

分子束外延 GaAs/Si 材料的 喇曼散射研究

胡福义 李爱珍

中国科学院上海冶金研究所, 上海, 200030

1990年8月6日收到

对逐层腐蚀的 GaAs/Si 材料进行喇曼散射实验, 研究晶格振动声子谱沿外延生长方向的剖面分布, 发现 GaAs 外延层从表面到界面经历着从双轴张应力到双轴压应力的变化. 用 Anastassakis 等人提出的特殊相关模型对 GaAs LO 声子的谱形进行分析, 发现 GaAs 外延层的晶体质量随着外延层厚度的减薄(从 $1\mu\text{m}$ — 500\AA) 是渐渐退化的, 这是由于界面失配位错进入外延层所致. 对 GaAs LO 声子与 TO 声子强度之比分析表明: 外延层厚度从 $3.3\mu\text{m}$ 变化到 $1\mu\text{m}$ 左右时, 其晶体质量并不是简单地随着厚度的减薄而退化, 在 $1.3\mu\text{m}$ 左右外延层晶体质量反而变好. 对这种现象做了详细的讨论.

PACC: 7340L; 3220F; 7360F

一、引 言

分子束外延 GaAs/Si 材料将 GaAs 优越的电学性能、光学性能和 Si 材料的硬度大、热传导率高、易集成等特性结合于一体, 为光电集成电路 (OEIC) 等新型光电器件提供了可能的材料, 也为 Si 的大规模集成电路和 GaAs 集成块的合成提供了可能的材料. 但是, GaAs 和 Si 之间存在 4.1% 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份压应力. 另一方面, GaAs 和 Si 之间又存在 62% 的热膨胀系数失配, 从外延生长时的高温降到室温时, GaAs 外延层要经历一个热应力的冲击过程, 在外延层内引起较大的热应力(张应力)和各种热缺陷, 当外延层较厚时, 甚至会龟裂.

对分子束外延 GaAs/Si 材料的基础研究已有很多. 早期的工作主要有材料生长时的反相无序问题^[1]; 对材料进行透射电子显微镜 (TEM) 和扫描电子显微镜 (SEM) 观察, 能看到大量失配位错向外延层的延伸^[2,3]; 低温 4.2K 的光致发光 (PL) 谱测量到 GaAs 的轻、重空穴带的分裂, 证实 GaAs/Si 材料的外延层中存在双轴张应力^[4].

一般地, 喇曼谱能反映出 1000 — 2000\AA 厚度的 GaAs 外延层的信息. 所以利用喇曼谱可以测量 GaAs/Si 材料外延层中的应力随厚度的剖面分布. 同时, 利用特殊相关模型分析喇曼谱形的非对称性和宽化, 可得到有关外延层晶体质量的信息. 这就是本文所要做的主要工作.

二、实 验

本实验喇曼散射的激发光源为 Ar^+ 激光的 4880 \AA 单色光, 入射到样品表面的激发功率约为 30 mW , 激光斑点直径为 $10 \mu\text{m}$ 左右, 散射几何配置为 $z(x, y)\bar{z}$, x, y, z 为晶体的 $[100], [010], [001]$ 三个晶向, 散射光经双光栅单色仪分光后, 由光电倍增管接受, 再经计算机处理. 实验温度为 298 K .

所测量的 3 个样品, 其衬底 Si 都是 (100) 面偏向 $\langle 110 \rangle$ 晶向 4° 的. 其中 SM592A 和 SM592B 是属于同一个样品, 但 SM592A 经过 920°C 高温快速热退火 10 s . 在喇曼散射测量中, 样品的减薄是用化学腐蚀的方法实现的.

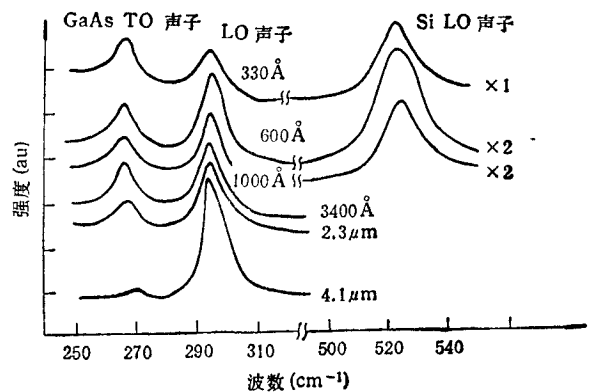


图 1 不同外延层厚度下 GaAs 喇曼谱

图 1 为典型的的不同外延层厚度下的喇曼谱, 从图 1 中可以看出: 当外延层减薄到一定厚度时, Si 的 LO 声子峰 (522 cm^{-1}) 开始出现, 并随着外延层的进一步减薄, Si 的 LO 声子峰强度增大. 利用光在一定厚度的 GaAs 薄膜中的透射关系式

$$\frac{I_1}{I_0} = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}},$$

就能大致确定剩余 GaAs 膜的厚度. 计算结果标于图 1 中. 公式中 I_1, I_0 分别为有 GaAs 膜和无 GaAs 膜时 Si 的 LO 声子峰强度, R 为激光在 GaAs 膜中的反射系数, α 为激光在 GaAs 中的吸收系数, d 为 GaAs 膜的厚度.

三、实验结果与讨论

1. 喇曼谱形的宽化和非对称化

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, 这就是通常喇曼散射遵守动量守恒定则 ($\mathbf{q} = 0$) 的情形, 也即只有布里渊区中心 ($\mathbf{q} = 0$) 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, 即有一部份 $\mathbf{q} \neq 0$ 的声子也被激发. 在喇曼谱中, 则表现为谱形的非对称化和宽化, 同时还会引起声子谱的红移^[5,6].

Anastassakis 等人提出一个高斯分布的特殊相关函数 $\exp(-2r^2/L^2)$, 并以此推导出喇曼散射强度 $I(\omega)$ 为^[5,6]

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

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 值大, 则缺陷密度低; Γ_0 为完美晶体的喇曼谱半峰宽.

考虑到布里渊区中心附近声子的色散关系^[6]

$$\omega(q) = 269.5 + 22.5 \cos(\pi q) \quad (2)$$

利用方程(1)和(2)就能计算出 GaAs LO 声子峰的红移 $\Delta\omega_{LO}$, 相关长度 L 与非对称性 Γ_a/Γ_b (或半峰宽 Γ) 的关系. 图 2 和图 3 为 Tiong 等人的计算结果^[6].

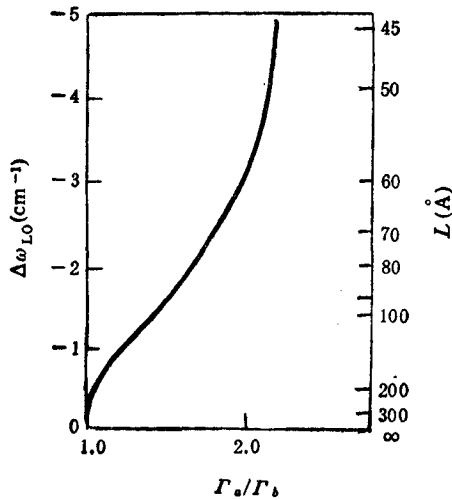


图 2 LO 声子峰的红移 $\Delta\omega_{LO}$ 及相干长度 L 与非对称性 Γ_a/Γ_b 之间的关系

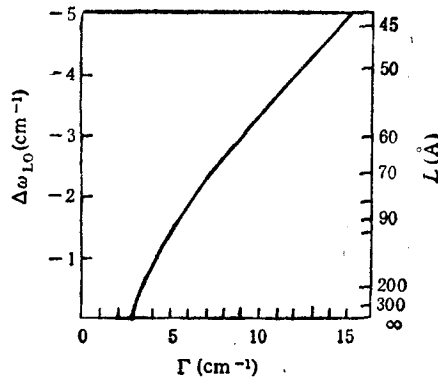


图 3 LO 声子峰的红移 $\Delta\omega_{LO}$ 及相干长度 L 与 LO 声子峰的展宽 Γ 之间的关系

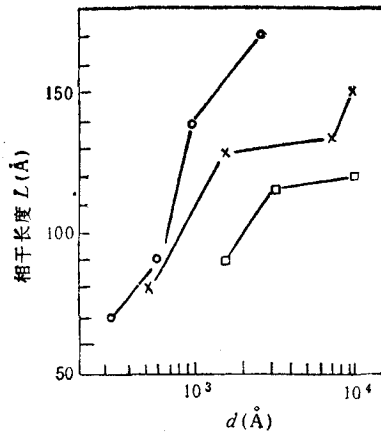


图 4 相干长度 L 与外延层厚度 d 的关系 -○- 为 SM571 样品; -×- 为 SM592A (920°C 热处理 10s); -□- 为 SM592B (未热处理)

根据上面讨论, 对逐层腐蚀的 GaAs 喇曼谱的非对称性 Γ_a/Γ_b 进行分析. 得到外

延层厚度从 $1\mu\text{m}$ 变化到 500\AA 左右时, 相干长度 L 的变化(厚度大于 $1\mu\text{m}$ 时, 从非对称性中难以反映出晶体质量的有关信息)。从图 4 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。如相干长度 $L = 100\text{\AA}$ 时(对应着某一失配位错密度), SM571, SM592A, SM592B 对应的外延层厚度分别为 $660, 800$ 和 2000\AA 。说明 SM571 的失配位错随厚度湮没最快, SM592B 则最慢。SM592A 与 SM592B 比较, 不但前者的位错湮没速率快, 且相同的外延层厚度下, 其相干长度 L 也大(即位错密度低), 说明热处理对分子束外延 GaAs/Si 材料的晶体质量有改善。

2. GaAs 外延层中的应力分布

在应力状态下, GaAs 布里渊区中心的声子谱将发生分裂和位移。在没有切应变情况下 ($\varepsilon_{xy} = \varepsilon_{yz} = \varepsilon_{zx} = 0$), $q = 0$ 处声子频率的位移和应变有如下关系式^[7]:

$$\begin{aligned}\lambda_1 &= p\varepsilon_{xx} + q(\varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}); \\ \lambda_2 &= p\varepsilon_{yy} + q(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{zz}); \\ \lambda_3 &= p\varepsilon_{zz} + q(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}).\end{aligned}\quad (3)$$

这里 $\lambda = \Omega^2 - \omega_0^2$, $\Omega \approx \omega_0 + \lambda/2\omega_0$; ω_0 为没有应力情形的声子频率, Ω 则表示应力状态下声子的频率; $\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy}, \varepsilon_{zz}$ 为材料在 $\langle 100 \rangle, \langle 010 \rangle, \langle 001 \rangle$ 三个晶向上的应变; p, q 为应力状态下材料弹性常数的改变量。

对 GaAs/Si 材料, 不论是晶格失配引起的压应力, 还是热膨胀系数失配引起的张应力, 都是平行于界面方向上的双轴应力, 即 GaAs 外延层发生的是四方畸变^[8]。在四方畸变结构中有^[8]

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon \quad (\text{张应变为正}); \quad \varepsilon_{zz} = -\frac{2c_{12}}{c_{11}}\varepsilon.$$

将上式代入方程组(3)中得到

$$\lambda_1 = \lambda_2 = \left(p + q - \frac{2c_{12}}{c_{11}}q\right)\varepsilon; \quad \lambda_3 = \left(-\frac{2c_{12}}{c_{11}}p + 2q\right)\varepsilon. \quad (4)$$

GaAs 晶体在 $q = 0$ 处有一支 LO 声子, 二支简并的 TO 声子, 故在双轴应力下, 又进一步分裂为 $\Omega_{\text{LO}}, \Omega_{\text{TO}_1}$ 和 Ω_{TO_2} :

$$\begin{aligned}\Omega_{\text{LO}} &= \omega_{\text{LO}} + \frac{\lambda_1}{2\omega_{\text{LO}}} = \omega_{\text{LO}} + \frac{1}{2\omega_{\text{LO}}}\left(p + q - \frac{2c_{12}}{c_{11}}q\right)\varepsilon; \\ \Omega_{\text{TO}_1} &= \omega_{\text{TO}} + \frac{\lambda_2}{2\omega_{\text{TO}}} = \omega_{\text{TO}} + \frac{1}{2\omega_{\text{TO}}}\left(p + q - \frac{2c_{12}}{c_{11}}q\right)\varepsilon; \\ \Omega_{\text{TO}_2} &= \omega_{\text{TO}} + \frac{\lambda_3}{2\omega_{\text{TO}}} = \omega_{\text{TO}} + \frac{1}{2\omega_{\text{TO}}}\left(-\frac{2c_{12}}{c_{11}}p + 2q\right)\varepsilon.\end{aligned}\quad (5)$$

在我们的喇曼测量中, 散射几何为 $z(x, y)\bar{z}$ 配置, 这对(100)面的 GaAs, TO 声子是禁止的, LO 声子是允许的, 故主要分析 GaAs LO 声子的频移。从关系式

$$\Omega_{\text{LO}} - \omega_{\text{LO}} = \frac{1}{2\omega_{\text{LO}}}\left(p + q - \frac{2c_{12}}{c_{11}}q\right)\varepsilon \quad (6)$$

可计算出：在双轴张应力作用下，LO 声子频率将红移，而双轴压应力将使 LO 声子频率蓝移。考虑到前面所论述的晶体中位错等缺陷将使 LO 声子频率红移，故有

$$\Delta\omega_1 = \Delta\omega_2 - \Delta\omega_3. \tag{7}$$

这里 $\Delta\omega_1$ 表示材料中的应力引起的 LO 声子的频移， $\Delta\omega_3$ 为缺陷引起的 LO 声子红移， $\Delta\omega_2$ 为测量到的 LO 声子频移 ($\Delta\omega_2 = \omega_{\text{测}} - \omega_{\text{LO}}$)。

分析不同外延层厚度的 GaAs LO 声子峰值，利用方程(6)和(7)，得到 GaAs 外延层中应力随厚度的变化情况，如图 5 所示。从图 5 中可以看到：GaAs 外延层从表面到界面经历着从双轴张应力到双轴压应力的变化。在界面区附近，呈现双轴压应力，这是 GaAs 和 Si 的晶格失配所致。而在表面区附近呈现双轴张应力，这是 GaAs 和 Si 的热膨胀系数失配所致。

从图 5 中还可以看出：双轴压应力随着外延层的增厚而减小，说明失配位错等缺陷对压应力的松弛机制是不断积累的。相反，图 5 中显示的双轴张应力随外延层的增厚而增大。显然，对于一个热膨胀失配体系，厚度的增加必然会在降温时经历更大的热应力冲击，也会由此引起更多的热缺陷。

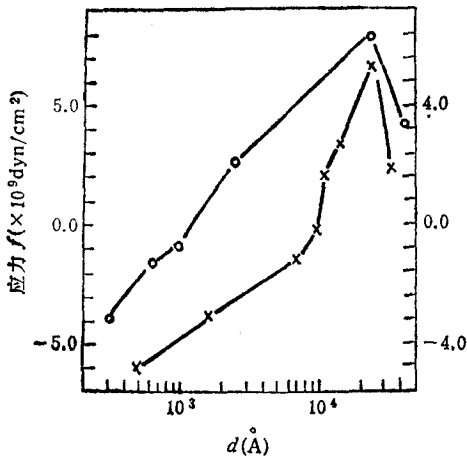


图 5 应力与外延层厚度 d 的关系 -○-为 SM571 样品；-×- 为 SM592A 样品

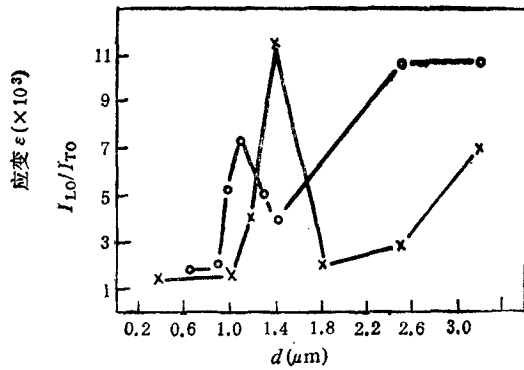


图 6 LO 声子峰与 TO 声子峰强度之比随外延层厚度的变化 -○-为 SM592A (920°C 热处理 10s)；-×-SM592B (未热处理)

3. GaAs LO 声子峰与 TO 声子峰的强度比

在喇曼散射实验中，如前面所述，GaAs 的 TO 声子应该是禁止的。但在所测的几个样品的喇曼谱图中，都出现 TO 声子峰，如图 1 所示。部分原因可能是 GaAs/Si 材料其 Si 衬底为(100)面偏向 $\langle 110 \rangle$ 晶向 4° ，这样不是完全背散射情形下的测量，导致 TO 声子峰的出现。Tiong 等人对(100)面 GaAs 晶体在完全背散射情形下测量，同样有 TO 声子峰的出现^[6]。Rama Rao 和 Abels 等人研究了各种注入离子和注入剂量的 GaAs 喇曼谱，发现随着注入剂量的增大，TO 声子峰增强，LO 声子峰则减弱^[9,16]。为此提出用禁戒的 TO 声子峰来表征 GaAs 晶体的注入损伤和热处理后损伤恢复。对于 GaAs/Si

材料, 由于晶格失配和热膨胀系数失配, 其缺陷密度远远高于体 GaAs 材料, 类似于离子注入损伤, 这些高密度的缺陷破坏了晶体的长程有序, 降低了晶体的空间群对称性。这样, 晶体的喇曼散射的群论选择定则有可能被松弛, 禁戒的 TO 声子变得喇曼激活。从图 1 中可以看出: 随着外延层的减薄, GaAs 的 LO 声子峰变得宽化和非对称化的同时, TO 声子峰相对于 LO 声子峰的强度渐渐增大。说明随着外延层厚度的减薄, 外延层晶体质量的退化, 有相对更多的 TO 声子被激发。

根据上面的讨论, 分析了 GaAs LO 声子峰对 TO 声子峰的强度比 (I_{LO}/I_{TO}) 随外延层厚度的变化, 如图 6 所示。从图 6 中可以看出: 首先随着外延层的减薄, 比值 I_{LO}/I_{TO} 逐渐减小, 即晶体质量逐渐下降。但 SM592A 在厚度为 $1.1\mu\text{m}$, SM592B 在厚度为 $1.4\mu\text{m}$ 时, 比值出现一个峰值, 说明该处外延层晶体质量反而变好。然后随着外延层厚度的进一步减小, 外延层晶体质量又退化。为什么会出现这种反常的情况呢?

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)。而对 GaAs/Si 材料体系, 即存在晶格失配, 又存在热膨胀系数失配, 两者对外延层晶体质量都产生影响。这样, 有可能在界面和表面之间的某一厚度会获得较好的晶体质量。从图 6 中还可以看出: 热处理后的样品, 比值 I_{LO}/I_{TO} 的平均值要比没有热处理的大, 说明热处理后, 材料的晶体质量得到改善。

四、结 论

我们对逐层腐蚀的 GaAs/Si 材料进行喇曼散射实验, 发现 GaAs 外延层从表面到界面经历着从双轴张应力到双轴压应力的变化。这是由于在界面区附近, 晶格失配所致的压应力起主要作用, 随着外延层的增厚, 这种压应力渐渐被松弛。而热膨胀系数失配所致的张应力渐渐起支配作用, 故在表面区附近呈现为张应力。对 GaAs 的 LO 声子的非对称性进行分析, 发现 GaAs 外延层的晶体质量随外延层厚度的减薄 ($1\mu\text{m}$ — 500\AA) 是渐渐退化的, 这是界面失配位错进入外延层的缘故。对 GaAs 的 LO 声子与 TO 声子强度之比分析表明: 外延层厚度从 $3.3\mu\text{m}$ 变化到 $1\mu\text{m}$ 时, 其晶体质量并不是简单地随着厚度的减薄而退化, 在 $1.3\mu\text{m}$ 左右外延层晶体质量反而变好。这是晶格失配和热膨胀系数失配同时对材料晶体质量产生影响的缘故。

测试样品为本所分子束外延组提供, 喇曼散射实验得到南京大学现代分析中心的程光照副教授和陈强工程师的帮助。在此表示衷心感谢。

- [1] W. T. Massilink, T. Henderson and J. Klen, *Appl. Phys. Lett.*, **45**(1984), 1309.
- [2] C. Choi and N. Otsuka, *Appl. Phys. Lett.*, **50**(1987), 992.
- [3] J. W. Lee, H. Shichijo, H. L. Tsal and R. J. Matyi, *Appl. Phys. Lett.*, **50**(1987), 31.
- [4] W. Stolz, F. E. G. Guimarães and K. Ploog, *J. Appl. Phys.*, **63**(1988), 492.
- [5] P. Parayanthal and F. H. Pollak, *Phys. Rev. Lett.*, **52**(1984), 1822.

- [6] K. K. Tiong, P. M. Amirtharaj and F. H. Pollok, *Appl. Phys. Lett.*, **44**(1984), 122.
[7] F. Cerdeira, C. J. Buchnauer, F. H. Pollak and Manuel Cardona, *Phys. Rev.*, **B5**(1972), 580.
[8] Anibal Gavini and Manuel Cardona, *Phys. Rev.*, **B1**(1970), 672.
[9] C. S. Rama Rao and S. Sundaram, *J. Appl. Phys.*, **54**(1983), 1810.
[10] L. L. Abels, S. Sundaram, *Appl. of Sur. Sci.*, **9**(1981), 2.

RAMAN SCATTERING STUDIES OF MBE-GROWN GaAs/Si

HU FU-YI LI AI-ZHEN

Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica, Shanghai, 200030

(Received 6 August 1990)

ABSTRACT

The origin, profiling and interaction of biaxial compressive and tensile stresses in unannealed MBE grown GaAs/Si along the growth direction for thickness range of 500Å—4.2μm has been studied by Raman Scattering Spectroscopy measurement. The shift asymmetry of the LO phonon peak was investigated in detail.

PACC: 7340L; 3220F; 7360F