

傅里叶变换红外拉曼光谱检测半导体薄膜下衬底特性

王 炜^{1,2}, 陈熙仁², 余灯广^{1*}, 邵 军^{2*}

(1. 上海理工大学 材料科学与工程学院, 上海 200093;

2. 中国科学院上海技术物理研究所 红外物理国家重点实验室, 上海 200083)

摘要: 高质量半导体薄膜是制备高性能光电器件的基础, 其光电子性质很大程度受衬底所制约, 实验检测薄膜下衬底性质, 有助于薄膜生长优化。然而, 表面薄膜覆盖后的衬底特性检测通常受到严重制约。报道一种傅里叶变换拉曼光谱方法, 利用低光子能量红外激发光的深穿透特性, 降低薄膜影响, 有效获取薄膜下半导体衬底的拉曼散射信息。GaAs 上外延 CdTe 薄膜演示分析表明, 相对于常规拉曼光谱方法, CdTe 薄膜拉曼散射被抑制而 GaAs 衬底信号得到显著增强, 光谱信噪比超过 70, 可为半导体薄膜下衬底的实验测试乃至多层半导体纵向结构表征的有效新途径。

关键词: 红外拉曼; 傅里叶变换; CdTe/GaAs 薄膜; 信噪比

中图分类号: O433.1; O433.4

文献标识码: A

Fourier transform infrared Raman spectroscopy for probing semiconductor substrates beneath epitaxial films

WANG Wei^{1,2}, CHEN Xi-Ren², YU Deng-Guang^{1*}, SHAO Jun^{2*}

(1. School of Materials Science and Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;

2. State Key Laboratory of Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract: High-quality semiconductor thin films are the basis for high-performance optoelectronic devices, of which the optoelectronic properties are restricted by the substrates. Experimental evaluation of the substrate beneath the thin films is therefore crucial for optimizing film growth. Unfortunately, such evaluation of substrates is usually severely affected by the capping thin films. This paper reports a Fourier transform (FT) Raman spectroscopic method, which utilizes the deep penetration characteristics of infrared pumping light with low photon energy, reduces the influence of the capping film, and extracts the Raman scattering information of the semiconductor substrate effectively. Application to CdTe thin films on GaAs-substrate demonstrates suppression of the CdTe while enhancement of the GaAs-substrate Raman scattering, as compared to a conventional Raman method. The signal-to-noise ratio of the spectrum exceeds 70, indicating the FT-Raman method a feasible approach for experimentally probing semiconductor substrate beneath thin films and/or multilayer structure.

Key words: infrared Raman, Fourier transform, CdTe/GaAs thin film, signal-to-noise ratio(SNR)

PACS: 78. 20. -e, 78. 30. -j, 78. 30. Fs

收稿日期: 2020-02-02, 修回日期: 2020-03-13

Received date: 2020-02-02, Revised date: 2020-03-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(11974368, 61675224), 上海市自然科学基金项目(18ZR1446100), 中国科学院上海技术物理研究所创新项目(CX-240)

Foundation items: Supported by National Natural Science Foundation (11974368, 61675224), Shanghai Natural Science Foundation (18ZR1446100), SITP KIP (CX-240).

作者简介(Biography): 王 炜(1994-), 男, 江苏南通人, 硕士研究生, 主要研究领域为半导体材料光谱表征. E-mail: 916939046@qq.com

* 通讯作者(Corresponding author): E-mail: ydg017@usst.edu.cn; jshao@mail.sitp.ac.cn

引言

半导体光电子器件是现代信息技术的核心元件。器件性能与半导体晶格质量和光电性质密不可分。如何提升半导体外延薄膜质量,已成为材料科学发展的重要学术方向之一。

衬底材料是影响薄膜外延质量的关键因素。以红外探测材料HgCdTe为例,在CdZnTe衬底上分子束外延(Molecular Beam Epitaxy, MBE)HgCdTe薄膜的表面腐蚀坑密度要比在GaAs衬底上外延薄膜的低2~3个数量级^[1];而在液相外延(Liquid Phase Epitaxy, LPE)HgCdTe中,降低CdZnTe衬底表面的沉淀物密度可有效减少外延HgCdTe薄膜的缺陷密度^[2]。薄膜缺陷性质与衬底特性存在若干关联。

衬底也经受薄膜外延过程的温度等影响,其晶体特性和电子结构也相应演变。无损检测薄膜结构下的衬底信息,为形成衬底特性与薄膜质量的相关性认识准备技术条件,有助于理解薄膜缺陷的来源,厘清电子跃迁的衬底相关机制。

光学手段已被证明是检测半导体结构信息的有效手段。吸收和反射光谱能够有效确定半导体的禁带宽度^[3-4],光致发光(Photoluminescence, PL)光谱更是在带边缺陷/杂质电子分析方面发挥了不可替代的作用^[5-6]。但是,吸收/反射和PL光谱的响应特征主要发生在半导体带隙附近或以上范围^[7],对材料的探测深度极为有限,通常更敏感于表面薄膜而非衬底信息。尽管PL光谱也可探测到衬底信号^[8-9],但表面薄膜PL难以抑制。若衬底和薄膜光谱信号存在交叠,则需要复杂的线型拟合分析方有望澄清其中的来源疑虑^[9]。这限制了PL光谱在薄膜结构衬底信息检测方面的应用。另一方面,半导体薄膜结构的衬底背面通常是粗糙或易受污染的^[10],无法直接用于光学测试,也不能反映薄膜-衬底界面附近特征。

考虑到带隙吸收是导致光探测深度受限的主要原因,需要采用与半导体带隙跃迁无关的光学技术。而拉曼光谱主要来自于光子和晶格的非弹性散射效应,因此可以选择能量低于带隙的光作为激发源来显著增大光在薄膜结构的穿透深度。更为重要的是,由于衬底厚度远大于外延薄膜厚度,足够的光穿透深度可以充分利用厚度优势增强衬底的拉曼散射强度,提升衬底信息的检测能力。基于以上思想,本工作将在红外拉曼方法基础上,克服半导体拉曼信号弱的限制,演示拉曼光谱检测薄膜

结构下衬底信息的可行性。

1 实验方案

基于色散型光谱仪的典型拉曼光谱方法通常采用514 nm波长可见激光(光子能量约为2.41 eV)作为激发光源,已在半导体结构研究方面得到了广泛应用^[11-13]。由于材料的带间吸收,常见中等带隙半导体的拉曼光谱探测深度仅在亚微米量级^[14],薄膜结构的衬底信息通常难以表达。

选择1 064 nm红外激光作为拉曼激发源,光子能量约为1.16 eV,低于GaAs、InP等中等带隙半导体的禁带宽度,穿透深度可达毫米量级^[15],足以作用于薄膜结构的衬底部分。然而,由于拉曼散射强度与激发波长的四次方成反比^[16],1064 nm激光所激发的拉曼散射强度仅为514 nm激光所激发强度的1/18;另一方面,光电倍增管在红外波段无法使用,红外探测器的探测灵敏度要比可见探测器的低1~2个数量级^[17]。这就意味着红外拉曼光谱的探测灵敏度和信噪比(Signal-to-noise Ratio, SNR)需要数量级的提升,才可量化提取薄膜下衬底的拉曼散射信息。

傅里叶变换(Fourier Transform, FT)光谱仪相比色散型光谱仪具有高通量和多通道的优势^[18]。此前基于FT光谱仪的红外调制PL和光调制反射光谱技术在强背景干扰中有效提取了微弱半导体电子跃迁信号,显著提升光谱SNR、拓宽探测波段范围^[19-20],在半导体电子结构研究中得到系列应用^[21]。基于这些成功经验,我们将采用FT拉曼光谱方案来实现薄膜下衬底拉曼光谱分析。实验光路如图1所示。拉曼光谱测试均在室温大气环境下进行。商用激光器输出的1 064 nm激光经过一激光线滤光片进一步提高红外激光单色性。激光由一微型反射镜引导,经非球面透镜聚焦于样品。插图描绘了通过将光束轮廓仪放置在共焦点处的泵浦激光强度的空间轮廓,并选用最大值的 $1/e^2$ 处宽度来定义光斑大小^[22],可见非球面透镜能够保障激光有效聚焦,焦点光斑直径约为60 μm 。拉曼信号采用180°背散射方式,由同一非球面透镜收集转换成平行红外光,经抛物面镜馈入配备了GaF₂分束器和In-GaAs探测器的FT光谱仪。FT光谱的谱分辨率主要取决于光谱仪动镜的运动距离,而不存在色散型光谱仪中的狭缝部件,可保证足够的拉曼散射光通量被探测器所接收,从而提升弱信号的响应灵敏度。

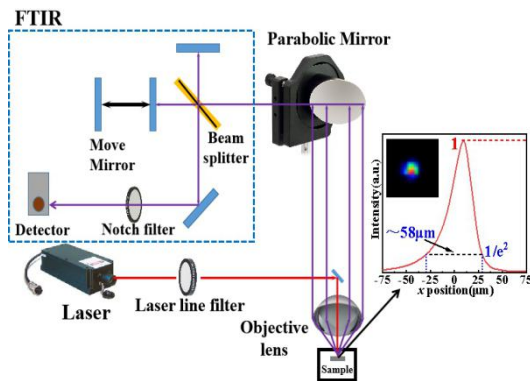


图1 FT红外FT拉曼光谱测试光路示意图. 插图为由光束轮廓仪测量的共焦点处1064 nm泵浦光强度的空间轮廓
Fig. 1 Schematic of FT Raman measurement. Inset: spatial intensity profile of the 1064 nm pumping light at the confocal point measured by an optical beam profiler

2 演示结果

为检验薄膜下衬底信息检测的可行性,我们选择GaAs(100)衬底上直接MBE生长的600-nm CdTe(100)薄膜(CdTe/GaAs薄膜)样品进行演示验证。CdTe薄膜既是典型的太阳能电池材料,也是HgCdTe红外探测材料的缓冲材料,其77 K理论禁带宽度约为1.58 eV^[23]。CdTe/GaAs薄膜样品的77K PL光谱及其与裸露GaAs衬底的PL光谱对比如图2所示。

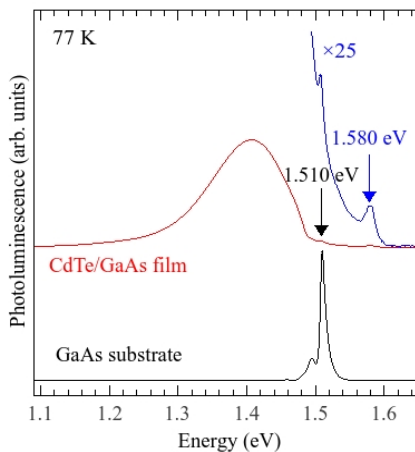


图2 CdTe/GaAs薄膜和GaAs衬底的77 K PL谱. 蓝线为薄膜PL的局部放大
Fig. 2 PL spectra of CdTe/GaAs thin film and GaAs substrate at 77 K. Blue line: zoomed-in of the partial PL spectrum

从图2可见,(i)待测样品的表面CdTe薄膜PL信号与GaAs衬底PL明显不同;(ii)CdTe薄膜的带隙相关PL特征(1.58 eV)强度很弱,而带隙下宽PL

过程很强,意味杂质/缺陷对薄膜光电子性质的影响不可忽视^[24]; (iii)CdTe/GaAs薄膜PL谱在1.51 eV处存在微弱特征,对应于GaAs衬底的带边电子跃迁过程,由于其与薄膜PL谱信号明显交叠而被薄膜的强信号所掩盖,导致GaAs衬底的信息难以直接识别。此前有报道指出,在薄膜生长前对GaAs衬底进行不同处理,MBE所外延的CdTe薄膜光电子性质发生了明显变化^[25]。这意味着有必要可靠表征此类薄膜结构下衬底性质。

图3所示为FT红外拉曼方法测试的CdTe/GaAs薄膜和GaAs衬底典型结果。两个样品的光谱信噪比均超过15,满足光谱参数定量提取的需求。1064 nm激光光子能量低于CdTe和/或GaAs的禁带宽度,薄膜和/或衬底的强PL过程均未被激发。GaAs衬底拉曼光谱在268.0和291.5 cm^{-1} 处出现两个明显特征,分别对应于GaAs半导体的横向光学(Transverse Optical, TO)和纵向光学(Longitudinal Optical, LO)模式声子^[26]。CdTe/GaAs薄膜的拉曼光谱也在相应的GaAs TO和LO声子波数位置呈现散射特征。由于相对薄的薄膜厚度,预期位于142和166 cm^{-1} 处的表面CdTe薄膜TO和LO声子特征信号相当得到明显抑制^[27],不会干扰衬底信息的表达。

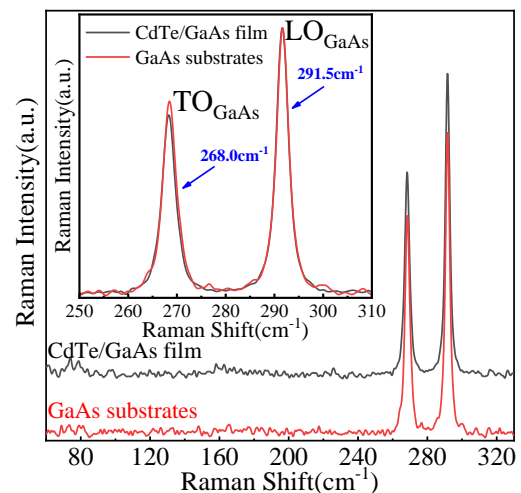


图3 CdTe/GaAs薄膜和GaAs衬底的FT红外拉曼光谱. 插图:LO强度归一化的局部拉曼光谱
Fig. 3 FT infrared Raman spectra of CdTe/GaAs thin film and GaAs substrate. Inset: normalized local Raman spectra of LO phonon

需要说明的是,根据拉曼选择定则,在背散射条件下,TO声子散射本应是禁戒的^[28-29];而图3所观察到的GaAs衬底TO特征主要可能来自两个方面:

(i)衬底是拉单晶方法制备的,晶体微结构无序度较强,(ii)拉曼实验所采用非球面透镜孔径较大,可能收集到来自其他方向的散射信号。对于同一拉曼测试光路,若对LO声子散射特征强度进行归一化,得益于光谱的高SNR可明显发现来自CdTe/GaAs薄膜衬底的TO声子拉曼特征强度相比GaAs衬底的TO特征强度略有下降,如图3插图所示。亦即,CdTe/GaAs薄膜衬底TO声子和LO声子散射强度之比 I_{TO}/I_{LO} 相对GaAs衬底的降低,意味着薄膜衬底的微结构无序受到了抑制。这可能是因为衬底在薄膜生长过程相当于经过一次高温退火,晶化质量有所提升^[30]。

另一方面,正是由于材料对红外光子的弱吸收,FT红外拉曼方法可解除激发光的高功率限制。在可见光激发的拉曼测试过程中,由于半导体带间强吸收,高激光功率会导致半导体光生载流子的累积甚至局部热效应,影响真实的光谱表达^[31]。激发光子能量低于材料禁带宽度不会激发光生载流子,因此可以通过增强激发功率显著提升光谱SNR。

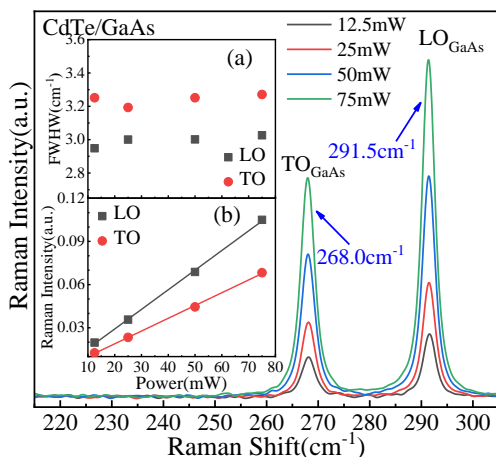


图4 不同激发功率的CdTe/GaAs薄膜FT红外拉曼光谱。插图为FWHM(a)和拉曼强度(b)随激发功率的演变规律
Fig. 4 FT infrared Raman spectra of CdTe/GaAs thin film at different excitation power. Inset: evolutions of FWHM(a) and Raman Intensity(b) with excitation power

图4给出了不同激发功率下的CdTe/GaAs薄膜FT红外拉曼光谱的衬底特征。可以看出,12.5 mW激发CdTe/GaAs薄膜的GaAs衬底TO和LO特征波数分别为291.5和268.0 cm^{-1} ,与图3结果一致。相应的谱SNR约为17。随着激发功率的增大至75 mW,拉曼特征波数不变。半高全宽几乎不依赖于激发功率[图4(a)],而光谱特征强度增强了5.3倍

[图4(b)],相应地SNR得到进一步提升,达到72。可见,通过增强FT红外拉曼激发功率,可显著提升CdTe/GaAs薄膜衬底相关信息检测的灵敏度和信噪比,为薄膜下衬底特性的微弱演化研究奠定数据分析基础。

以上演示结果验证了FT红外拉曼光谱在薄膜结构衬底信息检测方面的可行性。在结束本文之前,值得简单比较总结FT红外拉曼方法与常规可见拉曼方法在薄膜结构表征方面的差别,以便为相关材料的拉曼光谱测试提供选择方案。应用于半导体检测的常规拉曼方法通常基于光栅分光光谱仪采用以514 nm激光为代表的可见激光激发,以保障足够的拉曼信号探测灵敏度和光谱SNR。图5所示为前述600-nm CdTe/GaAs薄膜结构的1064 nm激发FT红外拉曼光谱和514 nm激发常规方法所得拉曼光谱。

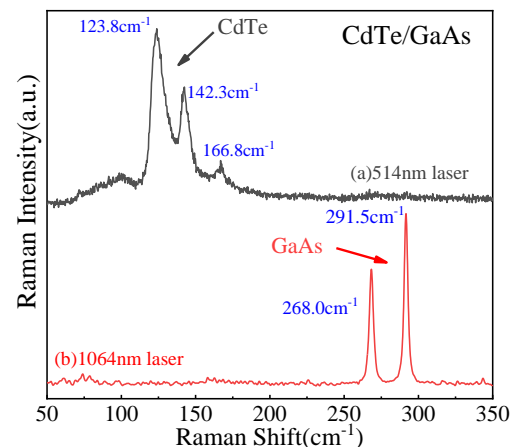


图5 CdTe/GaAs薄膜的(a)514 nm激发可见拉曼光谱和(b)1064 nm激发FT红外拉曼光谱

Fig. 5 Raman spectra of CdTe/GaAs thin film measured by (a) visible Raman spectra at 514 nm; (b) FT infrared Raman spectra at 1064 nm

由于半导体对可见激发光子的强带间吸收,514 nm激光在CdTe/GaAs薄膜的穿透深度仅在100 nm量级,因此可见拉曼光谱主要反映表面CdTe薄膜的散射特征。拉曼光谱呈现多个散射特征峰,且具有较宽的峰宽。已有报道指出^[32],位于123、142和166 cm^{-1} 的散射分别对应CdTe薄膜的A(Te)、E(Te)+TO(CdTe)和LO(CdTe),其中A峰和E峰与Te沉淀杂质/缺陷相关。这也与PL谱表现出强且宽的带隙下缺陷特征相一致。另一方面,CdTe/GaAs薄膜拉曼光谱中与GaAs衬底相关的散射特征非常微

弱,难以直观分析。相反,FT红外拉曼光谱的表面CdTe薄膜信号极为微弱而深层GaAs衬底相关信号显著表达。这意味着若结合FT红外拉曼和可见拉曼方法,合适选择激发波长,则有可能分析多层半导体的纵向深度特性。当然,该方法未来在其它新材料的成分和结构中也有潜在应用可能^[33]。

3 结论

介绍了一种利用光子能量低于材料带隙的红外激光的深穿透特性,有效获取薄膜下衬底相关的拉曼信息的FT红外拉曼方法。FT红外拉曼解除了激发光的高功率限制,方便通过提高激发功率增强光谱信噪比和探测灵敏度,为薄膜结构衬底信息的无损检测及后续的衬底特性-薄膜质量相关性分析准备了实验技术条件。FT红外拉曼与可见拉曼结合有望形成多层半导体的纵向结构分析途径。应用于CdTe/GaAs薄膜演示实验表明,衬底拉曼特征变化可能与薄膜外延过程所经历的高温退火有关。

致谢:作者王炜感谢中国科学院上海技术物理研究所红外物理国家重点实验室提供的联合培养机会和实验平台条件,感谢上海科技大学寇煦丰教授课题组提供本工作的样品。

References

- [1] Gu R, Lei W, Antoszewski J, *et al.* Investigation of substrate effects on interface strain and defect generation in MBE-grown HgCdTe [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2016, **45**(9): 4596-4602.
- [2] Sheng F, Zhou C, Sun S, *et al.* Influences of Te-rich and Cd-rich precipitates of CdZnTe substrates on the surface defects of HgCdTe liquid-phase epitaxy materials [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2014, **43**(5): 1397-1402.
- [3] Liu H, Li S, Sun P, *et al.* Study on characterization method of optical constants of germanium thin films from absorber to transparent region [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2018, **83**: 58-62.
- [4] Bakovets V V, Yushina I V, Antonova O V, *et al.* Band-gap-width correction for luminophores CaMoO₄ and CaWO₄ [J]. *Optics and Spectroscopy*, 2017, **123**(3): 399-403.
- [5] Yan B, Chen X R, Zhu L Q, *et al.* Bismuth-induced band-tail states in GaAsBi probed by photoluminescence [J]. *Applied Physics Letters*, 2019, **114**(5): 052104.
- [6] Chen X R, Song Y X, Zhu L, *et al.* Shallow-terrace-like interface in dilute-bismuth GaSb/AlGaSb single quantum wells evidenced by photoluminescence [J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, **113**(15): 153505.
- [7] Taliercio T, Intartaglia R, Gil B, *et al.* From GaAs: N to oversaturated GaAsN: Analysis of the band-gap reduction [J]. *Physical Review B*, 2004, **69**(7): 073303.
- [8] Chen X R, Zhu L Q, Shao J. Spatially resolved and two-dimensional mapping modulated infrared photoluminescence spectroscopy with functional wavelength up to 20 μ m [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2019, **90**(9): 093106.
- [9] Chen X R, Wu X Y, Yue L, *et al.* Negative thermal quenching of below-bandgap photoluminescence in InPBi [J]. *Applied Physics Letters*, 2017, **110**(5): 051903.
- [10] Schmidt T, Labar J L, Falk F. TEM analysis of Si thin films prepared by diode laser induced solid phase epitaxy at high temperatures [J]. *Materials Letters*, 2014, **122**: 37-40.
- [11] Yu S J, Asahi H, Emura S, *et al.* Raman scattering study of thermal interdiffusion in InGaAs/InP superlattice structures [J]. *Journal of Applied Physics*, 1991, **70**(1): 204.
- [12] Wu C Y, Lao P D, Shen S C. Raman scattering from In_xGa_{1-x}As/GaAs strained-layer superlattices [J]. *Applied Physics Letters*, 1991, **58**(14): 1491-1493.
- [13] Scrutton P, Fung B, Helmy A S. Effect of intermixing on bulk and interface Raman modes in GaAs:AlAs superlattice waveguide structures [J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, **104**(7): 073103.
- [14] Dietrich B, Bukalo V, Fischer A, *et al.* Raman-spectroscopic determination of inhomogeneous stress in submicron silicon devices [J]. *Applied Physics Letters*, 2003, **82**(8): 1176-1178.
- [15] Jamison S A, Nurmikko A V. Avalanche formation and high-intensity infrared transmission limit in InAs, InSb, and Hg_{1-x}Cd_xTe [J]. *Physical Review B*, 1979, **19**(10): 5185-5193.
- [16] Kuzmany H. *Solid-State Spectroscopy: An Introduction* [M]. Berlin: Springer, 2011.
- [17] Maltsev A A, Maltsev M A. Procedure for measuring the sensitivity of precision detectors of visible and infrared synchrotron radiation [J]. *Measurement Techniques*, 1995, **38**(10): 1194-1198.
- [18] Smith B C. *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Second Edition [M]. Massachusetts: Taylor and Francis, 2011, 4-13.
- [19] Shao J, Lu W, Lu X, *et al.* Modulated photoluminescence spectroscopy with a step-scan Fourier transform infrared spectrometer [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2006, **77**(6): 63104.
- [20] Shao J, Lu W, Yue F, *et al.* Photoreflectance spectroscopy with a step-scan Fourier-transform infrared spectrometer: Technique and applications [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2007, **78**(1): 013111.
- [21] Shao J, Chen L, Lu W, *et al.* Backside-illuminated infrared photoluminescence and photoreflectance: Probe of vertical nonuniformity of HgCdTe on GaAs [J]. *Applied Physics Letters*, 2010, **96**(12): 121915.
- [22] Yuan H, Apgar G, Kim J, *et al.* FPA development: from InGaAs, InSb, to HgCdTe [C]. *Infrared Technology and Applications XXXIV*. 2008, **6940**: 69403C.
- [23] Giles Taylor N C, Bicknell R N, Blanks D K, *et al.* Photoluminescence of CdTe: A comparison of bulk and epitaxial material [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 1985, **3**(1): 76.
- [24] Leo G, Longo M, Lovergine N, *et al.* Influence of a ZnTe buffer layer on the structural quality of CdTe epilayers grown on (100)GaAs by metalorganic vapor phase epitaxy

- [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 1996, **14**(3): 1739–1744.
- [25] Gu Y, Zheng H J, Chen X R, *et al.* Influence of surface structures on quality of CdTe (100) thin films grown on GaAs (100) substrates[J]. *Chinese Physics Letters*, 2018, **35**(8): 086801.
- [26] Mooradian A, Wright G B. Observation of the interaction of plasmons with longitudinal optical phonons in GaAs[J]. *Physical Review Letters*, 1966, **16**(22): 999–1001.
- [27] Rowe J M, Nicklow R M, Price D L, *et al.* Lattice dynamics of cadmium telluride[J]. *Physical Review B*, 1974, **10**(2): 671–675.
- [28] Zhu S X, Qiu W Y, Wang H, *et al.* Raman spectroscopic determination of hole concentration in undoped GaAsBi [J]. *Semiconductor Science and Technology*, 2019, **34**(1): 015008.
- [29] Erol A, Akalin E, Kara K, *et al.* Raman and AFM studies on nominally undoped, p- and n-type GaAsBi alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **722**: 339–343.
- [30] Prando G A, Gordo V O, Puustinen J, *et al.* Exciton localization and structural disorder of GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs quantum wells grown by molecular beam epitaxy on (311) B GaAs substrates[J]. *Semiconductor Science and Technology*, 2018, **33**(8): 084002.
- [31] Duan Y, Kong J F, Shen W Z. Raman investigation of silicon nanocrystals: quantum confinement and laser-induced thermal effects[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2012, **43**(6): 756–760.
- [32] Bakali E, Selamet Y, Tarhan E, *et al.* Effect of Annealing on the density of defects in epitaxial CdTe (211)/GaAs [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2018, **47**(8): 4780–4792.
- [33] Zhao K, Wang W, Yang Y Y, *et al.* From Taylor cone to solid nanofiber in tri-axial electrospinning: Size relationships[J]. *Results in Physics*, 2019, **15**: 102770.