

# (Ga, Mn, As)/GaAs 的发光谱\*

杨君玲<sup>1</sup> 陈诺夫<sup>1,2</sup> 叶小玲<sup>1</sup> 何宏家<sup>1</sup>

(1 中国科学院半导体研究所 半导体材料科学实验室, 北京 100083)

(2 中国国家微重力实验室, 北京 100080)

**摘要:** 利用低能双离子束外延技术, 在 400°C 条件下生长样品(Ga, Mn, As)/GaAs。样品光致发光谱出现三个峰, 即 1.5042eV 处的 GaAs 激子峰、1.4875eV 处的弱碳峰和低能侧的一宽发光带。宽发光带的中心位置在 1.35eV 附近, 半宽约 0.1eV。在 840°C 条件下对样品进行退火处理, 退火后的谱结构类似退火前, 但激子峰和碳杂质峰的峰位分别移至 1.5065eV 和 1.4894eV, 同时低能侧的宽发光带的强度大大增加。这一宽发射带的来源还不清楚, 原因可能是体内杂质和缺陷形成杂质带, 生成 Mn<sub>2</sub>As 新相, Mn 占 Ga 位或形成 GaMnAs 合金。

**关键词:** (Ga, Mn, As); GaAs 单晶; 质量分析的低能离子束; 光致发光

**PACC:** 4180G; 3250F; 3350D; 7855; 7220; 7550P

**中图分类号:** TN 304. 7      **文献标识码:** A      **文章编号:** 0253-4177(2002)01-0026-04

## 1 引言

GaAs 是一种重要的半导体材料, 其性质得到了广泛而深入的研究。最近, GaAs 基稀磁半导体和磁体/GaAs 杂合结构成为研究热点, 其中以磁性过渡金属 Mn 相关的材料研究最多(如 GaMnAs<sup>[1]</sup>、MnAs/GaAs<sup>[2]</sup>)。但大部分研究仅限于结构、磁性以及磁输运性等方面的研究, 只有少数的文献涉及到光学性质<sup>[3]</sup>。Mn 离子在 GaAs 晶体中或占 Ga 位或占 As 位, 形成 GaMnAs 合金。当 Mn 浓度很高时, 出现偏析而形成新的物相, 如 Ga-Mn 和 Mn-As。Mn 占 Ga 位(Mn<sub>Ga</sub>)为深受主中心, 束缚能约为 0.11eV<sup>[4~6]</sup>。

本文利用光致发光技术分析离子束外延技术生长的(Ga, Mn, As)/GaAs, 探测到一个激子峰、一个碳峰和低能侧一个宽的发光带。发光带的中心位置在 1.35eV 附近, 半宽约 0.1eV。

## 2 材料制备

材料制备采用的设备是具有质量分析功能的低

能双离子束外延系统。这种设备的一个优点是可以提纯离子到同位素纯度。其基本性能参数是: 靶室静态真空中度为  $5.3 \times 10^{-8}$ Pa; 靶室动态真空中度为  $1.2 \times 10^{-5}$ Pa; 离子能量 30~1500eV(连续可调); 可分选原子量为 1~207(H-Pb); 衬底温度为 RT(室温)~1073K。

样品生长所用的衬底是半绝缘的 GaAs(100)单晶。为除去衬底表面的污物、重金属离子和氧化物, 在实验之前对 GaAs 衬底进行清洗和腐蚀。

将清洗腐蚀好的 GaAs 单晶片固定在 IBE 的生长室里, 通过其中的一个离子束通道, 用 Ar<sup>+</sup>轰击 GaAs 衬底表面, 以除去表面吸附的灰尘污物, 轰击时间为 10min。随后将 GaAs 衬底加热到 400°C, Mn 离子均匀地沉积到衬底上。生长时, Mn 离子的能量为 1000eV, 离子剂量约为  $1.5 \times 10^{18}/\text{cm}^2$ , 生长时间为 60min。生长时采取较高的 Mn 离子能量目的是使 Mn 离子能够浅注入到 GaAs 衬底里, 以便能够更好地形成(Ga, Mn, As)化合物。

对部分样品进行退火处理。退火处理用的是带自动温度控制的退火炉。为了防止样品生长面上 Mn 和 As 元素的挥发, 退火前先将一个经抛光处理

\* 国家重点基础研究专项经费(G20000683)和攀登计划(PAN95-YU-34)基金资助项目

杨君玲 女, 1970 年出生, 博士研究生, 从事磁性半导体材料研究。

2001-04-20 收到, 2001-07-05 定稿

©2002 中国电子学会

的 GaAs 片清洗干净, 让样品生长面贴着这一 GaAs 片抛光面放置, 确保生长面不暴露在外。退火在 840°C 条件下进行, 同时通以流动的 N<sub>2</sub>, 流动速率为 0.5L/min, 退火时间 70min, 退火结束后在空气中冷却。

### 3 光致发光测试结果

为了研究生长样品的发光特性, 利用低温光致发光谱测试系统, 在 15K 下进行了光致发光测试。氩离子激光器作为激发光源, 激光输出功率及波长分别为 200mW 和 514.5nm。对实验数据进行处理时, 波长(μm)和能量(eV)间的转换系数取 1.23952。

图 1 是样品退火前的 PL 谱。这个 PL 谱上出现了 1.5042eV 处的一个 GaAs 激子峰、1.4875eV 处的一个弱杂质峰和低能侧的一个宽发光带。发光带的中心位置在 1.35eV 附近, 半宽约 0.1eV。

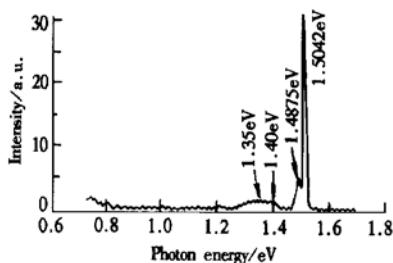


图 1 样品退火前的 PL 谱

Fig. 1 PL spectra of the sample at 15K before annealing

低能侧的发光带既宽又弱, 估计是由于离子轰击对衬底晶格损伤而致。为了消除晶格损伤, 在 840°C 高温下对样品进行了退火处理。图 2 是样品退火后的 PL 谱。谱结构类似退火前, 但也发生了一些变化, 一方面 GaAs 激子峰的峰位蓝移到 1.5065eV, 弱杂质峰的峰位蓝移至 1.4894eV; 另一个比较显著的变化是, 低能侧的宽发光带的强度大大增加。

退火后峰位移动的原因可能是由于样品生长时 Mn 离子沉积和 Mn 离子注入到 GaAs 衬底后, 引起样品表面一层薄的晶格损伤, 从而产生了大量的应变, 表面一层存在一定程度的非晶化, 导致 GaAs 带隙下降, 致使相应的带间发光能量下移。退火后晶格

损伤恢复, 晶格趋于完整, GaAs 带隙恢复, 相应的带间发光能量上升。

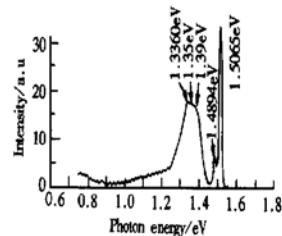


图 2 样品退火后的 PL 谱

Fig. 2 PL spectra of the sample at 15K after annealing

### 4 讨论

以下简单讨论发光峰的来源。

#### 4.1 1.5065eV GaAs 激子峰

退火前的 1.5042eV 峰和退火后 1.5065eV 峰的强度和形状几乎没有变化, 只是峰值位置发生了稍许移动, 因此可断定退火前后这两个峰的物理起源应该是相同的。根据峰值位置和锐度, 可知 1.5065eV 峰是 GaAs 束缚激子峰。Yu 等<sup>[7]</sup>曾研究 1.507eV 辐射线可能是受主束缚激子峰, 而且这个受主与 Ga 占 As 位(Ga<sub>As</sub>)反位双受主缺陷有关。由于本样品在生长过程和退火过程中都存在 As 原子丢失问题, 样品中存在过量的 Ga<sub>As</sub>, 这一激子峰很可能是束缚在 Ga<sub>As</sub> 或它的络合物上的激子复合产生的。

#### 4.2 1.4894eV 碳峰

类似于上面的激子峰, 退火前的 1.4875eV 峰和退火后 1.4894eV 处的峰, 强度和形状都几乎没有变化, 只是所处位置发生了稍许移动, 同样可断定退火前后这两个峰的物理起源应该是相同。1.4894eV 与文献报道的 C 占 As(C<sub>As</sub>)受主的施主-受主对(DAP)跃迁相符<sup>[8]</sup>。尽管有其它杂质(如 Zn<sup>[4]</sup>)的发光峰也与这个值近似, 但对这类样品的 AES 测试结果(见图 3)表明样品中只含有 C, 而没有其它相关的受主杂质, 因此, 此峰应该是 C<sub>As</sub> 的 DAP 跃迁峰。

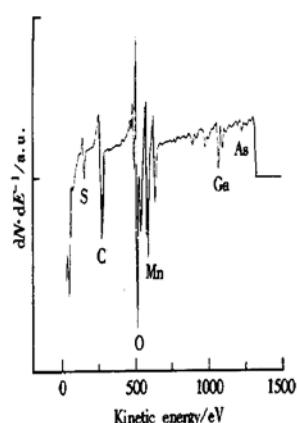


图 3 样品的俄歇电子谱

Fig. 3 Auger electron spectra of the sample

#### 4.3 1.35eV 发射带

退火前后,在 PL 谱的低能侧都出现了一个中心位置在 1.35eV 附近,半宽约 0.1eV 的发光带。退火后,这个发光带强度明显增加,但半宽并未明显减小。这个发射带的来源不明,有以下几种可能性。

(1) 在生长过程中由于 Mn 离子轰击 GaAs 衬底,与衬底发生作用,产生了大量的点缺陷、络合物、团簇、沉淀物和位错。这些杂质和缺陷在带隙中产生一系列准连续的能级。在光激发下,产生荧光,这些荧光互相重叠,导致在 1.35eV 附近出现宽发射带。退火后这一谱带的宽度并未发生变化,但发光积分强度明显增强。这可能是退火过程中激活了更多相关杂质、缺陷及其复合物。

(2) 这个发射带很可能与样品中形成的半导体性的 Mn<sub>2</sub>As 有关。由 X 射线衍射结果可知,样品退火前后结构的一个重要变化是,退火后出现了半导体性的 Mn<sub>2</sub>As 新相(见图 4)。退火后出现两个明显变化,即发光强度的显著增强和 Mn<sub>2</sub>As 出现。这两

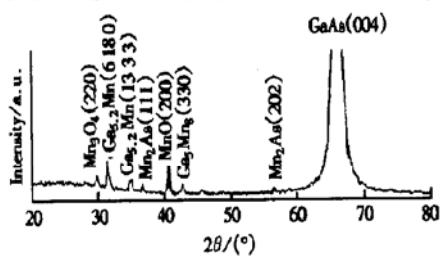


图 4 样品退火后的 X 射线衍射谱

Fig. 4 X-ray diffraction spectra of the sample after annealing

个变化间很有可能存在某种内在联系,那就是发光

强度明显增加是由于形成了 Mn<sub>2</sub>As 新相,即这个宽发光带来源于 Mn<sub>2</sub>As。而且,退火前尽管 X 射线衍射仪未探测到 Mn<sub>2</sub>As,但并不表示该相不存在,有可能只是数量太少,因而未探测到。由于 Mn<sub>2</sub>As 量少,因此相应的发光强度自然很弱,这也解释了退火前峰弱的现象。

(3) 因为 Mn<sub>2</sub>As 的发光峰峰值也处于这个范围,尽管未出现明显的相关峰,但也可能对这个发光带形成有贡献。

(4) Mn 离子在 GaAs 中,既可占 Ga 位也可占 As 位,形成 GaMnAs 合金。这种 GaMnAs 合金相对于 GaAs 的晶格常数和带隙等性质发生变化。当 Mn 的浓度达到一定高度时,就有可能使 GaMnAs 带隙处于这个宽带附近。因此,这个发光带有可能与形成的 GaMnAs 合金有关。

#### 5 结论

在衬底温度为 400℃ 条件下,利用低能双离子束外延生长(Ga, Mn, As)/GaAs 样品,在 840℃ 条件下对其进行退火处理。样品退火前的光致发光谱包括 1.5042eV 处的一个 GaAs 激子峰、1.4875eV 处的一个弱碳峰和低能侧的一个宽发光带。发光带的中心位置在 1.35eV 附近,半宽约 0.1eV。退火后的谱结构类似退火前,但激子峰和碳杂质峰的峰位分别移至 1.5065eV 和 1.4894eV。峰位移动的原因可能是,Mn 离子引入 GaAs 后致使 GaAs 带隙下降,相应的带间发光峰能量下移。退火后 GaAs 带隙恢复,相应的带间发光能量上升。另一显著的变化是,退火后低能侧的宽发光带的强度大大增加。这一宽发射带的形成可能来源于体内杂质缺陷形成的杂质带、固相反应生成的 Mn<sub>2</sub>As 相、MnGa 缺陷以及生成的 GaMnAs 合金相关的辐射复合。

#### 参考文献

- [1] Tanaka M. Journal of Crystal Growth, 1999, 201/202: 660
- [2] Shen A, Matsukura F, Guo S P, et al. Journal of Crystal Growth, 1999, 201/202: 679
- [3] Hartmann Th, Lampalzer M, Stoltz W. Thin Solid Films, 2000, 364: 209
- [4] Skromme B J, Low T S, et al. J Electron Mater, 1983, 12(2): 433
- [5] Schairer W, Schmidt M. Phys Rev B, 1974, 10: 2501

- [ 6 ] Lee T C, Anderson W W. Solid State Commun, 1964, 2: 265  
[ 7 ] Yu Phil Won, Reynolds D C. J Appl Phys, 1982, 53(2): 1263  
[ 8 ] Hess K L. J Electron Mater, 1982, 11: 1115

## Photoluminescence of (Ga, Mn, As)/GaAs<sup>\*</sup>

Yang Junling<sup>1</sup>, Chen Nuofu<sup>1,2</sup>, Ye Xiaoling<sup>1</sup> and He Hongjia<sup>1</sup>

(1 Laboratory of Semiconductor Materials Science, Institute of Semiconductors,  
The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

(2 National Microgravity Laboratory of China, Beijing 100080, China)

**Abstract:** (Ga, Mn, As)/GaAs are obtained by mass-analyzed low energy dual ion beam epitaxy technique with Mn ion energy of 1000eV and a dose of  $1.5 \times 10^{18}/\text{cm}^2$  at the substrate temperature of 400°C. The photoluminescence measurement of the as-grown sample shows that the GaAs exciton peak at 1.5042eV, a carbon-induced peak at 1.4875eV, and a broad emission band near 1.35eV with the halfwidth of 0.1eV are observed. After annealing at 840°C, the 1.5042eV peak and 1.4875eV peak shift to 1.5065eV and 1.4894eV respectively. The photoluminescence intensity of the 1.35eV band increases greatly after annealing. The 1.35eV emission band may be attributed to one or several of the impurity and defect band, Mn<sub>2</sub>As phase, Mn at a Ga site and the alloy GaMnAs.

**Key words:** (Ga, Mn, As); GaAs single-crystal; mass-analyzed low energy ion beam; photoluminescence

**PACC:** 4180G; 3250F; 3350D; 7855; 7220; 7550P

**Article ID:** 0253-4177(2002)01-0026-04

\* Project supported by Special Funds for Major State Basic Research Project (No. G20000683) and the National "Climbing" Program of China (PAN95-YU-34)

Yang Junling female, was born in 1970. Now she is a PhD candidate and engaged in research on magnetic semiconductor materials.

Received 20 April 2001, revised manuscript received 5 July 2001

©2002 The Chinese Institute of Electronics