

MBE $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ 的喇曼光谱

赵文琴 池坚刚* 徐文兰

(中国科学院上海技术物理研究所红外物理国家实验室, 上海, 200083)

李爱珍

(中国科学院上海冶金研究所, 上海, 200050)

在比较宽的组份范围内首次报道了 MBE $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ 混晶的喇曼光谱。发现声子频移强烈地依赖于 Sb 的组份 x , 而光学声子的双模行为仅仅在 $x > 0.15$ 时才被发现, 用远红外傅里叶光谱已证实这一结果。类 GaAs LO 模的线形分析表明本文的 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ 质量较好。用质量缺陷模型和渗流理论讨论实验结果, 用团聚效应解释 $x > 0.15$ 时声子的双模行为并估算了平均团聚尺寸。理论与实验结果符合得很好。

关键词: 喇曼光谱, 混晶, 团聚效应。

1 引言

$\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ 混晶因其禁带宽度随组份 x 变化可响应 $0.7 \sim 1.7 \mu\text{m}$ 电磁波, 目前已作为光电子和光纤通讯领域的源和探测器材料引起广泛兴趣, 至今已在整个组份范围内已采用 MBE 和 MOCVD 方法生长出高质量的 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ 材料, 但对这种材料的光学性质尚未充分研究, 对其属于混模型或是双模型仍有争议。Lucovsky^[1] 等对 MOCVD 方法生长的 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ 材料的测试结果认为当 Sb 的组份 x 小时是单模, 而 Mcglinn 等人在研究多靶溅射沉积法制备的 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ 材料的光学性质时认为在整个组份范围呈现双模行为, 这与我们对 MBE 方法生长的材料的测量结果不同。Cohen^[3] 等在测量 MOCVD $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ 材料的喇曼光谱时也没有发现在 $x < 0.1$ 范围内的类 GaSb LO_2 声子模, 这与我们的结果符合。我们首次研究了 MBE $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ 材料的光学性质, 从喇曼光谱的实验结果中发现在组份比较小 ($x < 0.15$) 时呈现单模行为, 而在组份比较大 ($x > 0.15$) 时呈双模行为, 即 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ 属于混模型混晶。用远红外傅里叶光谱仪测得的反射光谱证实了这一结果, 理论估算与实验结果符合得很好。

本文 1991 年 3 月 26 日收到, 修改稿 1991 年 5 月 24 日收到。

* 浙江台州地区经济委员会, 浙江, 台州, 317000。

2 实 验

实验采用的样品是用 MBE 法生长的^[4], 即在 [100] 晶向的 GaAs 衬底上先外延一层 1.5~2.0 μm 的 GaAs 缓冲层, 再在缓冲层上生长 0.6~1.0 μm 的 GaAs_{1-x}Sb_x 层. 组份 *x* 是先由 X 射线法测定材料的晶格常数, 再由 Vegards' 定律求得. 喇曼光谱用 SPEX 1403 喇曼仪测得, 采用背散射配置和 Ar 离子激光器的 514.5 nm 线为光源, 其激光功率为 400 mW, 分辨率为 4 cm⁻¹. 在 210~310 cm⁻¹ 范围内对样品分别进行了多次扫描, 实验曲线示于图 1, 由图 1 可见 LO₁ 的频率随组份的变化而明显变化, 对于闪锌矿结构的三元混晶材料, 在背散射配置下 LO 模是激活的, 而 TO 模是禁戒的^[5].

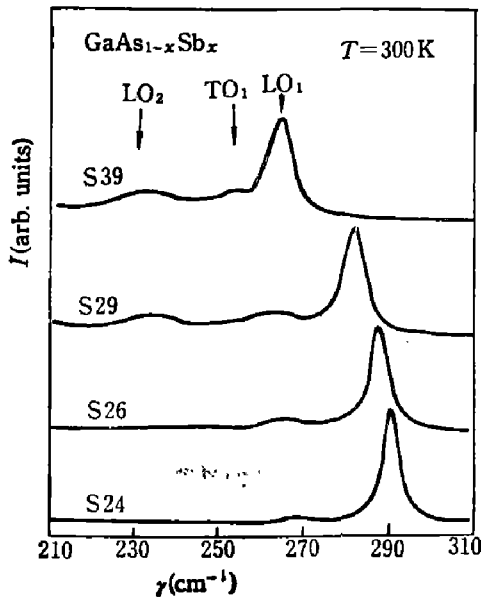


图 1 不同组份的 MBE GaAs_{1-x}Sb_x 样品的喇曼光谱
Fig. 1 Raman spectra of MBE GaAs_{1-x}Sb_x with different compositions

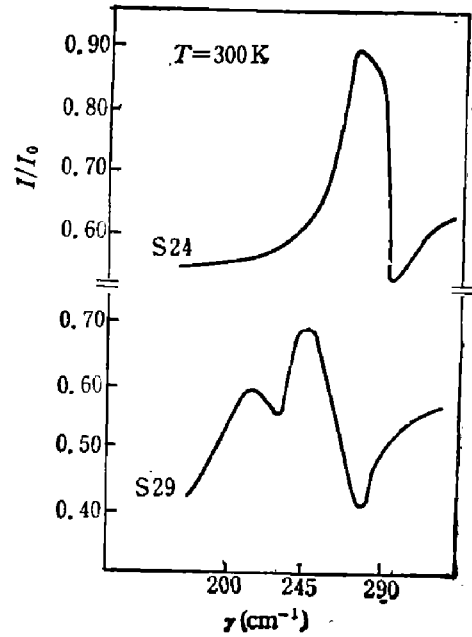


图 2 MBE GaAs_{1-x}Sb_x 的反射光谱
Fig. 2 Reflectance spectra of MBE GaAs_{1-x}Sb_x

为了进一步研究 GaAs_{1-x}Sb_x 的模式行为, 我们用 Nicolet 200 SXV 傅里叶光谱仪对样品 S24 和 S29 进行了室温远红外傅里叶反射光谱的测量, 结果示于图 2.

3 结 果 与 讨 论

室温下 4 个不同组份 GaAs_{1-x}Sb_x 样品的喇曼光谱示于图 1, 对于组份 *x* 较大的 S29 和 S39, 我们测得了类 GaAs 和类 GaSb 的一级喇曼散射的 3 个峰. 由于 GaAs 的 LO 声子模在 292 cm⁻¹, 因此, 图 1 中最强的峰为类 GaAs 的 LO 模(标记为 LO₁), 而在 230 cm⁻¹ 附近的峰则为类 GaSb 的 LO 模(标记为 LO₂), 这个峰强度也随 *x* 增加而增加. 在 LO₁ 低能端的弱峰是类 GaAs 的横向光学声子 TO 模(标记为 TO₁), 该模对于准确的 [100] 晶向是禁戒的. 但由于晶格的微小偏离和混晶无序所引起的动量选择定律的弛豫, 可测到微弱的

TO 模. 实验中没有观察到类 GaSb 的 TO 模, 由此可见, 对两个组份较高的样品 S29 和 S39 可观察到类 GaAs 和类 GaSb 的两支光学声子模, 也就是说混晶 GaAs_{1-x}Sb_x 在这两种组份下呈现双模行为. 但是对于 x 较小的样品 S24 和 S26, 仅观察到类 GaAs 的 LO₁ 峰, 没有观察到类 GaSb 峰, 即呈现单模行为. 由此可见, 在整个组份范围内 MBE GaAs_{1-x}Sb_x 材料仅在 x 大于一定值时才呈现双模行为, 也就是属于混模型.

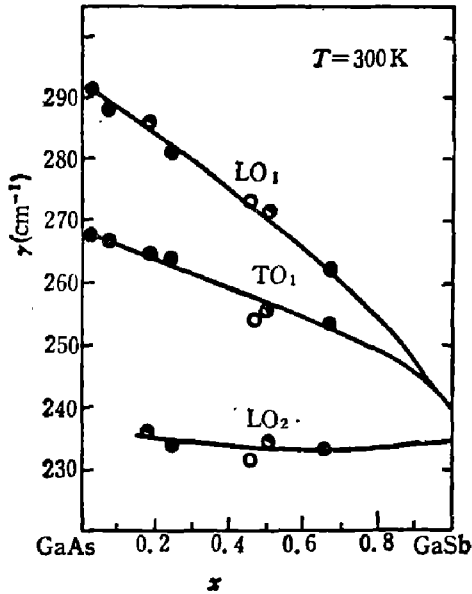


图 3 GaAs_{1-x}Sb_x 混晶的光学声子随组份 x 的变化

(●为本工作 ○为文献[6], ●为文献[7])

Fig. 3 Compositional dependence of optical phonon of GaAs_{1-x}Sb_x mixed crystal (●—this work, ○—Ref. [6], ●—Ref. [7])

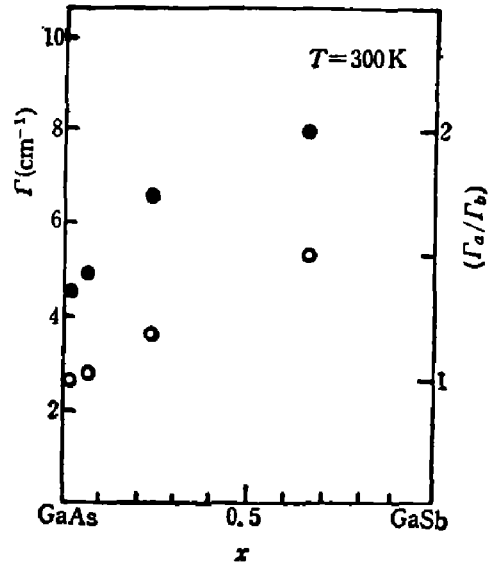


图 4 Γ 与 Γ_a/Γ_b 的组份关系

Fig. 4 Compositional dependence of total width and asymmetry

图 3 给出了 GaAs_{1-x}Sb_x 的光学声子随 x 的变化情况, 可见 LO₁ 声子和 TO₁ 声子随 x 的增加而向低波数移动, 而 LO₂ 声子随 x 的变化不明显. 图中也算出了文献[6]和[7]的数据用于参比, 我们的实验结果与 Lucovsky^[7] 的结果相符. 从我们的实验结果与文献[6]的结果得出如下结论: 当 $x > 0.15$ 时, GaAs_{1-x}Sb_x 呈现出声子的双模行为; $x < 0.15$ 时, 声子呈现出单模行为. 这与 McGlenn 等用四靶溅射法制备的小组份 GaAs_{1-x}Sb_x 的喇曼光谱不同, 我们认为他们采用的制备方法的均匀性远没有 MBE 制备的材料好, 特别是小组份时, 由于 Ga 与 Sb 的结合能比 Ga 与 As 的结合能小, 可能会有 Sb 或 GaSb 的夹杂相存在. 因此 McGlenn 在测小组份材料时的极弱峰可能是分凝的夹杂相所引起, 而并非 GaAs_{1-x}Sb_x 混晶中的类 GaSb 的 LO 声子峰.

从我们的反射光谱(参见图 2)也可看到样品 S29 ($x=0.256$) 呈现双模行为, 而样品 S24 ($x=0.023$) 则呈现单模行为, 这一结果与我们的喇曼光谱的结果符合得很好, 而反射光谱的实验结果进一步证实了我们的上述结论. 图 4 表示类 GaAs 的喇曼 LO 峰的半峰宽 Γ 和不对称性 Γ_a/Γ_b 随 x 的变化情况, 由图中可知 Γ 和 Γ_a/Γ_b 都随 x 增加而增加, 这表明在 GaAs_{1-x}Sb_x 中随着 Sb 含量的增加而变得更加无序. 这是由于在替代式半导体中(如三元混晶)组份无序的微观性质引起势的涨落, 同时也破坏了平移对称性, 使得 $K \neq 0$ 时仍在 Γ 点附近的声子在喇曼散射中也是激活的. 这一结果使得 LO 声子模变得不对称($\Gamma_a > \Gamma_b$), 半

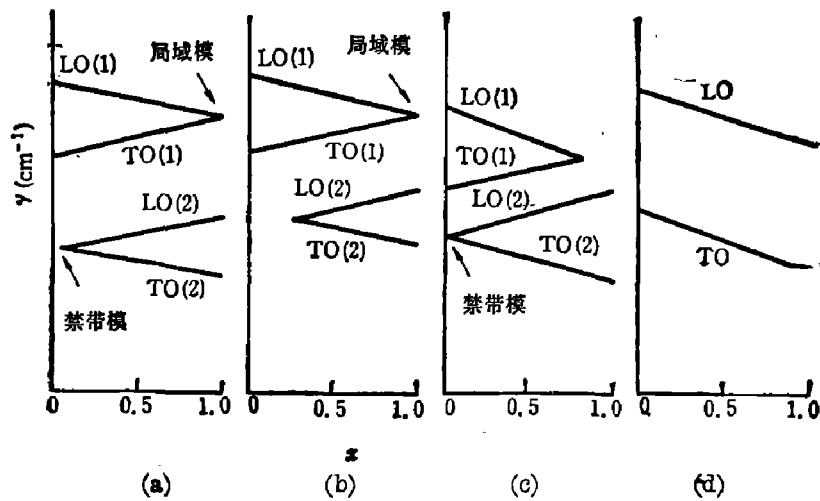


图5 声子峰与组份的关系

Fig. 5 Compositional dependence of frequency shift of phonons

峰宽增加,而且随组份的增加这一现象更加明显. Parayuthal^[6]等已采用无规混晶势涨落从理论上解释了这个现象.

三元混晶的模式行为是十分复杂的,根据混晶长波长光学声子振动模随组份变化的不同可分为单模、双模和混模三种行为,如图5所示^[9].图中禁带模和局域模分别表示混晶的两个端点,即理想晶体轻掺杂时出现的禁带模和高频局域模,图5(a)为双模行为,(d)为单模行为,而(b)和(c)为混模行为.

决定晶格振动行为的参数除了组成晶格的原子质量外还有力常数,后者是总能量对于原子位移的二阶求导.在晶格振动问题中,力常数对于原子质量是二级效应,因此在许多关于掺杂晶格振动的计算中,简单地只考虑质量因素的质量缺陷模型往往会定性乃至半定量地获得成功.文献[7]系统地研究了III-V族晶体中掺杂的晶格振动行为,这些计算在三维真实系统上进行的,较之一维线性链模型更合理,更真实.通常,混晶的晶格振动行为与混晶组元之一是否可以出现禁带模有很大关系.如果在 x 趋近于零或1时少数组元导致多数组元中禁带模的产生,则这种混晶常常显示双模行为,否则显示单模行为.我们在考虑 $x \rightarrow 0$ 或 $x \rightarrow 1$ 的行为时发现 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ 在 $x=0$ (即 GaAs_2Sb)时无禁带模出现.由于Sb和As的质量差比较大,可以断言,即使存在力常数的差异,也不会改变无禁带模这一本质.因此,由图5(b)可以看出 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ 在小组份时不是双模的.我们还认为当组份逐渐增大时,出现另一振动模式 LO_2 是团聚(Clustering)效应所致.众所周知,在闪锌矿结构的 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ 中,As和Sb原子是分布在一套面心立方(fcc)格子上的,如果认为一种原子占有的几率完全由其组分决定,则根据面心立方渗流理论^[8],在fcc格子上同种原子的平均集团尺寸为

$$S(x) = 1 + 12x + 84x^2 + 504x^3 + 3012x^4 + 17142x^5 + \dots$$

计算表明,当 $x=0.06$ 时, $S(0.06) \approx 2$.即存在着两个同种As或同种Sb原子互为近邻(对fcc而言互为近邻,对混晶的闪锌矿结构互为次近邻).渗流理论表明:在fcc格子上出现同种原子成片时,其分凝时的临界组份为 $x_c=0.195$.

上述渗流理论得出的结论仅与晶格结构与组份有关,而与短程参数无关,因此也只能是半定量计算.从我们的实验中得出 $x=0.15$ 时 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ 呈单模行为,当 $x=0.24$ 时呈双模

行为, 这两个 x 值正好落在临界组份 x_c 的两边, 这说明理论与实验符合得很好. 这个事实本身也表明在面心立方格子上 As-As, As-Sb, Sb-Sb 的作用力并没有明显的倾向性.

参 考 文 献

- 1 Lucovsky G. *Solid State Commun.*, 1970; **8**:1397
- 2 Mcglinn T C et al. *Phys. Rev. B*, 1986; **33**(12): 8296
- 3 Cohen R M et al. *J. Appl. Phys.*, 1985; **54**: 4817
- 4 Li A Z et al. *Materials Sciences and engineering*, 1988; **B1**: 203
- 5 Pollak F H, Tsu R. *SPIE*, 1983; **452**: 26
- 6 Paryanthal P, Pollak F H. *Phys. Rev. Lett.*, 1984; **52**: 1822
- 7 徐文兰, 郑兆勃. *物理学报*, 1989; **38**: 290
- 8 Sykes M F, Kssam J W. *Phys. Rev.*, 1964; **133**: A310
- 9 Böttger H. *Principles of The Theory of Lattice Dynamics*.

RAMAN SPECTRA OF MBE-GROWN $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$

ZHAO WENQIN, CHI JIANGANG*, XU WENLAN

(National Laboratory for Infrared Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

LI AIZHEN

(Shanghai Institute of Metallurgy, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

The Raman spectra of MBE-grown $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ in a relatively wide range of composition are reported for the first time. It is observed that the frequency shift of phonons strongly depends on the composition x of Sb. The two-mode behavior of optical phonons is observed only when the composition x of Sb is larger than 0.15. This result is confirmed by the reflectance spectra measured by using a Fourier transform spectrometer. The analysis of GaAs-like LO lineshape shows that the MBE-grown $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ material used in this work has good quality. The experimental results are discussed by using the mass defect model and percolation theory.

Key words: Raman spectra, mixed crystals, clustering effect.

* Economic Committee, Taizhou, Zhejiang 317000, China.