

# 光调制反射谱用于研究 MBE $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x/\text{GaAs}$ 外延膜

池坚刚\* 赵文琴 李爱珍\*\*

(中国科学院上海技术物理研究所, 上海, 200083)

本文讨论了量子阱的光调制反射谱(PR)线形, 并采用光调制反射谱研究了 MBE  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x/\text{GaAs}$  异质结、应变层量子阱。可见, 用 PR 谱研究 MBE 外延膜具有一定的优越性。

关键词: 光调制反射谱, 外延膜。

## 1 引言

采用传统的电场调制反射谱方法时, 不易找到真正稳定的、合适的电解液, 从而影响实验的可靠性。近几年来, 光调制反射谱<sup>[1]</sup>的发展克服了这些困难, 它利用调制光来改变样品表面电场, 从而调制介电函数, 它具有与样品非接触、无损伤、方法简单和灵敏度高等特点。本文用光调制反射谱研究了外延膜性质。

## 2 实验和样品

图1为本文的 PR 实验框图。调制光采用 1mW He-Ne 激光器的 632.8nm 谱线, 调制频率为 300~450 Hz, 探测光源是 100 W 溴钨灯, 信号由 Si 光二极管检测, 单色仪狭缝为 1.5~2.0 mm, 整个系统由计算机控制, 每 1 nm 采集一次, 所有实验均在室温下进行。

样品全部采用分子束外延(MBE)方法生长。衬底均为(100)GaAs 材料, 对异质结样品( $C_1, C_2, C_3$ ), 先在 GaAs 衬底上生长 1.0~1.2  $\mu\text{m}$  左右的 GaAs 缓冲层, 再在 GaAs 缓冲层上生长 0.6~1.0  $\mu\text{m}$  的  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ 。而对  $C_5$  样品, 缓冲层厚度为 0.9  $\mu\text{m}$ ,  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  层厚度为 0.4  $\mu\text{m}$ 。样品的晶格常数由 X 射线测量, 组份  $x$  利用 Vegard 定律<sup>[2]</sup>

$$a(x) = 5.654 + 0.441x \quad (1)$$

计算获得。 $C_1, C_2, C_3$  样品的组份分别为 0.014、0.068、0.077。 $C_5$  样品有两种组份, 分别为 0.090、0.110, 是不均匀晶体。OL45 多量子阱, 先在(100)GaAs 衬底上生长 2  $\mu\text{m}$  左右浙

本文 1989 年 7 月 20 日收到, 修改稿 1990 年 10 月 28 收到。

\* 浙江省台州地区计划经济委员会, 浙江 317000。

\*\* 中国科学院上海冶金研究所, 上海 200050。

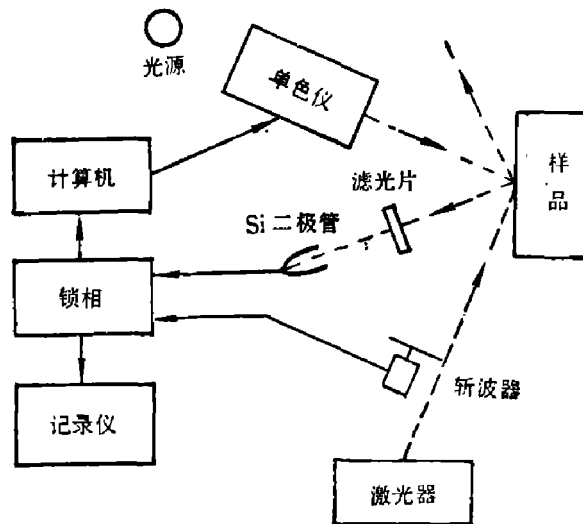


图1 PR光谱的实验框图

Fig. 1 Block diagram of the photo-reflectance experiment

变组份的  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  缓冲层, 然后在缓冲层上交替生长 25 个等周期的  $\text{GaAsSb}$  和  $\text{GaAs}$ . 采用 TEM 测得  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  和  $\text{GaAs}$  的厚度分别为 11.935 nm 和 35.805 nm. TEM 同时也表明, 在缓冲层和量子阱的界面, 位错基本消除, 量子阱有比较好的晶格结构.  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  层的组份则用生长速率等参数计算获得 ( $x=0.12$ ).

### 3 PR 谱线形

目前对光调制反射谱机制和线形研究十分活跃. 对于体材料, 光调制引起的介电函数的改变与未微扰介电函数对能量的三阶微商成正比<sup>[3]</sup>, 即

$$\Delta\epsilon(E, P, \tilde{\epsilon}) = \frac{(\hbar\Omega)^3}{3E^2} \frac{\partial^3}{\partial E^3} [E^2\epsilon(E, P)], \quad (2)$$

式(2)中

$$\epsilon = A e^{i\theta} (E - E_g + iP)^{1/2}. \quad (3)$$

而对超晶格和量子阱材料, 可认为 PR 谱是子带间跃迁或激子跃迁的调制, PR 谱与介电函数的一阶微商成正比. 通常多量子阱结构的介电函数可表示为<sup>[4]</sup>

$$\epsilon = \epsilon_{\text{MQW}} + \epsilon_{\text{exciton}}, \quad (4)$$

取  $\epsilon_{\text{MQW}}$  为二维晶体的 Lorentz 线形介电函数  $\epsilon_{2D}$ <sup>[3]</sup>

$$\epsilon_{\text{MQW}} \doteq \epsilon_{2D} = 1 - \sum_i I_i \ln(E - E_{gi} + iP_i); \quad (5)$$

式(5)中  $E_{gi}$  为第  $i$  个二维临界点跃迁能量,  $P_i$  为其展宽参数,  $I_i$  为相应的积分振子强度.  $\sum_i$  表示对所有二维临界点求和. 激子的介电函数为<sup>[3]</sup>

$$\epsilon_{\text{exciton}} = 1 - \sum_i \frac{I_i}{E - E_{gi} + iP_i}. \quad (6)$$

在 I 型量子阱中, 激子效应明显, 介电函数取决于  $\epsilon_{\text{exciton}}$ . 而在 II 型量子阱中, 由于电子和空穴在空间被分离, 激子效应十分弱, 因此介电函数仍由  $\epsilon_{\text{MQW}}$  决定. 在弱电场调制情况下, 可忽略展宽参数  $P$  和积分振子强度  $I$  随光调制的变化, 则有

$$\Delta\epsilon \doteq \sum_j [I_j / (E - E_{gj} + iP_j)], \quad (7)$$

结合式(2), (3)和(7), PR 谱可表示为

$$\Delta R/R = R_0 \left[ \sum_{j=1}^p c_j e^{i\theta_j} (E - E_{gj} + iP_j)^{-n} \right], \quad (8)$$

式(8)中  $p$  为临界点个数,  $c_j$ ,  $\theta_j$ ,  $E_{gj}$  和  $P_j$  为第  $j$  个结构的振幅、相角、临界点能量和展宽参数. 对体材料  $n = \frac{5}{2}$ , 对 II 型量子阱则  $n = 1$ .

## 4 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x/\text{GaAs}$ 异质结

图 2 为三个异质结  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x/\text{GaAs}$  样品的 PR 谱. 从每条 PR 谱上均可看到来自

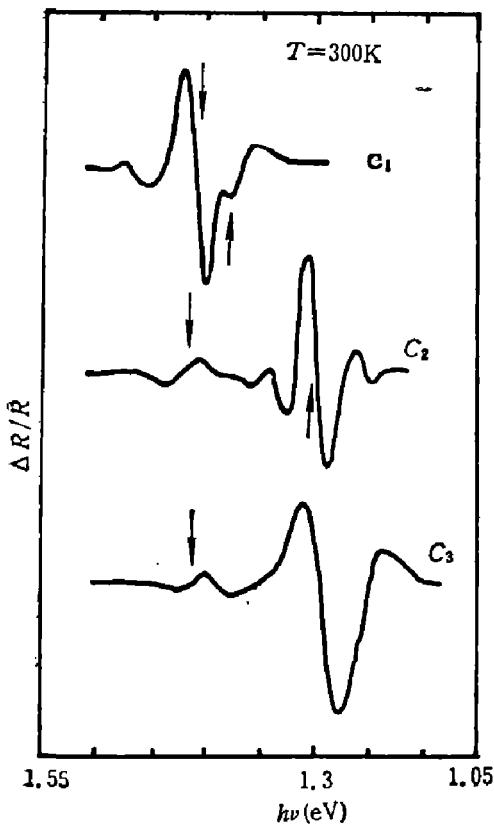


图 2  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  光调制反射光谱

Fig. 2 Photorefectance spectra for  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x/\text{GaAs}$

2 个临界点的跃迁结构(图中“↑”和“↓”表示它们的能量位置). 为了简单, 采用“三点法”计算<sup>[33]</sup>, 结果发现, 图中三个“↓”的能量均在 1.416 eV 左右, 不随组份  $x$  的改变而变化; 而图中三个“↑”的能量分别为 1.382 eV, 1.296 eV, 1.301 eV, 均随组份  $x$  的增加向低能方向移动.  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  的吸收系数约为  $10^4$  量级, 在这波段内 PR 谱对样品的探测深度约为  $1 \mu\text{m}$ . 考虑到各样品  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  层的厚度, 就可得到 PR 谱中“↓”结构来自 GaAs 的  $E_0$  跃迁, 由于 Frang-Keldysh 效应的影响, 使能隙 ( $E_0 = 1.424 \text{ eV}$ ) 减小. PR 谱中“↑”的结构来自  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  层的  $E_0$  跃迁, 能隙  $E_0$  与组份的关系满足<sup>[41]</sup>

$$E_0(x) = 1.424 - 1.919x + 1.212x^2. \quad (9)$$

由此可见, 虽然 GaAs 和  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  的晶格失配, 但由于  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  层厚度远大于 GaAs 衬底上生长  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  的临界厚度, 只要生长条件合适, 同样能获得比较好的体材料晶体, 并且 MBE  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  的能隙和组份满足式(9)的要求.

图 3 为  $\text{C}_5$  样品的 PR 谱. 图 3 中 A 部分是来自缓冲层和衬底 GaAs 的  $E_0$  跃迁, B 部分是  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$

的  $E_0$  跃迁. 利用式(8)类拟合实验曲线 ( $n = \frac{5}{2}$ ), 发现有 2 个  $E_0$  跃迁结构, 跃迁的能量分别为 1.286 eV, 1.238 eV. 这与 X 射线测量结果符合得较好. 这说明样品生长过程中由于 Sb 分布不均匀,  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  层形成了 2 种组份不均匀的混晶. 这结果可见图 4 中的喇曼光谱. 图中明显地表明了两个喇曼峰, 分别为“类 GaAs”的 LO 和 TO 模. 若  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  均匀, 由于晶面为 (100), 在背散射几何配置下, TO 模是禁戒的, LO 模的峰也较窄; 而在  $\text{C}_5$  样品的喇曼谱中, 看到了 TO 模的激活, 这表明两种组份的  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  混合, 引起晶体结构的

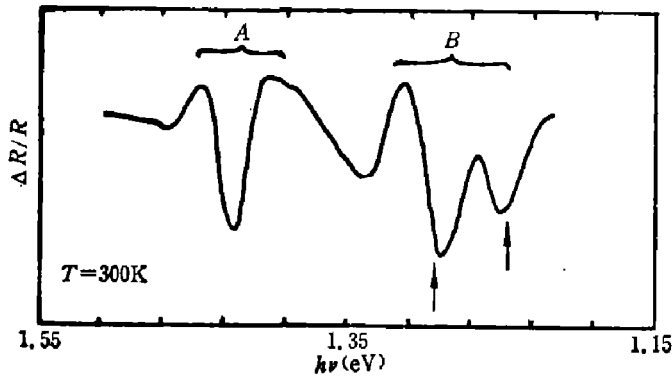


图3 样品 C<sub>6</sub> 的光调制反射光谱

Fig. 3 Photoreflectance spectrum for sample C<sub>6</sub>

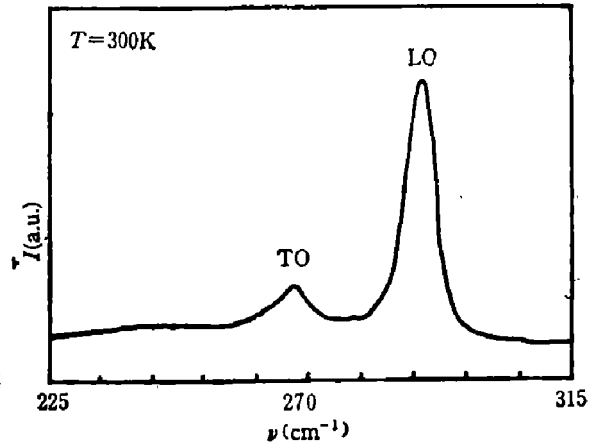


图4 样品 C<sub>6</sub> 的喇曼光谱

Fig. 4 Raman spectrum for sample C<sub>6</sub>

变化,使 TO 模激活. 由于两种组份差别不大, 两个 TO 模和两个 LO 模相互迭加, 导致了喇曼谱上 TO 模和 LO 模的展宽.

### 5 GaAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>/GaAs 量子阱

自从1985年 Glembocki 等人<sup>[1]</sup>把 PR 谱应用在 GaAs/Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As 多量子阱上并获得极大成功后, 近几年超晶格和量子阱的 PR 谱研究迅速发展, 显示了这种光谱方法的巨大潜力.

GaAs<sub>0.89</sub>Sb<sub>0.12</sub>/GaAs 应变层多量子阱 (SLMQW)CL45 样品的 PR 谱如图 5 所示. 室温 PR 谱是在 1.1~1.4 eV 能量范围内进行多次扫描后获得的. 由于 CL45 有 25 个周期的量子阱(每周期约 47.7 nm), 它的量子阱总厚度已超过 1 μm, 与异质结的情况不同, 在此不能探测到 GaAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> 缓冲层的光谱信号. 因此, PR 谱仅反映量子阱的情况. 由图 5 可见, PR 谱主要由两部分组成, 如图 5 中 A、B 所示. 对于 A 部分(1.4 eV 左右), 从它的能量位置和量子阱结构分析, 它来自量子阱中 GaAs 层的 E<sub>0</sub> 跃迁, 由“三点法”计算可获得跃迁能量为 1.387 eV, 比体材料 GaAs 能隙小; 图中 E'<sub>0</sub> 表示跃迁能量的位置. 对于 B 部分(1.1~1.28 eV), 它包括了几个来自量子阱子带间的跃迁. 利用式(8)进行拟合 (n=1), 结果发现它们是由三个跃迁组成, 拟合结果见表 1. mnH(L) 表示第 m 个电子子带到第 n 个重(轻)空穴子带间的跃迁.

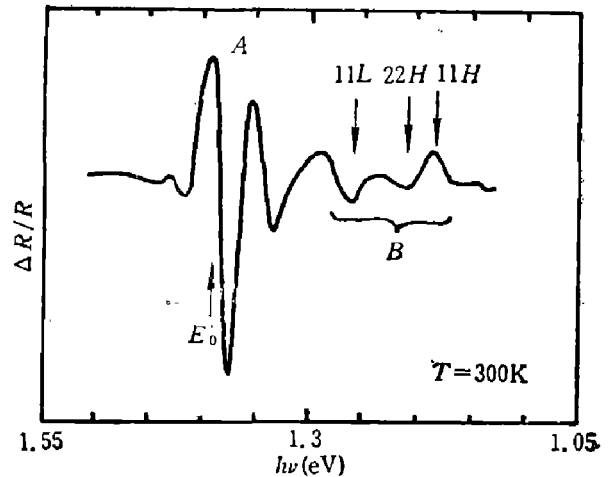


图5 GaAs<sub>0.89</sub>Sb<sub>0.12</sub>/GaAs 应变层量子阱的 PR 谱

Fig. 5 Photoreflectance spectrum of GaAs<sub>0.89</sub>Sb<sub>0.12</sub>/GaAs strained layer multiple quantum wells

由于 GaAs<sub>0.89</sub>Sb<sub>0.12</sub> 的晶格常数(0.5707 nm)大于 GaAs 的晶格常数(0.5654 nm), 失配

表 1 诸跃迁的能量位置和展宽参数

Table 1 The energy positions and line width parameters

光谱结构	11H	22H	11L
能量位置(eV)	1.183	1.212	1.260
展宽参数(meV)	9.0	12.5	9.0

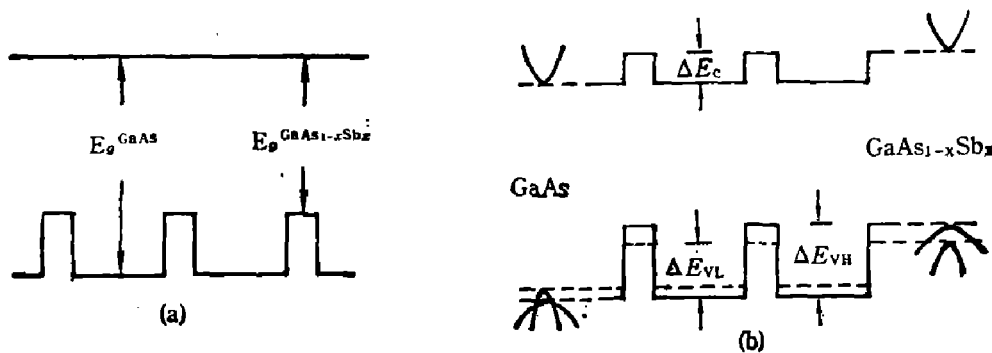
率达 0.9%, GaAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>/GaAs 为应变层量子阱结构. 在 SLMQW 中, 虽然 GaAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> 和 GaAs 的晶格常数失配, 但只要各层不超过一定的厚度, 它们可弹性地调整原子间距, 达到适中的晶格常数, 此时 GaAs<sub>0.88</sub>Sb<sub>0.12</sub> 受到压应力作用, GaAs 受到张应力作用.

在这种形变晶体中, 可认为晶体受到一个流体静压力和一个沿垂直生长平面方向的单轴应力作用<sup>[5]</sup>, 这失配应力将会使形变层晶体的能带结构发生变化, 前者使能隙发生  $E_H$  变化, 而后者使重空穴带和轻空穴带发生  $E_S$  分裂, 再次改变能隙. 对沿(100)面生长的量子阱, 由失配应力引起的重空穴带和轻空穴带导致带跃迁的能量变化为<sup>[6]</sup>

$$\begin{cases} \Delta E_{HC} = E_H + E_S, \\ \Delta E_{LC} = E_H - E_S; \end{cases} \quad (10)$$

当晶体受压应力作用时,  $E_H > 0$ ,  $E_S < 0$ ; 受张应力作用时,  $E_H < 0$ ,  $E_S > 0$ ; 此外 GaAs<sub>0.88</sub>Sb<sub>0.12</sub>:  $E_H = 67.3 \text{ meV}$ ,  $E_S = -26.0 \text{ meV}$ ; GaAs:  $E_H = -22.9 \text{ meV}$ ,  $E_S = 8.7 \text{ meV}$ .

失配应力引起 GaAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> 和 GaAs 的能带变化, 导致了 GaAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>/GaAs 量子阱能带的改变. 在不考虑应力影响时, 根据 GaAs 和 GaSb 电子亲和势 ( $\chi_{\text{GaAs}} = 4.07 \text{ eV}$  和  $\chi_{\text{GaSb}} = 4.06 \text{ eV}$ ), 我们认为 GaAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> 的电子亲和势  $\chi_{\text{GaAs}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}} = 4.069 \text{ eV}$  (GaAs 和 GaSb 的权重平均值), 于是 GaAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>/GaAs 量子阱的能带结构如图 6(a)<sup>[7]</sup>所示, 由图 6(a)可见, 导带几乎是连续的, 只有空穴被限制在 GaAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> 中. 若考虑到量子阱中 GaAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> 层和 GaAs 层中受应力的影响, 并认为流体静压力作用的能量变化  $E_H$  主要(约 80%) 分配在导带上<sup>[8]</sup>, 那么 GaAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>/GaAs 应变层多量子阱的能带结构如图 6(b)所示. 可见 GaAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>/GaAs 应变层量子阱属第 II 型量子阱结构. 量子阱中, 空穴、电子能级可根据孤量子阱近似估算, 并与实验比较, 若 83%  $E_H$  出现在导带上, 可获得 11H、22H、11L 这三个子带间的跃迁能量分别为 1.185 eV、1.210 eV 和 1.257 eV, 这与实验符合得很好. 另外 GaAs<sub>0.88</sub>Sb<sub>0.12</sub> 体材料的禁带宽度为 1.211 eV, 而 11H 结构的跃迁能量为 1.185 eV, 前者比后者大 0.026 eV, 显然这是 II 型量子阱结构的特点, 与 I 型量子阱明显不同, 这进一步说明

图 6 GaAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>/GaAs 量子阱的能带结构Fig. 6 Energy structure of GaAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>/GaAs quantum wells.

GaAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>/GaAs 应变层量子阱属于 II 型量子阱结构。从图 6(b) 中可见, 张应力作用下的 GaAs 的能带顶是轻空穴带, 它的  $E_0$  跃迁是轻空穴带到电子带的跃迁, 并且  $E_0$  跃迁能量减小, 从式(10)计算可得  $E'_0=1.392\text{eV}$ , 这与实验结果相符合。

## 6 结 束 语

采用 PR 谱研究表明, 若生长在 GaAs 衬底上 GaAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> 材料的厚度足够, 由两者晶格失配引起的位错基本上在缓冲层中消除; MBE GaAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> 有较好的晶格结构, 它的能隙与组份的关系仍满足式(9)。分析 MBE GaAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>/GaAs 应变层多量子阱 PR 谱, 得到了应力作用下量子阱能带结构的变化, 确定它属于 II 型量子阱结构, 并发现流体静压力作用的 83%  $E_H$  出现在导带上。本工作表明, 用 PR 谱研究外延膜具有方法简单, 灵敏度高等优点。

致谢: 沈学础研究员对本文作了有益指导, 方晓明博士在实验上给予了帮助, 作者深表谢意。

## 参 考 文 献

- 1 Glembocki O J et al. *SPIE*, 1985; **524**(11): 86
- 2 Meglim T C et al. *Phys. Rev.*, 1986; **B33**(12): 8396
- 3 Aspnes D E. *in Handbook on Semiconductors*, ed. by T. S. Moss North Holland, N. Y. 1980; vol. 2, 109
- 4 dagenais M, Sharfin W F. *J. Opt. Soc. Amer.*, 1985; **82** (7): 1179
- 5 Osbourn G C. *IEEE H. Quan. Electron*, 1986; **QE-22** (9): 1677
- 6 Nathory R E et al. *J. Appl. Phys.*, 1977; **48**: 1607
- 7 Laude L D et al. *Phys. Rev.*, 1971; **B3**: 2623
- 8 Gourley P L, Biefeld R M. *Appl. Phys. Lett.*, 1984; **45** (7): 749

## USE OF PHOTOREFLECTANCE SPECTROSCOPY IN THE STUDY OF GaAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>/GaAs EPITAXIAL LAYER

CHI JIANGANG\* ZHAO WENQIN LI AIZHEN\*\*

(Shanghai Institute of Technical Physics, Academia Sinica, Shanghai 200083, China)

Photoreflectance (PR) lineshape of quantum wells is discussed simply. The MBE GaAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>/GaAs heterostructures and strained layer multiple quantum wells have been investigated by means of PR measurement. The advantages of the photoreflectance spectroscopy in the study of MBE epitaxial film are found in this paper.

**Key words:** Photoreflectance spectroscopy, epitaxial film

\* Graduate student

\*\* Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica, Shanghai 200050, China.