室温喇曼光谱

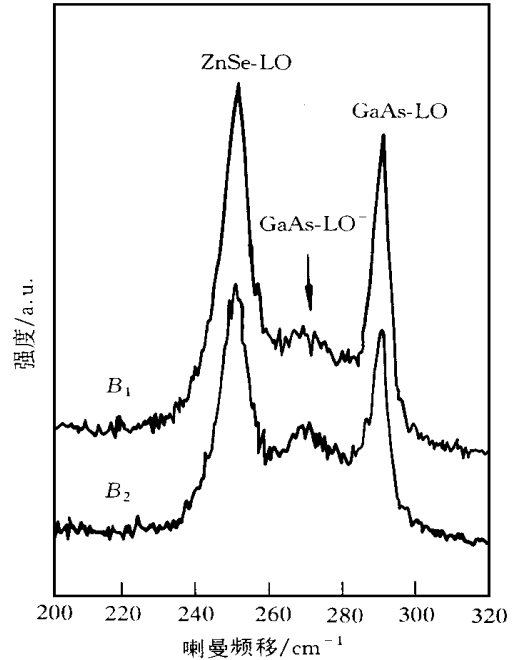


图 2 样品 B₁、B₂ 室温喇曼光谱

表 2 各样品 FWHM Γ_a/Γ_b 和 L 值

样品	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂
FWHM / cm ⁻¹	7.69	6.50	8.46	8.07
Γ_a/Γ_b	1.20	1.07	1.20	1.13
L / nm	9.00	12.7	9.01	11.3

文献[4]已证实喇曼光谱的空间相关模型可有效定量分析 ZnSe/GaAs 薄膜的晶体质量。研究表明,空间相关模型中的空间相关长度(L)的大小直接反映晶体中缺陷密度的高低,晶格的不完整性会使空间相关长度变小,声子散射不再遵循动量守恒定则,使波矢不等于 0 的声子参与散射,造成声子峰变宽,强度下降。在本工作中,采用空间相关长度来定量对喇曼光谱的线型和 FWHM 与晶体质量间关系作出分析。由各样品的 FWHM 和 Γ_a/Γ_b 值得到相应的相关长度 L 值^[4],各样品 L 值见表 2。对比分析表明,经 S₂C1₂ 钝化的样品 A₂、B₂ 的 FWHM 和 Γ_a/Γ_b 明显优于经 (NH₄)₂S₄ 钝化处理的样品 A₁、B₁。样品 A₂ 的相关长度大于 A₁ 的相关长度,样品 B₂ 的相关长度也大于 B₁ 的相关长度。此外,在图 1 和图 2 中所有样品的喇曼光谱中均未见应禁戒的 TO 声子模。这表明,经 S 钝化的 GaAs 上生长的 ZnSe 薄膜质量得到改善,同时 S₂C1₂ 钝化的 ZnSe 薄膜的质量比经 (NH₄)₂S₄ 钝化的 ZnSe 薄膜的质量好。而且在同样钝化条件下时,生长时先开 Se 源时,ZnSe 薄膜质量较好。

在生长工艺处理上,我们对 A 组和 B 组样品采取了不同生长条件。A 组样品生长时先开 Se 源一分钟后,再开 Zn 源,而 B 组样品生长时先开 Zn 源一分钟后,再开 Se 源。对比 A 组

和B组样品,A组ZnSe质量明显优于B组的ZnSe质量,即同样钝化条件下,先开Se源所长ZnSe薄膜具有较高的质量。分析其原因如下:根据MBE生长动力学理论,要使GaAs上生长完整的ZnSe,要求保证Se源充足,而过多的Se在没有与Zn成键之前是不会单独沉积在GaAs上的。在Se源开启之后打开Zn源,就有足够的Se与之成键以保证ZnSe薄膜的完整性,多余的Se分子会自动脱附。若先开Zn源,Zn则有可能单独沉积在GaAs上,从而在生长过程会产生与Zn有关的空位缺陷,使晶格的不完整性增大,从相关长度的数值对比的结果也证实了这一点。由此说明,在生长ZnSe薄膜时先开Se源能够有效提高ZnSe薄膜的晶体质量。

在本工作中,我们也在常规5×1×1方法处理的GaAs上生长了ZnSe薄膜。图3为该样品的室温喇曼光谱。将图3与图1和图2相对比,该样品的FWHM、 Γ_a/Γ_b 和L值结果分散,在谱图中还出现了应禁戒的TO声子模,这说明5×1×1处理的ZnSe/GaAs比S钝化处理的ZnSe/GaAs要差。

GaAs的表面具有很高的表面态密度,表面费米能级处于钉扎的状态。S钝化的目的就是要减小表面态密度,减小表面势垒高度。喇曼光谱也提供了一个与ZnSe/GaAs界面密度相关联的表面势垒高度的定量分析^[5,6]。所有样品的载流子浓度为 $1.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$,对这些高掺杂的GaAs材料,LO声子与自由电子等离子体耦合,产生 LO^- 等离子体耦合模。而表面耗尽层的厚度 δ 比488nm的光的穿透深度D(80nm)要小^[7],而且在表面耗尽层中,仅有未耦合的GaAs的LO声子被激发, LO^- 峰则认为来自于GaAs体材料的声子等离子体耦合模。这样,其强度比 $I(\text{LO})/I(\text{LO}^-)$ 则能反映所长样品表面耗尽层的厚度。在 $\delta < D$ 的情况,LO声子的强度I可表达为^[6,8]:

$$I(\text{LO}) = I_0(\text{LO}) [1 - \exp(-2\delta/D)] \quad (1)$$

式中 $I_0(\text{LO})$ 是未掺杂GaAs的声子强度。同样, LO^- 声子等离子耦合峰强度为:

$$I(\text{LO}^-) = I_0(\text{LO}^-) \exp(-2\delta/D) \quad (2)$$

式中 $I_0(\text{LO}^-)$ 是在无耗尽层情况下的 LO^- 峰的强度。(1)与(2)之比为

$$I(\text{LO})/I(\text{LO}^-) = [I_0(\text{LO})/I_0(\text{LO}^-)] \times [1 - \exp(-2\delta/D)]/\exp(-2\delta/D) \quad (3)$$

δ 与垒高 V_B 的关系为^[6,8,9]:

$$\delta = (\epsilon V_B / 2\pi e^2 n)^{1/2} \quad (4)$$

式中 n 为载流子浓度; $\epsilon = 13.1$,为GaAs静态介电常数; e 为电荷电量。

从各谱图测出样品的 $I(\text{LO})/I(\text{LO}^-)$ 值,见表3。取 $I_0(\text{LO})/I_0(\text{LO}^-) = 1.49$ ^[6],由(3)和(4)式计算出各样品的表面耗尽层厚度和表面耗尽层势垒高度,并将各样品 δ 和 V_B 值列在表3。对比样品A₁、B₁和A₂、B₂,经S₂C₁钝化处理的样品A₂和B₂耗尽层较小,其势垒高度随之减小,表明A₂、B₂样品的ZnSe/GaAs界面态密度较小。因为(NH₄)₂S_x溶液中含水,

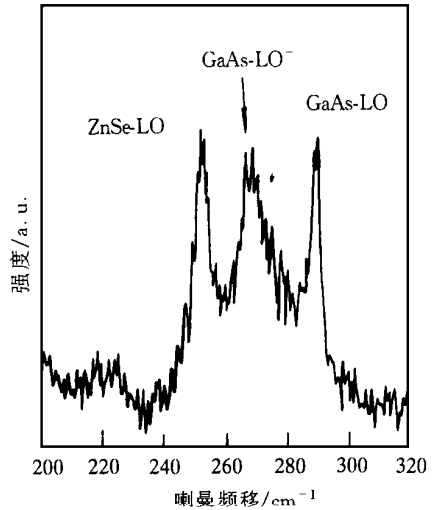


图3 用5×1×1方法处理的ZnSe/GaAs室温喇曼光谱

且 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 需要的钝化时间较长, 因而造成氧有更多的机会与 GaAs 表面反应, 使得在表面可能产生 $\text{Ga}-\text{O}$ 键取代 $\text{Ga}-\text{S}$ 键, 导致此种 S 钝化方法的效果不佳 而 S_2Cl_2 为无氧溶液, 且钝化时间仅 5 秒, 去除 GaAs 表面氧化物的能力强, 也能减小外来原子的污染 GaAs 经 S_2Cl_2 钝化后, 在 GaAs 表面上形成 $\text{Ga}-\text{S}$ 键, 从而使 ZnSe/GaAs 界面态密度减小 此外, 样品 A_2 的耗尽层和势垒高度均比样品 B_2 小, 表明 A_2 比 B_2 具有低的 ZnSe/GaAs 界面态密度, 这同样也表明在 S_2Cl_2 溶液钝化, 而生长时先开 Se 源时, ZnSe/GaAs 具有低的界面态密度 由此看来, S_2Cl_2 钝化 GaAs 的方法具有明显的优势, 同时生长时先开 Se 源也是保证 ZnSe 具有较高晶体质量的有效手段 从表面势垒高度角度评价样品的晶体质量结果与从空间相关长度评价晶体质量的结果相吻合

表 3 样品的 $I(\text{LO})/I(\text{LO}^-)$ 、 δ 和 V_B 值

样品	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂
$I(\text{LO})/I(\text{LO}^-)$	2.17	1.63	3.10	1.92
δ/nm	35.95	29.56	45.00	33.12
V_B/eV	1.15	0.77	1.81	0.98

4 结论

用分子束外延法分别在经 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 溶液和 S_2Cl_2 溶液钝化的 $\text{GaAs}(100)$ 衬底上生长了 ZnSe 薄膜, 分别从喇曼散射的空间相关模型的相关长度和界面势垒高度的角度定量分析了 ZnSe 薄膜的晶体质量和 ZnSe/GaAs 的界面状态 结果表明, S_2Cl_2 钝化方法具有明显优势, 同时生长时先开 Se 源是保证 ZnSe 具有较好晶体质量和 ZnSe/GaAs 界面的有效手段

参 考 文 献

- [1] W. Z. Cai, Z. S. Li, X. M. Ding *et al.*, *J. Cryst. Growth*, 1994, **142**: 397.
- [2] Y. H. Wu, Y. Kawakami, Sz. Fujita *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1990, **29**: L1062.
- [3] Y. H. Wu, T. Toyoda, Y. Kawakami *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1990, **29**: L144.
- [4] J. Wang, W. H. Yao, J. B. Wang *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **62**: 2845.
- [5] A. Krost, W. Richter and D. R. T. Zahn, *Appl. Surf. Sci.*, 1990, **56-58**: 691.
- [6] L. A. Farrow, C. J. Sandroff and M. C. Tamargo, *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**: 1931.
- [7] D. E. Aspnes and A. A. Smda, *Phys. Rev.*, B, 1983, **27**: 985.
- [8] A. Pinczuk, A. A. Baliman, R. E. Nahory *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1979, **16**: 1168.
- [9] H. J. Stolz and G. Abstreiter, *Solid State Commun.*, 1980, **36**: 857.

Raman Scattering Study of ZnSe Epitaxially Grown on S-Passivated (100) GaAs Substrates

Shi Xianghua

(Physics Department, Changsha Electric Power University, Changsha 410077)

Jin Caixia, Ling Zheng, Yu Gencai, Wang Jie and Hou Xiaoyuan

(Surface Physics Laboratory, Fudan University, Shanghai 200433)

Received 10 January 1997, revised manuscript received 18 March 1997

Abstract ZnSe films were grown by MBE on (100) GaAs substrates passivated by $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ and S_2Cl_2 solutions and characterized by room temperature Raman Scattering. The crystalline qualities of ZnSe films are studied by using the Spatial Correlation Mode of Raman Scattering and ZnSe/GaAs interfaces are also analysed from the ratios of the intensity of the coupled longitudinal-optical phonon-plasma mode to that of the longitudinal-optical mode of GaAs Raman peak. The results show that the ZnSe/GaAs samples passivated by S_2Cl_2 solutions have lower density of interface states and have higher crystalline qualities. The passivation effect of S_2Cl_2 solutions is much better than that of $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ solutions.

PACC: 6855B, 7830F, 6848