

文章编号: 0253-2239(2003)05-0619-03

分子束外延 ZnSe/GaAs 材料的拉曼散射研究

史向华^{1,2} 王兴军² 俞根才² 侯晓远²

(¹ 长沙电力学院物理系, 长沙 410077
² 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(MBE)技术,在 GaAs(100)衬底上生长了厚度从 0.045 μm 到 1.4 μm 的 ZnSe 薄膜。通过室温拉曼光谱的测量对 ZnSe 薄膜纵光学声子(Longitudinal-optical phonon)的谱形进行了分析。用拉曼散射的空间相关模型定量分析了一级拉曼散射的空间相关长度与晶体质量之间的关系,结果表明 ZnSe 外延层的晶体质量随着外延层厚度的减薄是渐渐退化的,这是由于界面失配位错引入外延层所致,理论分析与实验结果相吻合。

关键词: 光学材料; ZnSe; 拉曼光谱; 相干长度

中图分类号: O433.1 文献标识码: A

1 引言

宽禁带 II-VI 族化合物半导体 ZnSe 的室温禁带宽度为 2.71 eV,是制备蓝绿光发光二极管和激光二极管的重要材料。生长出高质量的 ZnSe 薄膜是制造基于 ZnSe 的异质结、量子阱和超晶格乃至器件的根本。对于 ZnSe 薄膜的生长,无论采用哪一种外延方法,几乎均用 GaAs 作为衬底,因为 GaAs 与 ZnSe 的晶格失配度相对较小,大约为 0.27%。目前,用在 GaAs 衬底上生长的 II-VI 族异质结构成功地制备出了室温连续工作的蓝-绿激光器,但这种激光器的寿命很短,是目前亟待解决的问题。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。由于 ZnSe 和 GaAs 之间的晶格失配,外延时必然会在外延层中出现大量的失配位错,并且在外延层中也会残留一部分压应变。另一方面,由于 ZnSe 和 GaAs 之间又存在热膨胀系数失配,从外延生长时的高温降到室温时,ZnSe 外延层要经历一个热应变的冲击过程,因此会在外延层内引起较大的热应变(张应变)和各种热缺陷,如外延层较厚,甚至会龟裂。对分子束外延 ZnSe/GaAs 材料的研究已有很多,如用透射电镜和扫描电子显微镜等均能观察到大量失配位错向外延层延伸^[1],低温的光致发光谱测量到的 ZnSe 的轻、重空穴带

的分裂,证实 ZnSe/GaAs 的外延层中存在应变^[2]。本文用分子束外延方法在 GaAs(100)衬底上生长了不同厚度的 ZnSe 薄膜,用室温拉曼散射的空间相关模型定量分析了拉曼谱形的非对称性和宽化,获取有关外延层晶体质量的信息。

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 型 GaAs(100)作为衬底。生长前衬底均采用常规方法处理:(i)用丙酮超声清洗 5 min;(ii)用酒精超声清洗 5 min;(iii)在 $5\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ 溶液中浸蚀 3 min;(iv)用去离子水清洗,甩干。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 305 $^\circ\text{C}$ 和 158 $^\circ\text{C}$,束压为 $1.5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 和 $3.2 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 。生长前,衬底在 580 $^\circ\text{C}$ 下高温退火以除去氧化层,生长温度为 300 $^\circ\text{C}$ 。薄膜厚度是通过扫描电子显微镜和反射谱共同确定的。5 个样品的厚度分别是:0.045 μm 、0.23 μm 、0.39 μm 、0.78 μm 和 1.4 μm 。拉曼光谱测量在室温下用背景散射方式进行,用 Ar^+ 离子激光波长 488 nm 激发,其单线输出功率为 600 mW,用 Jobin-Yuon V1000 双单色仪分光,对应的光谱分辨率为 2.0 cm^{-1} 。

3 结果和讨论

图 1 为不同厚度的 ZnSe 薄膜的拉曼光谱。图 1 中 251 cm^{-1} 峰来自 ZnSe 外延膜纵光学声子(Longitudinal-optical phonon)模^[3],289 cm^{-1} 来自

E-mail: xianghuashi@yahoo.com.cn

收稿日期:2002-05-30;收到修改稿日期:2002-10-10

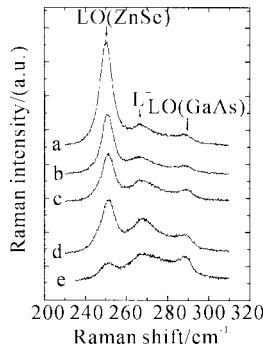


Fig.1 Raman spectra from ZnSe films with different thickness. a: 1.4 μm , b: 0.78 μm , c: 0.39 μm , d: 0.23 μm , e: 0.045 μm

GaAs 衬底表面耗尽层中的纵光学声子模^[3], 而 266 cm^{-1} 峰则来自 GaAs 衬底纵光学声子等离子激光耦合模(L^-)^[3]。在理想的完美晶体中, 声子是以不衰减的平面波形式传播的, 即声子的特殊相关长度为无穷, 这就是通常拉曼散射遵守动量守恒定则 [$\mathbf{q}(\mathbf{q})=0$] 的情形, 也即只有布里渊区中心 ($\omega/q=0$) 的声子才能被激发。但如果晶体中存在位错等其他缺陷, 声子波在其中的传播是衰减的, 即声子的特殊相关长度为有限, 导致动量守恒定则的松弛, 即有一部分 $\mathbf{q}(\mathbf{q})\neq 0$ 的声子也被激发, 在拉曼谱中, 则表现为谱形的非对称化和宽化, 声子峰强度减弱。Anastassakis 等人^[4~6] 提出一个高斯分布的特殊相关函数 $\exp(-q^2L^2/4)$, 并以此推导出拉曼散射强度 $I(\omega)$ 为

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

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, 则缺陷密度低, Γ_0 为完美晶体的拉曼谱半峰全宽。一维线性链模型的光学声子色散关系为^[4~6]

$$\omega^2(q) = A + [A^2 - B(1 - \cos q)]^{1/2}, \quad (2)$$

由 (1) 式和 (2) 式, 取 $\Gamma_0 = 4.8 \text{ cm}^{-1}$, $A = 3.2 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ ^[7] 和 $B = 4.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-4}$ ^[7], 可从不同的相关长度计算出 $I(\omega)$ 的理论线型, 再计算出 ZnSe 纵光学声子峰的半峰全宽 Γ (FWHM) 和线型对称性参量 (Γ_a/Γ_b) 与相关长度 L 的关系。图 2 为相关长度与线性对称性参量 Γ_a/Γ_b 和半峰全宽 Γ 之间的关系。由图中可看出, Γ 和 Γ_a/Γ_b 微小的变化将导致相关长度 L 有较大的变化。根据图 1 不同厚度 ZnSe 薄膜拉曼谱的非对称性 Γ_a/Γ_b 进行分析, 可得到相关长度 L

的变化。ZnSe 和 GaAs 之间存在的 0.27% 的晶格失配, 外延时必然会出现大量的失配位错及在外延层中残留一部分压应力, 导致界面缺陷密度的增加, 从而影响晶体质量^[8]。由图 3 可以看出, 随着外延层的减薄(离界面越近), 相关长度 L 减小, 意味着包括失配位错在内的总缺陷密度的增加, 这是由于界面失配位错进入外延层 ZnSe 的缘故, 且这些失配位错在随着厚度的延伸过程中是不断湮没的。从薄膜厚度 0.045 μm 到 1.4 μm 的五个 ZnSe 样品的拉曼谱形和相关长度对比分析, $d=1.4 \mu\text{m}$ 的 ZnSe 样品拉曼谱的纵光学声子线宽最小, 对称性最好, 且拉曼峰强度最强, 对应的相关长度最长, 说明 ZnSe 外延层中的缺陷密度较低, 其晶体质量优于另外几个样品。我们知道, 对于一个晶格失配但热膨胀系数匹配的异质结体系, 外延层的晶体质量随着厚度的增加而提高(即外延层越厚越好), 相反, 对一个晶格匹配而热膨胀系数失配的异质结体系, 外延层的晶体质量是随着厚度的增加而退化(即外延层越薄越好)^[8]。而对 ZnSe/GaAs 材料体系, 既存在晶格失配, 又存在热膨胀系数失配, 二者对外延层晶体质量都产生影响。

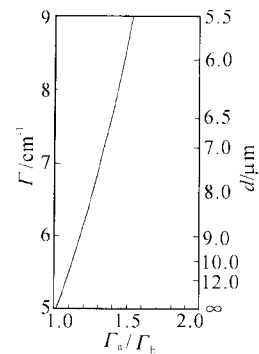


Fig.2 The relationship between broadening Γ and asymmetry Γ_a/Γ_b as a function of correlation length L is determined from Eqs. (1) and (2)

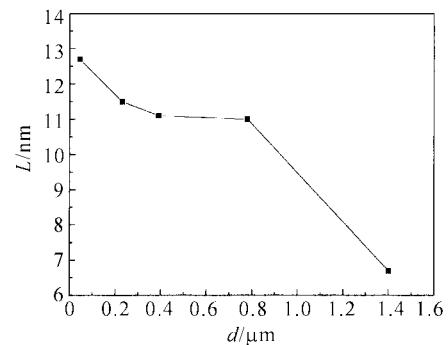


Fig.3 The relationship between correlation length L and film thickness d

我们通过 X 射线衍射测定了五个不同厚度的

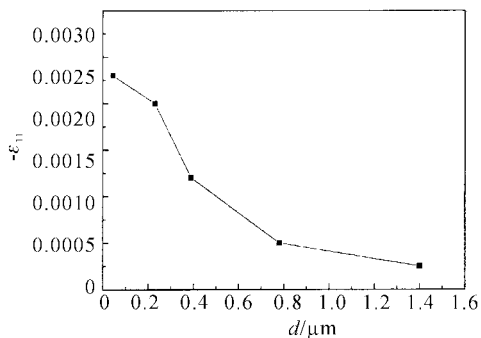


Fig. 4 Measured strain as a function of film thickness

样品在生长平面方向的应变 ϵ_{11} 值^[9]。由图 4 可以看到, $d=0.045 \mu\text{m}$ 样品的 ϵ_{11} 为 0.0023, 接近完全应变的情况, 随着薄膜厚度的增加, ϵ_{11} 减小, 说明应变开始弛豫。我们知道, 在界面区附近, 呈现压应变是 ZnSe 和 GaAs 的晶格失配的所致, 而在表面区附近呈现张应变, 是 ZnSe 和 GaAs 的热胀系数失配所致。对于热胀失配体系, 厚度增加必然会在降温时经历更大的热应力冲击, 也会引起更多的热缺陷。而我们所生长的五个样品均未出现由热胀系数所引起的张应变, 压应变随外延层的增厚而减小, 说明晶格失配位错等缺陷对压变力的松弛机制是不断积累的。分析图 4 可以得出, 五个样品随厚度的增加晶体中的缺陷密度是降低的, 其中 $d=1.4 \mu\text{m}$ 的晶体质量较好。

由此, 对我们生长的五个样品从拉曼谱的相关长度的分析和应变随厚度变化分析得出的外延层的缺陷密度变化趋势相吻合, 说明用拉曼谱分析 ZnSe/GaAs 薄膜的晶体质量是有效的, 相关长度大小能直接作为提供评价 ZnSe/GaAs 薄膜质量依据。

结论 用分子束外延法在 GaAs 衬底上生长了不同厚度的 ZnSe 薄膜, 用拉曼散射的空间相关模型的相关长度定量分析了不同膜厚的相干长度的变化。结果表明, 随着膜厚的减薄, 相关长度减小, ZnSe/GaAs 晶体总缺陷密度增加。从拉曼谱分析的结果与实验结果一致。

参考文献

- 1 Guha S, Muncakata H, LeGoues F K *et al.*. Growth mode and dislocation distribution in the ZnSe/GaAs (100) system. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**(26):3220~3222
- 2 Wang Xingjun, Huang Daming, Sheng Chuangxing *et al.*. Thickness dependence of exciton and polariton spectra from ZnSe films grown on GaAs substrates. *J. Appl. Phys.*, 2000, **90**(12):6114~6119
- 3 Pages O, Soltani M, Zaoui A *et al.*. A Raman study of coupled plasmon-Lo phonon modes at ZnSe-GaAs interfaces. *J. Crystal Growth*, 1998, **184/185**:188~192
- 4 Richter H, Wang Z P, Ley L. The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon. *Solid State Comm.*, 1981, **39**(7):625~629
- 5 Tiong K K, Amirtharaj P M, Pollak F H. Effects of As⁺ ion implantation on the Raman spectra of GaAs: "Spatial correlation" interpretation. *Appl. Phys. Lett.*, 1984, **44**(1):122~124
- 6 Pollak F H, Tsu R. Raman characterization of semiconductors revisited. *Proc. SPIE*, 1983, **425**:26~35
- 7 Parayanthal P, Pollak F H. Raman scattering in alloy semiconductors: "spatial correlation" model. *Appl. Phys. Lett.*, 1984, **52**(20):1822~1825
- 8 Wu Ziqing, Wang Bing. *Thin Film Growth (薄膜生长)*. Beijing: Science Press, 2001 (in Chinese)
- 9 Sheng Chuanxiang, Wang Xingjun, Yu Gencai *et al.*. Excitonic spectra of ZnSe thin Films grown on GaAs substrates. *Chinese J. Semiconductors (半导体学报)*, 2000, **21**(12):1177~1182 (in Chinese)

Raman Scattering Studies of MBE-Grown ZnSe/GaAs

Shi Xianghua^{1,2} Wang Xingjun² Yu Gencai² Hou Xiaoyuan²

(¹ Physics Department, Changsha Electric Power University, Changsha 410077)
(² Surface Physics Laboratory, Fudan University, Shanghai 200433)

(Received 30 May 2002; revised 10 October 2002)

Abstract: ZnSe films with thickness from 0.045 μm to 1.4 μm were grown by MBE on (100) GaAs substrates and characterized by room temperature Raman scattering. The relationship between the coherence length L and the qualities of ZnSe films was analyzed from the line shapes of the first-order longitudinal-optical phonon Raman scattering quantitatively. The shift asymmetry of the LO phonon peak was investigated in detail. The results show the quality of ZnSe film is gradually degenerated with the decrease of the film thickness. This is attributed to the lattice misfit-induced imperfection in epitaxy layers. This result coincides with the experimental one.

Key words: optical material; ZnSe Raman spectra; coherent length