

高纯度砷化镓残留受主 BA、DA 峰的电子声子耦合

陈廷杰 吴灵犀 徐寿定

(中国科学院半导体研究所)

孟庆惠 于 鲲 李永康

(中国科学院物理研究所)

1981年8月1日收到

提 要

研究了高纯度 LPE-GaAs 和 VPE-GaAs 在 4.2K 的光致发光谱。观测到 1.44—1.46eV 范围内有若干发射峰，它们是残留受主的 BA、DA 峰的一级声子伴线。由光致发光谱测定了 GaAs 中纵光学声子能量约为 36meV。用一级声子线强度与零级声子线强度之比值定出了 C_{As} 、 Si_{As} 和 Ge_{As} 的 s 值。实验结果表明在高纯度 GaAs 中，对于同一种受主杂质，BA 峰的 s 值大于 DA 峰的 s 值。

一、引言

我们研究了高纯度 LPE-GaAs 和 VPE-GaAs 在 4.2K 的光致发光谱(PL)^[1]，通过改变激发光强鉴别了 BA 峰(导带电子与受主空穴复合辐射)和 DA 峰(中性施主、受主对复合辐射)，并由此确定高纯度 LPE-GaAs 中主要残留受主杂质为 Si 和 C，有的还有少量 Ge。在 Ga-AsCl₃-H₂ 系统生长的 VPE-GaAs 中主要残留受主杂质为 Si、Zn、C 和 Ge，而在 Ga-AsCl₃-N₂ 系统生长的外延层主要残留受主杂质为 C，有的也还有少量的 Ge。这些残留受主峰分布在 1.475—1.495eV 范围内。在其长波方向还存在若干发射带。本文主要研究 1.44—1.46eV 发射带的性质。对于轻掺 Ge 的 GaAs 的 Ge_{As} 受主峰^[2,3]以及掺 Si 的 Si_{As} 受主峰^[4]，它们的声子伴线(Phonon Replica)的能量位置正处于此范围内。然而，对于掺杂量稍多的样品，一般只观察到 BA 峰及其声子伴线。我们研究了高纯度 GaAs 中残留受主 C、Si 的光致发光谱，不仅观察到 BA 峰及其声子伴线，还观察到 DA 峰及其声子伴线。同时我们还研究了有意掺 Ge 的 GaAs 中 Ge_{As} 的 BA 峰及其声子伴线。并测定了表征电子声子耦合强度的 s 值。

二、实验方法

实验方法如文献 [1] 所述，样品直接浸在液氮中(4.2 K)，用氩离子激光器(5145 Å)

激发，样品发出的荧光由单色仪 GDM1000 分光，讯号由致冷的光电倍增管 M12FD35 接收，经锁相放大器 9503 放大，记录在 X-Y 记录仪上。激光光斑直径约 0.3mm，激光光强为 50mW。测量用的高纯度 LPE-GaAs 和 VPE-GaAs 样品都是在掺铬的半绝缘 GaAs 衬底上生长的，一般为 n 型，在 77K 的电子迁移率一般高于 $1.2 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ ，最高达 $2.0 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 。还测量了部分非有意掺杂的 p 型 LPE-GaAs。不论是 n 型或 p 型样品，其 1.44—1.46 eV 发射带都表现了共同的特性(见三)。由于高纯度 GaAs 外延层中残留受主 Ge 的 BA 峰及其声子伴线的讯号很弱，因而我们还研究了有意掺 Ge 的 p 型 LPE-GaAs 样品的 PL 谱，样品的空穴浓度(300K)为 4×10^{16} — $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。

三、实验结果与讨论

高纯度 LPE-GaAs 和 VPE-GaAs 的 PL 谱包括三部分：(1) 近带边峰。它是与自由激子及各种束缚激子有关的跃迁，光子能量在 1.510—1.520 eV 范围内(见图 1)。许多学者对这部分光谱已做了较仔细的研究，我们在此暂不研究。(2) 与残留浅受主有关的 BA、DA 峰。其光子能量在 1.475—1.495 eV 范围内，这部分也已经被仔细研究过。(3) BA、DA 峰的长波方向的发射带。其光子能量在 1.44—1.46 eV 和 1.40—1.42 eV 以及更长波。本文着重研究 1.44—1.46 eV 发射带的性质。

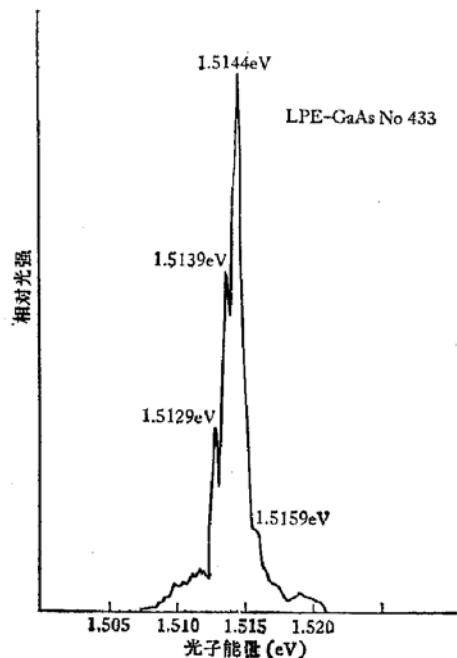


图 1 高纯度 LPE-GaAs PL 谱的近带边峰

1. 实验结果

我们发现 1.44—1.46 eV 发射带有如下特点：

(1) 高纯度 LPE-GaAs 和 VPE-GaAs 的样品(共测了 27 个)，都存在此发射带，它是普遍存在的，未发现例外。

(2) 此发射带的形状与残留受主的 BA、DA 峰的形状十分相似。高纯度 LPE-GaAs 样品一般可观测到 Si_{As} 和 C_{As} 的 BA 和 DA 共四个峰^[1]，就有相应的四个低能峰(见图 2(a))。我们用 A₁、A₂ 分别表示 C_{As} 的 BA、DA 峰，用 C₁、C₂ 分别表示 Si_{As} 的 BA、DA 峰，用 A₁^{LO}、A₂^{LO}、C₁^{LO}、C₂^{LO} 分别表示与 A₁、A₂、C₁、C₂ 相应的低能峰。低能峰的强度完全跟随着其相应的 BA、DA 峰强度而变化。例如 A₁、A₂ 峰比 C₁、C₂ 峰弱的，其 A₁^{LO}、A₂^{LO} 峰也比 C₁^{LO}、C₂^{LO} 峰为弱(见图 2(b))。

对于只存在 C_{As} 沾污(即只出现 A₁、A₂ 峰)的高纯度 VPE-GaAs^[1]，低能峰也只出现 A₁^{LO}、A₂^{LO} 峰(见图 2(c))。某些 VPE-GaAs 样品中还存在着 Ge 沾污(其 BA、DA 峰用 D₁、D₂ 表示)，也同时出现相应的 D₁^{LO} 峰(图从略)。

(3) 各 BA、DA 峰与其相应的低能峰之能量差($E_{A_1} - E_{A_1}^{LO}$ ，余类推)都等于 36 ± 0.5 meV。

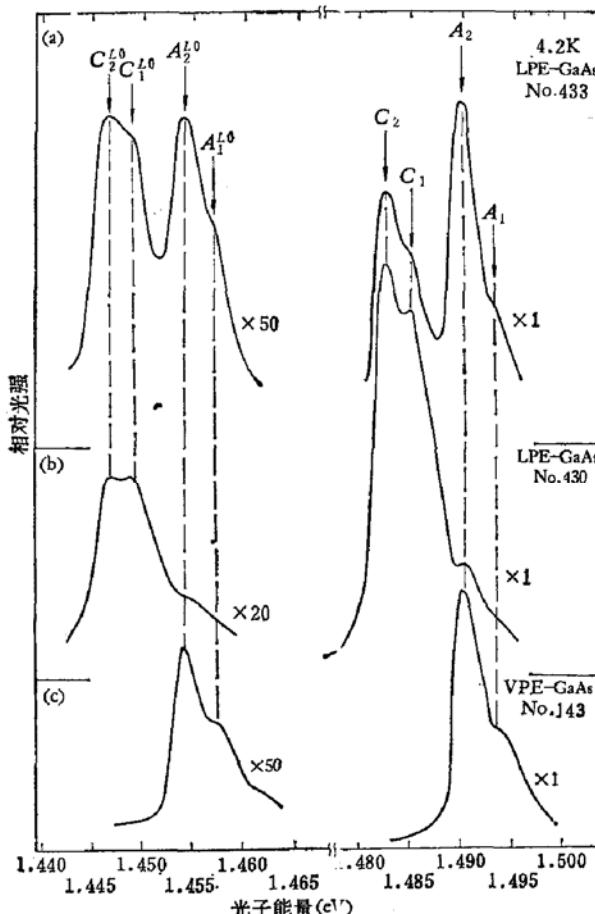


图2 (a) 典型的 LPE-GaAs 样品中, 存在 A_1 , A_2 , C , C_2 峰, 就有相应的 A_1^{LO} , A_2^{LO} , C_1^{LO} , C_2^{LO} 峰。 (b) A_1 , A_2 峰比 C_1 , C_2 峰弱的高纯度 LPE-GaAs 样品, 其 A_1^{LO} , A_2^{LO} 峰也比 C_1^{LO} , C_2^{LO} 峰弱。 (c) 只存在 C_A 沾污(体现在 A_1 , A_2 峰)的 VPE-GaAs 样品中, 只有相应的 A_1^{LO} , A_2^{LO} 峰。

(4) 低能峰的积分强度与其相应的 BA、DA 峰积分强度之比有确定的数值。 C_1^{LO} 峰与 C_1 峰的强度比值大于 A_1^{LO} 与 A_1 峰的强度比值。对于同一种受主, 对应于 BA 峰的强度比值大于 DA 峰的强度比值。

2. 讨论

(1) 高纯度 LPE-GaAs 和 VPE-GaAs 中存在的 1.44—1.46 eV 发射带不可能是 Si, C, Ge 以外的新的残留受主峰。因为很难设想新的受主峰同时具有上述特点。这些特点正有力说明此低能发射带的各峰是残留受主 BA、DA 峰的声子伴线。也就是说 1.475—1.495 eV 的各峰(BA、DA)是零声子线, 而 1.44—1.46 eV 的各峰是其相应的一级声子线。各零声子线与其相应的一级声子线能量之差都等于 36 ± 0.5 meV, 此数值与由光吸收法测得的纵光学声子(LO)能量($K = 0$ 处) 36.4 meV 相一致^[5]。

(2) 电子与声子耦合强度的估计。对于单一频率的声子耦合, 在低温下声子线强度正比于泊松分布函数^[6,7]:

$$e^{-s} \frac{s^n}{n!}$$

式中 $n = 0, 1, 2 \dots$ 分别表示 $0, 1, 2, \dots$ 级声子线， s 是表征电子与声子耦合强度的常数。一级声子线积分强度与零声子线积分强度之比值正好等于 s 值。由实验得到的 s 值如表 1 所示。

由表 1 可清楚地看出，对于 BA 跃迁，随着受主杂质电离能的增大， s 值也增大。这是完全合理的，因为受主杂质电离能越大，BA 跃迁引起四周晶格弛豫就越强，因而 s 值就越大。DA 跃迁的 s 值与杂质浓度有关。由表 1 中可以看出，在高纯度 GaAs 中，对于同一种受主杂质，BA 跃迁的 s 值大于 DA 跃迁的 s 值。这可定性解释如下：对于 BA 与 DA 跃迁，其初态都是电中性的，而电子跃迁后的末态，两者有较大差异，BA 跃迁后末态为带负电的 A^- ，使其四周的晶格产生较强的弛豫，而 DA 跃迁后末态为带负电的 A^- 加上带正电的 D^+ ，从稍远的地方看来，接近于电中性情况，因而引起四周晶格弛豫较前者为弱。DA 跃迁的 s 值与杂质浓度有关，当掺杂浓度增高使 DA 对的平均距离减小时，DA 跃迁的 s 值随之减小^[9]。在高纯度 GaAs 样品中，残留施主和受主浓度为 10^{13} — 10^{14} cm^{-3} 的数量级，随着掺杂浓度增高 DA 跃迁的 s 值将进一步减小而 BA 跃迁的 s 值不变。所以，在 GaAs 样品中，BA 跃迁的 s 值经常高于 DA 跃迁的 s 值。

表 1

受 主	空穴电离能 ^[8] (meV)	发 射 峰		s 值	
		标记	跃迁性质	实验值 (± 0.003)	理论计算值*
C_{As}	26	A_1	BA	0.027	0.069
		A_2	DA	0.020	
Si_{As}	34.5	C_1	BA	0.034	0.091
		C_2	DA	0.027	
Ge_{As}	40.4	D_1	BA	0.043**	0.107
		D_2	DA		

* 理论计算是基于绝热近似^[9]。

** Ge_{As} 的 s 值是用有意掺 Ge 的 P 型 LPE-GaAs 样品测得的。

我们所测得的 Si_{As} 的 s 值，比 E. W. Williams^[10] 所测得的 s 值 (~ 0.015) 为高，其中部分原因也许是由于实验条件不同所致。我们采用的是强激发条件。关于 C_{As} 和 Ge_{As} 的 s 值，未见报道。

表 1 中的理论计算值是基于绝热近似的^[9]：

$$s = \frac{5}{16} \frac{e^2}{a} \frac{1}{\hbar\omega_0} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right)$$

式中 e 为电子电荷， a 为空穴轨道半径，可由类氢模型根据电离能算出， $\hbar\omega_0$ 为纵光学声子能量， ϵ_∞ 、 ϵ_0 分别为高频和静电介电常数。

由表 1 可以看出，理论计算的 s 值与电离能成正比，这与实验结果相一致。但是理论计算值比实验值大二倍，这说明当电离能与声子能量相当时，绝热近似不适用^[10]。

(3) 实验上能否观察到残留受主 BA、DA 峰的二级声子伴线？如果声子线强度服从泊松分布律的话，二级声子线强度比一级声子线强度小二个数量级，对于这样的强度衰

减，在我们的实验条件下是可以探测出来的。我们在实验中观察到 1.41 eV 附近有发射带，二级声子线正处于此能量范围内。但是，我们所观测到的 1.41 eV 附近的发射峰强度相当强，一般与 1.44—1.46 eV 的峰的强度同数量级，而且随样品而异。所以此峰不是残留受主 BA、DA 峰的二级声子伴线。也就是说，在高纯度 GaAs 中，残留受主 BA、DA 峰的二级声子伴线被 1.41 eV 峰所掩盖了。因此，在实验上一般观测不到二级声子伴线。

至于 1.41 eV 峰的性质，一般认为与砷空位 (V_{As}) 有关^[11,12]。我们将 LPE-GaAs 样品放在高纯 H_2 气流中 800°C 退火一小时，发现 1.41 eV 峰强度显著增高（见图 3），而一级声子线强度与零声子线强度之比值却保持不变。这表明所观测的 1.41 eV 峰的确与 V_{As} 有关，因为 800°C 退火将使部分砷由样品表面蒸发出来，造成相当数量的 V_{As} 。当然，此峰不一定是纯粹的 V_{As} 所引起的，也可能是 V_{As} 与某受主的络合物所致。

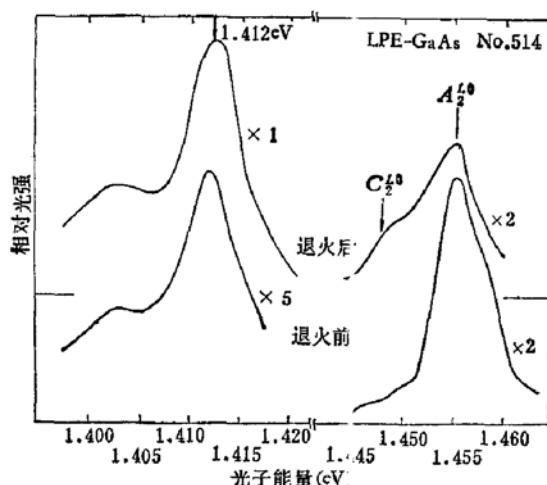


图 3 LPE-GaAs 样品在高纯 H_2 气流中 800°C 退火一小时后，1.41 eV 峰强度显著增高。

四、结 论

在高纯度 LPE-GaAs 和 VPE-GaAs 中在 1.44—1.46 eV 范围内存在若干发射峰，它们的强度随残留受主的 BA、DA 峰强度而变化。它们不是新的受主峰，而是 1.475—1.495 eV 的各 BA、DA 峰的一级声子伴线。由实验得到的纵光学声子能量为 36 ± 0.5 meV。由一级声子线积分强度与零声子线积分强度之比值得到表征电子声子耦合强度的 s 值。对于高纯度 GaAs 而言，对于同一种受主杂质，BA 峰的 s 值大于 DA 峰的 s 值。对于 BA 跃迁， s 值随着受主杂质电离能的增大而增大。

本工作得到黄昆教授和林兰英教授的关怀与指导，并与顾宗权同志进行过有益的讨论，测量所用的样品是半导体所一室 101 组和 105 组提供的，得到两组的同志们许多帮助，还得到物理所低温车间的大力支持，我们在此一并表示衷心谢意。

参 考 文 献

- [1] 陈廷杰，吴灵犀，徐寿定，孟庆惠，于鲲，李永康，发光与显示，第二期，58 (1981)。
- [2] E. W. Williams and C. I. Elliott, Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D), 2, 1657 (1969).

- [3] W. Schairer and W. Graman, *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, 2225 (1969).
- [4] W. Y. Lum, A. R. Clawson, D. I. Elder and H. H. Wieder, *J. Appl. Phys.*, **49**, 3333 (1978).
- [5] S. J. Fray, F. A. Johnson, J. E. Quarrington and N. Williams, *Proc. Phys. Soc.*, **77**, 215 (1961).
- [6] K. Huang (黄昆) and A. Rhys, *Proc. Roy. Soc., A* **204**, 406 (1950).
- [7] 黄昆, 物理学进展, 第一卷, 第一期, 31 (1981).
- [8] D. J. Ashen, P. J. Dean, D. T. J. Hurle, J. B. Mullin, A. M. White and P. D. Greene, *J. Phys. Chem. Solids*, **36**, 1041 (1975).
- [9] H. L. Malm and R. R. Haering, *Canadian J. Phys.*, **49**, 2970 (1971).
- [10] E. W. Williams, *Brit. J. Appl. Phys.*, **18**, 253 (1967).
- [11] M. Otsubo, H. Miki and S. Mitsui, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **16**, 1957 (1977).
- [12] W. Y. Lum, H. H. Wieder, W. H. Koschel, S. G. Bishop and B. D. McCombe, *Appl. Phys. Letters*, **30**, 1 (1977).

Electron-Phonon Coupling Associated with BA and DA Transitions in High Purity GaAs

Chen Tingjie, Wu Lingxi, Xu Shouding

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

Meng Qinghui, Yu Kun and Li Yongkang

(Institute of Physics, Academia Sinica)

Abstract

The photoluminescence spectra of high purity LPE- and VPE-GaAs have been investigated at 4.2 K. Some peaks in the range 1.44—1.46 eV are observed and attributed to first phonon replicas of BA and DA bands associated with residual acceptors. The energy of longitudinal optical (LO) phonon in GaAs is about 36 meV determined by the photoluminescence spectra. The s values for C_{As} , Si_{As} and Ge_{As} are obtained by taking the ratio of intensity of the first phonon peak to the zero phonon peak respectively. The experimental results show that for a certain acceptor the s value for the BA transition is higher than that for the DA transition in high purity GaAs.