

分子束外延 n -GaAs/SI-GaAs 薄膜材料的拉曼光谱研究

王 斌^{1,2}, 徐晓轩^{1,2}, 秦 哲^{1,2}, 宋 宁^{1,2}, 张存洲^{1,2*}

1. 南开大学泰达应用物理学院, 天津 300457

2. 南开大学弱光非线性光子学材料先进技术及制备教育部重点实验室, 天津 300457

摘 要 用分子束外延(MBE)技术,在 GaAs(100)衬底上生长了不同 Si 掺杂浓度(从 10^{16} cm^{-3} 到 10^{18} cm^{-3})的 n -GaAs 薄膜。通过在室温下拉曼光谱的测量对 n -GaAs 薄膜的谱形进行了分析,拉曼位移出现了明显的移动,光学横模 TO 峰相对的增强,光学纵模 LO 峰相对的减弱。文章分析了原因这是由于 Si 掺杂浓度不断的提高,致使界面失配位错不断地提高造成的,内部应力也在不断的增大,原来的晶格振动平衡被破坏,四价 Si 替代了三价 Ga 致使谱线移动。并且由于横声子模具有 Raman 活性,横声子模被相对的增强了。实验结果与理论是互相吻合的。

关键词 分子束外延; n -GaAs/SI-GaAs; 掺杂浓度; 拉曼光谱

中图分类号: O433.1 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)09-2103-04

引 言

在目前多种量子点结构制备技术当中,MBE^[1-3]自组装^[4-6]量子点生长方法已经成为最热门的技术途径之一。如何进一步提高 MBE 自组装量子点的生长质量、获得高发光效率的长波长自组装量子点结构是目前的研究重点之一。GaAs 材料作为一种高量子效率、低暗电流的半导体材料,一直受到研究人员的关注。半绝缘 GaAs 是利用分子束外延(MBE)技术生长半导体器件和低维结构中常用的一种重要衬底材料,随着光电子技术的不断发展,对 GaAs 衬底材料的需求越来越大,种类越来越多,并要求进一步降低材料位错、减小应力和提高均匀性等,其质量对生长的器件和结构有至关重要的影响^[7,8]。通过量子点材料的拉曼光谱可以了解这些半导体器件和结构的内部特征,其内部结构的细微变化均会引起拉曼谱峰迁移和变化。掺杂元素 Si 进入 GaAs 材料中^[9,10],引起的畸变在拉曼光谱上将会表现出来。

分子束外延技术生长的 n -GaAs 薄膜,不同掺杂浓度的样品进行拉曼光谱测试,对拉曼谱峰位移和强弱进行了研究和讨论,对于今后器件的生长,对于内部应力等要求的实施,具有很重要的意义。实验同时得出结论拉曼光谱测试是一种较好的高灵敏无损检测手段。

1 实验部分

实验样品 n -GaAs 薄膜是采用分子束外延(Molecular beam epitaxy)方法生长的。衬底是半绝缘(SI)GaAs 材料。在高真空的情况下在衬底上面不断的沉积 GaAs,并且均匀的使 Si 掺杂到其中,三块掺杂样品的掺杂浓度分别为 $6.06 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $6.27 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 和 $6.94 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$,分别记为样品 B, C 和 D。为了便于比较,同时取没有掺杂 Si 的纯 GaAs 材料记为样品 A。

制备的 n -GaAs/SI-GaAs 薄膜在 Renishaw 显微激光 Raman 光谱仪上进行拉曼光谱测试。在室温下(300 K)使用 He-Ne 激光器(632.8 nm)为激发光源,样品表面上的激光功率为 5 mW 左右,物镜 50 倍、累积次数 3 次、采集时间 10 s,通过连续扫描在 $200 \sim 350 \text{ cm}^{-1}$ 范围间获得拉曼谱线。

2 结果与讨论

图 1 为不同掺杂浓度的 n -GaAs/SI-GaAs 薄膜的拉曼光谱实验结果。在图中样品 A 的 Raman 峰^[11]为 267.1 和 291.9 cm^{-1} ,分别对应为 GaAs 的横声子模(TO)和纵声子模(LO)。样品 B 的峰为 266.1 和 291.0 cm^{-1} 。样品 C 的峰为 265.8 和 289.6 cm^{-1} 。样品 D 的峰为 265.5 和 288.3 cm^{-1} 。从图中不难看出,随着硅掺杂浓度的提高,Raman 峰位明显

收稿日期: 2007-03-16, 修订日期: 2007-06-28

基金项目: 教育部“振兴计划”项目基金(A01504)资助

作者简介: 王 斌, 1980 年生, 南开大学物理科学学院讲师

* 通讯联系人 e-mail: zhangcz@nankai.edu.cn

地发生了向低频方向的移位。并且原来 267 cm^{-1} 处的谱峰明显的增强, 291 cm^{-1} 处的谱峰明显的减弱。光谱展宽明显的变窄。具体结果列于表 1。

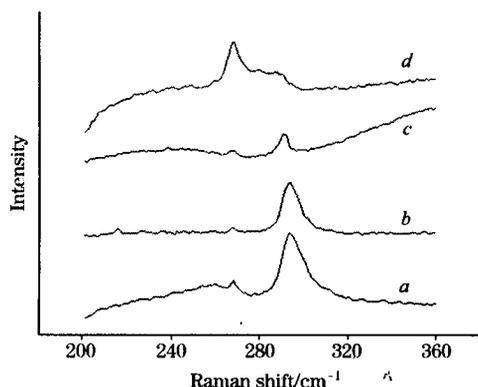


Fig. 1 Raman spectra from *n*-GaAs/Si-GaAs films with different doping content

Table 1 Raman shift of sample A/B/C/D(cm^{-1})

Sample	A	B	C	D
Raman TO Shift	267.1	266.1	265.8	265.5
LO	291.9	291.0	289.6	288.3

在理想情况中,完美晶体中的声子以平面波的形式传播,能量是不衰减的,所以声子的特征相关长度无穷大^[12],也就是说只有布里渊区中心的声子才可以被激发,这完全符合动量守恒定律。但在实际情况中,有限晶体存在位错、掺杂、晶格失配^[13, 14]等很多缺陷,声子不能保持能量守恒的传播,就是说声子的特征相关长度不是无穷大,是有限的,有一部分声子不在布里渊区中心也被激发。具体体现在拉曼光谱上,表现为 Raman 峰的谱线形的对称与非对称、锐化与展宽、峰位的红移和蓝移^[12]。

GaAs 材料中 Si 有可能替代 Ga 原子成为施主杂质,也有可能替代 As 原子而成为受主杂质。但是这种杂质的双性行为,在当掺 Si 达到一定浓度时,载流子浓度并不随掺 Si 浓度成比例增加。文献报道 Si 在 GaAs 晶体中确实引入了施主能级 E_c (-0.002 eV) 及受主能级 E_v ($0.03, 0.10, 0.22\text{ eV}$)。当 GaAs 晶体中 Si 的掺杂浓度达到 10^{18} cm^{-3} 时, Si 施主与 Si 受主的浓度之比为 $5.3:1$,载流子浓度基本趋于饱和^[15]。也就是说当 Si 的掺杂浓度很高的时候, Si 取代 Ga 的位置更多一些,而是材料成为 *n*-GaAs。

我们知道 GaAs 的热膨胀系数是 Si 的两倍。如果把 Si 掺杂到 GaAs 之中,会产生很大的内部应力。随着样品不断的均匀的掺入 Si,我们可以把样品中的 Si 粒子看作孤子。晶体中静态孤子晶格的数值解由下面一组方程决定^[16],

$$\begin{aligned} \epsilon_i^s \varphi_i^s(n) = & -[t_0 - \alpha(u_n - u_{n-1})] \varphi_i^s(n-1) - \\ & [t_0 - \alpha(u_{n+1}) - u_n] \varphi_i^s(n+1) + \end{aligned}$$

$$(V_n^{mp} + V_n^{ol} + U \chi_{n,s}) \varphi_i^s(n)$$

$$\chi_{n,s} = \sum_{i \in (\text{OX}), s} \varphi_i^s(n) \varphi_i^s(n)$$

$$u_{n+1} - u_n = -\frac{2\alpha}{K} \left[\sum_{i \in (\text{OX}), s} \varphi_i^s(n) \varphi_i^s(n+1) - \right.$$

$$\left. \frac{1}{N} \sum_{n, i \in (\text{OX}), s} \varphi_i^s(n+1) \varphi_i^s(n) \right]$$

通过解方程组可以得到孤子晶格的能谱和静态几何位形。

在掺杂浓度比较低时,同单个孤子时的情形一样,两个孤子之间能级仍然是局域的,当掺杂浓度达到一定数量级时,分立的孤子能级就会变成孤子能带,也就是说,孤子能级变成了扩展态。样品随着掺杂浓度的增加,晶格失配位错逐渐增多,局域模也在相应的减少,局域性变弱,应力逐渐变大,缺陷增多,结晶质量^[17]变差,原来的晶格振动平衡被打破,振动模的频率递减。由于 Ga 是三价, Si 是四价,所以随着 Si 的大量掺入,拉曼光谱逐渐向长波方向移动。当掺杂浓度达到 10^{18} cm^{-3} 时,出现大量的失配位错,并且应力非常大,拉曼光谱向长波方向移动得相对最大。结果和理论是互相吻合的。

Anastassakis^[18, 19]等曾经提出一个高斯分布的特殊相关函数,以此推导出拉曼散射强度 $I(\omega)$ 为

$$I(\omega) \propto \int_0^1 \exp\left[-\frac{q^2 L^2}{4}\right] \frac{dq^3}{[\omega\omega(q)]^2 + (\Gamma_0/2)^2}$$

这里 ω 为声子频率, q 为声子波矢。 L 为相关长度,它的大小直接反映晶体中缺陷密度的高低, L 值越大,则缺陷密度越低。

由于掺杂浓度的增加,相关长度 L 逐渐变小,缺陷密度逐渐增加,光学横模的相关长度变小,而且光学横模是偶宇称的,它们与拉曼光谱相联系,具有 Raman 活性,从而光学横模被相对增强,光学纵模被相对削弱。实验同样验证了理论的另一方面的正确性。

可见,拉曼光谱在单壁碳纳米管、生物样品、热电晶体、染料分子等纳米结构表征中很有应用价值,本试验也从一个方面展现了拉曼光谱技术广阔的应用前景^[20]。

3 结论

对于 *n*-GaAs/Si-GaAs 薄膜材料体系来说,存在晶格失配,和热膨胀系数不同引起的内应力。不同的 Si 掺杂浓度,对应的晶格失配位错不同,对于外延层晶体质量产生影响不同。随着掺杂浓度的提高,失配位错程度增加,局域模减少,振动模的频率递减,拉曼光谱峰位向长波方向移动,而且由于掺杂声子特征相关长度的减小,横声子模(TO)明显相对增强,纵声子模(LO)明显相对减弱。拉曼光谱对于 *n*-GaAs/Si-GaAs 薄膜的研究是有效的,实验结果和理论是互相吻合的。

致谢:感谢中国科学院半导体所金鹏副研究员对本工作的大力帮助。

参 考 文 献

- [1] LIU Guo-jun, ZHANG Qian-yong, et al(刘国军, 张千勇, 等). Journal of Changchun Institute of Optics and Fine Mechanics(长春光学精密机械学院学报), 1998, 22: 18.
- [2] LIU Guo-jun, ZHANG Qian-yong, et al(刘国军, 张千勇, 等). Journal of Changchun Institute of Optics and Fine Mechanics(长春光学精密机械学院学报), 1997, 21: 6.
- [3] LUO Yu-hao, LI Ai-zhen, et al(罗宇浩, 李爱珍, 等). Journal of Functional Materials and Devices(功能材料与器件学报), 1997, 3(2): 26.
- [4] ZHANG Li-de, MOU Ji-mei(张立德, 牟季美). Physics(物理), 1999, 28(1): 22.
- [5] ORiordan Alan, Tseng Ampere, ZHAO Zhi-long(阿兰·奥瑞尔登, 曾安培, 赵志龙). Micronanoelectronic Technology(微纳电子技术), 2005, 42(5): 209.
- [6] WU Tao, ZHANG Xi(吴涛, 张希). Chemical Research in Chinese Universities(高等学校化学学报), 2001, 21: 184.
- [7] MAO Zhen-wei, LI Fan-qing, ZUO Jian, et al(毛振伟, 李凡庆, 左健, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1993, 13(6): 97.
- [8] YANG Rui-xia, HU Kai-sheng, ZHOU Zhi-hui, et al(杨瑞霞, 胡恺生, 周智慧, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1999, 19(1): 22.
- [9] HUANG Chun, ZHANG Hai-chao, WEN Jin-hui, et al(黄淳, 张海潮, 文锦辉, 等). Acta Photonica Sinica(光子学报), 1999, 28(5): 397.
- [10] TAN Hong-lin, ZHANG Peng-xiang, LIU Xiang, et al(谭红琳, 张鹏翔, 刘翔, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21(4): 498.
- [11] LIN Shun-yong, GAO Yu-lin, et al(林顺勇, 高玉琳, 等). Journal of Xiamen University · Natural Science(厦门大学学报·自然科学版), 2004, 43(3): 326.
- [12] ZHANG Guang-yin, LAN Guo-xiang, WANG Yu-fang(张光寅, 蓝国祥, 王玉芳). Lattice Vibration Spectroscopy(晶格振动光谱学). Beijing: Higher Education Press(北京: 高等教育出版社), 2001. 150, 220.
- [13] WU Ju, HE Hong-jia, et al(吴巨, 何宏家, 等). Chinese Journal of Semiconductors(半导体学报), 1997, 18(7): 558.
- [14] YANG Bao-hua, WANG Yu-tian, et al(杨保华, 王玉田, 等). Chinese Journal of Semiconductors(半导体学报), 1989, 10(2): 3.
- [15] NIU Shen-jun, WANG Jian-li, LAN Tian-ping(牛沈军, 王建利, 兰天平). Semiconductor Technology(半导体技术), 2006, 31(7): 503.
- [16] AN Zhong, XIE Zun, LI Zhan-jie, et al(安忠, 谢尊, 李占杰, 等). Journal of Hebei University of Science and Technology(河北科技大学学报), 1998, 19(1): 17.
- [17] SUN Xue-bai, ZHANG Xi-qing, DU Peng, et al(孙学柏, 张希清, 杜鹏, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(1): 32.
- [18] Richter H, Wang Z P, Ley L. Solid State Commum., 1981, 39(7): 625.
- [19] Pollak F H, Tsu R. Proc. SPIE, 1983, 425: 26.
- [20] WANG Yang, WU Xiao-bin, WANG Jia, et al(王阳, 吴晓斌, 王佳, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(7): 1253.

Raman Spectra Studies of MBE-Grown n -GaAs/SI-GaAs Films

WANG Bin^{1,2}, XU Xiao-xuan^{1,2}, QIN Zhe^{1,2}, SONG Ning^{1,2}, ZHANG Cun-zhou^{1,2*}

1. TEDA Applied Physics School, Nankai University, Tianjin 300457, China

2. The Key Laboratory of Advanced Technique and Fabrication for Weak-Light Nonlinear Photonics Materials, Ministry of Education, Nankai University, Tianjin 300457, China

Abstract n -GaAs films doped with Si were grown by MBE on semi-insulated GaAs (100) substrates. The films with different doping contents were characterized by Raman spectra at room temperature. It is obviously that the Raman peaks shifted. Some peaks were enhanced and some were weakened. This is attributed to the fact that the higher the doping contents, the higher the lattice mismatch. And the lattice misfit induced the imperfection in epitaxy layers. This experimental result coincides with the theory.

Keywords Molecular beam epitaxy; n -GaAs/SI-GaAs; Doping content; Raman spectra

(Received Mar. 16, 2007; accepted Jun. 28, 2007)

* Corresponding author