

Si 衬底上生长的 GaAs 薄膜中 0.96 eV 发光带的特性研究 *

赵家龙 斯春明 高瑛 刘学彦 窦恺 黄世华 虞家琪

(中国科学院长春物理研究所激发态物理开放实验室 长春 130021)

梁家昌

高鸿楷

(中国民用航空学院 天津 300300)

(中国科学院西安光机所 西安 710068)

摘要 利用变温和变激发强度的近红外光致发光, 研究了 Si 衬底上生长的 GaAs 薄膜中 0.96eV 发光带的发光特性, 讨论了其来源。根据 0.96eV 发光带的发光强度, 峰值位置和半宽度随温度和激发强度的变化关系, 获得了其热激活能, Huang-Rhys 因子, 振动声子能量和 Frank-Condon 位移。实验结果表明 0.96eV 发光带可能来源于砷空位施主-镓空位受主对之间的跃迁。

PACC: 7855, 7155, 7865, 8115H

1 引言

GaAs 是一种具有重要应用的光电子材料, 其深能级的来源和辐射跃迁过程已受到人们广泛而深入的研究。光致发光光谱是研究这些深能级的一种非常方便而有效的手段, 人们利用光致发光方法研究了 GaAs 材料中的本征缺陷, 如镓空位(V_{Ga})和砷空位(V_{As}), 镓的反位缺陷(Ga_{As})和砷的反位缺陷(As_{Ga})以及镓的间隙原子(Ga_i)和砷的间隙原子(As_i)等, 和杂质替代镓或砷, 如 Si_{Ga} 或 Si_{As} 等所形成的施主或受主能级。GaAs 材料中有些典型的深能级的来源已经得到了普遍一致的公认。GaAs 中的 1.22eV 或 1.17eV 发光来源于硅施主-镓空位受主对的复合发光^[1~4], 0.68eV 发光被认为是与 GaAs 中的电子陷阱 EL2 有关^[5]。但是, 对于 GaAs 材料中的 0.96~1.05eV 发光的来源目前尚无定论^[2~4, 6~9]。因此, 研究 GaAs 中的 0.96~1.05eV 发光带的辐射跃迁过程是非常必要的。

最近, 我们研究了 Si 衬底上异质外延 GaAs 薄膜中的深能级发光光谱^[10], 并证实 GaAs 薄膜中的 1.13eV 发光为硅施主-镓空位受主对($Si_{Ga}-V_{Ga}$)的辐射复合。在本文中, 我

* 国家自然科学基金资助课题

赵家龙 男, 1963 年生, 副研究员, 目前从事于半导体纳米材料和薄膜的光学性质研究

斯春明 男, 1965 年生, 助理研究员, 目前从事于半导体纳米材料的合成及其光学性质研究

高瑛 女, 1939 年生, 副研究员, 目前从事于半导体材料及其器件的光电特性及深能级研究

1995 年 1 月 19 日收到初稿, 1995 年 4 月 22 日收到修改稿

们利用变温和变激发强度的光致发光方法,研究Si衬底上异质外延GaAs薄膜中的0.96eV发光带的发光强度,峰值位置和半宽度随着温度的变化关系,计算其热激活能,Huang-Rhys因子,振动声子能量和Frank-Condon位移等特征参数,探讨其发光特性和深能级发光的来源。

2 实验

实验所用的样品是利用金属有机化学气相沉积(MOCVD)方法在n型Si衬底上生长的GaAs外延层。Si衬底是(100)晶向,向^[110]偏4°,装炉前用NH₄OH,H₂O₂,H₂O和HCl,H₂O₂,H₂O溶液先后加热清洗,然后用HF腐蚀1~2分钟,去离子水冲洗后装入反应室。生长前高温1000℃通AsH₃处理10分钟,降温到400~450℃,生长GaAs过渡层25nm,再升温到700℃,以三甲基镓和砷烷为原料,V/III比为20,生长速率为100nm/分,生长GaAs单晶膜,膜厚为1.2μm。利用电化学C-V测量,确定GaAs外延层中的载流子浓度约为~10¹⁷cm⁻³。

近红外光致发光测量是利用He-Ne激光器产生的632.8nm激光做激发光源,用低温恒温器做控温装置完成的,发光用MДP-2型光栅单色仪进行分光,再利用液氮冷却的EO-817L型Ge探测器和EG&G锁相放大器接收,调制频率为800Hz,最后用X-Y记录仪记录。

3 结果和讨论

图1是Si衬底上生长的GaAs样品在77K温度下的近红外光致发光光谱,激发强度约为1.0W/cm²。利用计算机按高斯线型对光谱进行拟合分峰,得到的拟合曲线如图1所示,GaAs/Si薄膜的发光光谱可分解成2个主要的发光峰,其主峰的峰值能量0.96eV,半宽度为0.14eV;其肩峰的峰值能量为0.84eV,半宽度为0.08eV。从图1中看到,GaAs/Si薄膜的光谱在1.1eV附近拟合得不好是由于样品中存在很弱的硅施主-镓空位受主对的复合发光^[10]。Chiang等^[2]研究了GaAs中的空位能级,认为1.0eV发光可能与氧杂质有关;Wang^[6]等认为它们来源于砷空位-镓空位所形成的复合体;Viturro等^[7]在低温生长的GaAs中观测到1eV发光,认为其与电子陷阱EL2有关;最近,Harrison等^[8]在Si掺杂的GaAs中测量到0.99~1.04eV发光,认为它们来源于Si_{Ga}-Si_{As}对;Hagan和Missous^[9]在低温生长的GaAs中也观察到1.0eV发光带,发现其与Si的浓度有关。即使在理想配比条件下生长的GaAs中也存在一定量的镓空位(V_{Ga})和砷空位(V_{As}),随着砷的量的增加,GaAs中的砷空位数目将减少,镓空位增加,同时也产生了砷间隙原子。我们已经测量了不

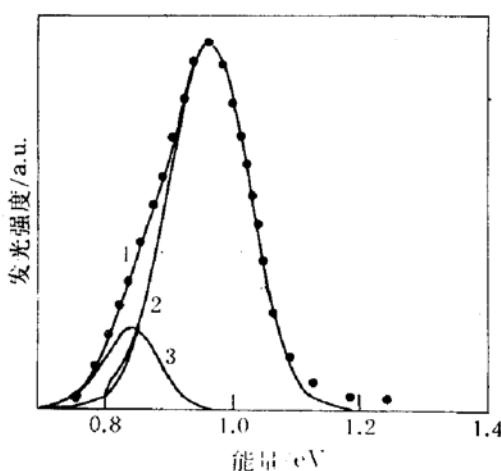


图1 77K温度下Si衬底上生长的
GaAs样品的光致发光光谱
…代表实验点,—代表拟合曲线。

同 V / III 比的 GaAs 薄膜的近红外光致发光，证实随着 V / III 比增加，即砷量的增加，与镓空位和砷间隙原子相关的深中心发光的强度相对增强，而 0.96eV 发光带的发光强度明显地减弱，这表明 GaAs 中的 0.96eV 发光带可能与砷空位有关。

图 2 为 GaAs/Si 薄膜在不同温度下的深能级发光光谱。可以看到，在测量温度范围(77~300K)内，其近红外发光光谱形状无明显变化，只是随着温度的升高，0.96eV 发光峰的半宽度明显增加，但其峰值位置基本不随温度的变化。

GaAs 薄膜中的 0.96eV 发光带的发光强度随温度的变化曲线如图 3 所示。当温度从

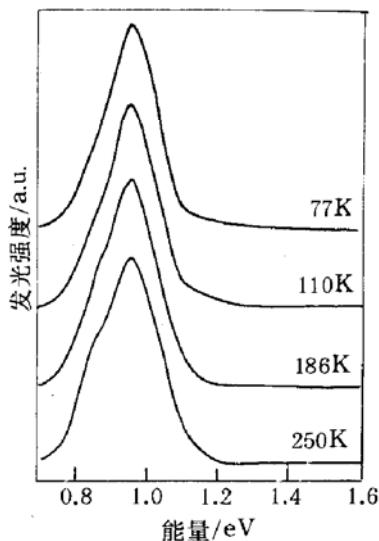


图 2 GaAs 外延层在不同温度下
的光致发光光谱

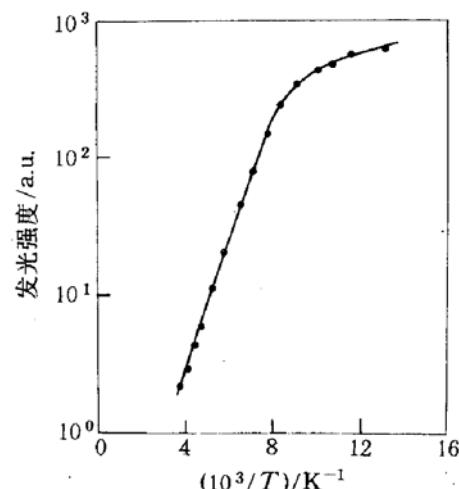


图 3 GaAs 薄膜中 0.96eV 发光带的
发光强度随温度的变化曲线

77K 升高到 110K 时，其发光强度变化不大，但当温度继续升高，其发光强度迅速地减弱。由下式可确定热猝灭激活能：

$$I = K \exp(\Delta E/kT) \quad (1)$$

式中 I 为发光强度； K 为常数。根据图 3 中线性部分(130~270K)获得 0.96eV 发光带的热猝灭激活能 ΔE 为 0.10eV。

图 4 为 GaAs 薄膜中 0.96eV 发光带的半宽度随温度的变化关系曲线。随着温度升高，发光带的半宽度明显地增加。根据位形坐标模型^[1]，半宽度随温度的变化可以用下式表示

$$W(T) = (8\ln 2)^{1/2} S^{1/2} \hbar \omega [\coth(\hbar \omega / 2kT)]^{1/2} \quad (2)$$

式中 S 为 Huang-Rhys 因子； $\hbar \omega$ 为振动声子能量。用式(2)可很好地拟合实验数据，获得了 0.96eV 发光带的 Huang-Rhys 因子 $S = 3.2$ ，振动声子能量 $\hbar \omega = 36\text{meV}$ 。Frank-Condon 位移 $\Delta_{FC} = S\hbar \omega = 0.11\text{eV}$ 。对于 $S > 1$ ，表明存在着强的电声子耦合，使发光光谱无任何精细结构。

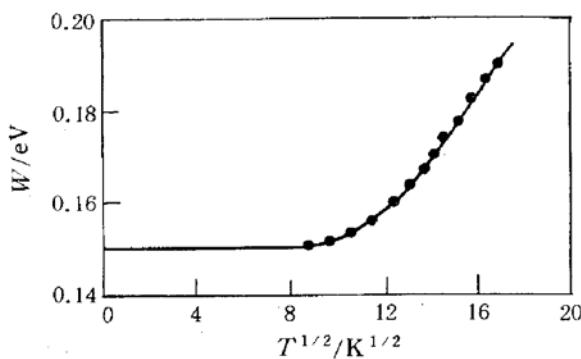


图 4 GaAs 薄膜 0.96eV 发光带的
半宽度随温度的变化曲线

图 5 为 77K 温度下不同激发强度的 GaAs/Si 薄膜的光致发光光谱。从图中可以见

到，在激发强度范围($0.1 \sim 100 \text{W/cm}^2$)内，其光致发光光谱存在明显的变化，随着激发强度的增加，GaAs 薄膜的光谱中出现两个很弱的发光带，其峰值分别位于 1.13 和 1.36 eV 左右，其中 1.36 eV 发光被认为与砷空位有关^[11]。此外我们注意到，0.96 eV 发光带的半宽度和峰值位置不随激发强度变化。

GaAs/Si 薄膜中的 0.96 eV 发光带的发光强度随激发强度变化如图 6 所示，激发强度和发光强度存在下面关系

$$I_{\text{PL}} = C I_{\text{ex}}^\nu \quad (3)$$

式中 I_{PL} 为测量的发光强度； C 为常数； I_{ex} 为激发强度； ν 为系数。由式(3)拟合，获得 $\nu = 0.79$ ，即 0.96 eV 发光带的发光强度随激发强度变化低于线性，表明 GaAs/Si 薄膜中存在大量的非辐射复合中心。

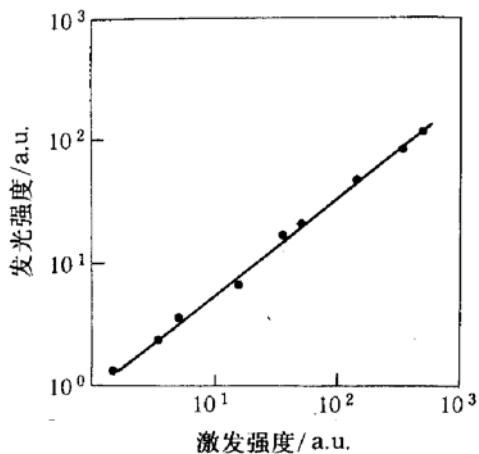


图 6 GaAs/Si 薄膜中的 0.96 eV 发光带的发光强度随激发强度变化

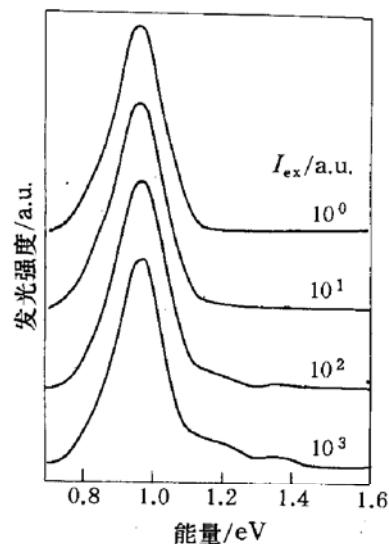


图 5 不同激发强度的 GaAs/Si 薄膜的光致发光光谱

对于 GaAs 中 0.96 eV 发光带的来源

的认识和辐射跃迁过程的研究远没有象 1.22 eV 或 1.17 eV 发光那样清楚和深入。Harrison 等^[8]在 Si 掺杂的 GaAs 中测量到 0.99~1.04 eV 发光，认为它们来源于 $\text{Si}_{\text{Ga}}-\text{Si}_{\text{As}}$ 对；Hagan 和 Missous^[9]在低温生长的 GaAs 中也观察到 1.0 eV 发光带，发现其与 Si 的浓度有关。通常，硅替代镓或砷所形成的浅施主 Si_{Ga} 或浅受主 Si_{As} 的能级分别位于导带下 5 meV^[10] 和价带之上 35 meV^[12]，它们之间的跃迁能量远大于 0.96 eV，同时和 GaAs 带隙能量几乎具有相同的温度依赖关系，这表明 GaAs 薄膜中的 0.96 eV 发光带不可能来源于 $\text{Si}_{\text{Ga}}-\text{Si}_{\text{As}}$ 。

Ambigapathy 等^[13]利用正电子湮没技术研究了 GaAs 中的砷空位的两种不同电荷态，确定其能级位置： $V_{\text{As}}^{-/0} = E_c - 30 \text{meV}$ 和 $V_{\text{As}}^{0/+} = E_c - 140 \text{meV}$ 。Jorio 等^[14]在中子辐照的 GaAs 中观测到 1.04 eV 发光，认为其来源于导带到位于价带之上 0.5 eV 的深中心之间的跃迁，此深中心为镓空位的复合体。对于这种跃迁，当温度变化时其跃迁能量必然随之改变。根据我们的研究结果，0.96 eV 发光带的峰值能量不随测量温度变化，这表明 0.96 eV 发光带不可能为导带到受主的跃迁。我们认为它可能来源于施主-受主对之间的跃迁。对于施主-受主对发光在高强度激发时，其峰值随激发强度增大而蓝移。通常，激发强度每改变一个量级，发光峰值会移动 1~2 meV。但由于 0.96 eV 发光峰的半宽度大，未能明显地看出峰值蓝移。施主可能为位于导带之下 0.14 eV 的砷空位，它不是浅施主，因为当温度升高时，它不会离化，施主-受主对跃迁不会变成导带到受主的跃迁而使发光带的能量 $\hbar\nu$ 随温度的变化而改变。0.96 eV 发光带的受主可能为镓空位，位于价带之上 0.3 eV 左右。实验^[1,10,11]和理论计算^[15]已经给出了镓空位的能量位置位于价带之上 0.3 eV 左右，因此 GaAs 薄膜中 0.96 eV 发光带来源于砷空位施主-镓空位受主对 ($V_{\text{As}}-V_{\text{Ga}}$) 之间的跃迁是可以

很合理地解释本文观测到的实验结果.

4 结论

上面我们利用变温和变激发强度的近红外光致发光光谱, 研究了 Si 衬底上异质外延 GaAs 薄膜中的 0.96eV 发光带的发光特性, 探讨了其辐射跃迁过程, 认为 0.96eV 发光带可能来源于砷空位-镓空位受主对($V_{As}-V_{Ga}$)之间的跃迁. GaAs/Si 是一个失配体系, 失配位错密度很高, 因此失配位错将对发光光谱存在明显的影响. 此外, GaAs 与 Si 衬底之间的应力也将影响发光光谱, 我们将另文讨论.

致谢 作者感谢中国科学院半导体研究所王占国研究员有益的讨论和建议.

参 考 文 献

- [1] E. W. Williams, Phys. Rev., 1968, **168**(3): 922~928.
- [2] S. Y. Chiang and G. L. Pearson, J. Lumin., 1975, **10**(5): 313~322.
- [3] J. E. Fouquet, R. R. Saxena and G. A. Patterson, IEEE J. Quantum Electron., 1989, **25**(5): 1025~1034.
- [4] H. J. Guislain, L. D. Wolf and P. Clauws, J. Electron. Mater., 1978, **7**(1): 83~108.
- [5] P. W. Yu, Solid State Commun., 1982, **43**(12): 953~956.
- [6] Z. G. Wang, C. J. Li, S. K. Wan and L. Y. Lin, J. Cryst. Growth, 1990, **103**(1~4): 38~45.
- [7] R. E. Viturro, M. R. Melloch and J. M. Woodall, Appl. Phys. Lett., 1992, **60**(24): 3007~3009.
- [8] I. Harrison, L. Pavesi, M. Henini *et al.*, J. Appl. Phys., 1994, **75**(6): 3151~3157.
- [9] S. O'Hagan and M. Missous, J. Appl. Phys., 1994, **75**(12): 7835~7841.
- [10] J. L. Zhao, Y. Gao, X. Y. Liu *et al.*, J. Mater. Sci. Lett., 1994, **13**(23): 1694~1696.
- [11] F. Piazza, L. Pavesi, M. Henini *et al.*, Semicond. Sci. Technol., 1992, **7**(12): 1504~1507.
- [12] D. J. Ascen, P. J. Dean, D. T. J. Hurle *et al.*, J. Phys. Chem. Solids, 1975, **36**(10): 1041~1053.
- [13] R. Ambigapathy, A. A. Manuel, P. Hautojarvi *et al.*, Phys. Rev., 1994, **B50**(4): 2188~2199.
- [14] A. Jorio, A. Wang, M. Pareteau *et al.*, Phys. Rev., 1994, **50**(3): 1557~1566.
- [15] H. Xu and U. Lindfelft, Phys. Rev., 1990, **B41**(9): 5979~5990.

Characteristic Study of 0.96eV Photoluminescence Band in GaAs Epilayers Grown on Si Substrates

Zhao Jialong, Jin Chunming, Gao Ying, Liu Xueyan,
Dou Kai, Huang Shihua and Yu Jiaqi

(*Laboratory of Excited State Processes, Changchun Institute of Physics,
The Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021*)

Liang Jiachang

(*Department of Basic Sciences, Civil Aviation Institute of China, Tianjin 300300*)

Gao Hongkai

(*Xi'an Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710068*)

Received 19 January 1995, revised manuscript received 22 April 1995

Abstract The temperature and excitation intensity dependences of the 0.96eV PL band on the PL intensity, peak energy, and half width are studied systematically. The activation energy, Huang and Rhys factor, vibrational phonon energy and Frank-Condon shift are obtained. The experimental results show that 0.96eV PL band probably originates from the recombination luminescence of an arsenic vacancy as a donor and a gallium vacancy as an acceptor.

PACC: 7855, 7155, 7865, 8115H