

分子束外延 GaAs/Si 应变层的光致发光和光反射谱研究*

滕 达 庄蔚华 梁基本 李玉璋

(中国科学院半导体研究所, 北京)

1989年5月9日收到

研究了分子束外延 GaAs/Si 光致发光谱的激发强度和温度依赖关系, 确定出 2 个本征发光峰, 分别对应于导带至 $m_J = \pm \frac{3}{2}$ 和 $m_J = \pm \frac{1}{2}$ 价带的复合。这种价带的移动和分裂归因于由 GaAs 和 Si 的热膨胀系数不同所引起的 GaAs 层双轴张应力。还观测到 4 个非本征发光峰, 分别为导带至 $m_J = \pm \frac{1}{2}$ 碳受主态发光、可能与缺陷有关的发光以及可能由 Mn 和 Cu 受主杂质引起的发光。室温下将 GaAs/Si 和 GaAs/GaAs_x 材料的光反射谱进行比较, 前者明显向低能移动约 8 meV, 观测到 3 个特征谱结构, 与光致发光结果相一致。

主题词: GaAs/Si, 光致发光, 光反射

一、引言

GaAs/Si 异质外延材料引起人们越来越多的重视和兴趣, 这是由于它不仅具有 Si 材料的大面积、廉价、高热导和工艺成熟的优点, 而且兼有 GaAs 的高迁移率和用于制作发光器件的特点。因此分子束外延 GaAs/Si 是将来在光电子和光通讯器件方面很有吸引力的材料。但是由于 GaAs 与 Si 的晶格失配率达 4%, 热膨胀系数也不同, 将在 GaAs 外延层中导致高位错密度和应力。一些作者已用 X 光衍射、光致发光和光致发光激发谱等研究了 GaAs/Si 的晶体结构、应力和发光特性^[1-3]。较早期的光致发光研究认为低温下主峰是杂质发光^[4], Zemon 等^[2]把光致发光与激发谱结合起来, 首先提出高能端的两个发光峰均为本征发光, 并用晶格失配引起的应变来解释价带分裂。近期 Stoltz 等^[3]进一步研究了低能端的两个非本征发光, 并分别指派为缺陷束缚激子和缺陷至碳受主态的发光。本文报道 GaAs/Si 的光致发光谱和室温光调制反射光谱的研究结果, 对外延 GaAs 层的应变进行了分析。

二、实验

样品是在 MBE Riber 2300 系统中生长的, 衬底为 P 型 Si(001) 4° 偏向 [110] 晶

* 国家自然科学基金资助项目。

向，先生长一薄层 Si，然后在 400℃ 生长几百 Å 厚的无定形 GaAs，提高温度使 GaAs 变成单晶，接着在约 580℃ 下生长 2 μm 厚 GaAs，生长速率为 1 μm/h。光致发光实验以 Ar⁺ 激光器为激发源，样品放置在可变温（10~300K）低温制冷器中，光探测系统采用单光栅单色仪，S1 阴极光电倍增管和锁相放大器。室温光反射谱以 1mWHe-Ne 激光器为泵浦光，以 25W 碘钨灯光经单色仪分光后的连续可调单色光为探测光束。为提高测量信噪比，用 PIN 硅二极管代替光电倍增管作探测器。调制频率为 125Hz。

三、实验结果及讨论

1. 光致发光谱

图 1 给出 GaAs/Si 材料的低温变激发强度和变温光致发光谱。在 11 K 低激发密度（2.6 W/cm²）下，出现 6 个谱结构，由高能至低能分别记为 A-F 峰。B 峰（1.487 eV，半宽 13 meV）随激发密度增加而不断增强，激发密度增至 35 W/cm² 时，B 峰已明显成为主峰，其峰值位置基本不随激发密度的增加而移动。变温表明，B 峰对温度变化不敏感，200 K 时仍可见较强的 B 峰。在 11 K 时 A 峰（1.500 eV）仅表现为 B 峰高能端的一个弱肩峰。增加激发密度时，A 峰随着 B 峰一起增强。当温度升高时，A 峰相对于 B 峰呈增强趋势，约 147 K 以上 A 峰强度已超过 B 峰。温度继续升高，由于热展宽 A、B 两峰变得难以分辨开，300 K 时谱图呈现为一个具有高能尾的宽发光峰。由上述实验结果判断，A 和 B 两峰都具有本征发光的特点。在低温下，它们主要以激子或束缚激子的形式出现，约 40 K 以上由于激子热离化而转变为带带发光。出现两个带带发光峰，与应力引起的价带分裂有关。

对 GaAs 外延层的应力情况进行分析可知：当外延层超过某一临界厚度（对于 GaAs/Si 此临界厚度约为几个 GaAs 单层，即几十 Å）

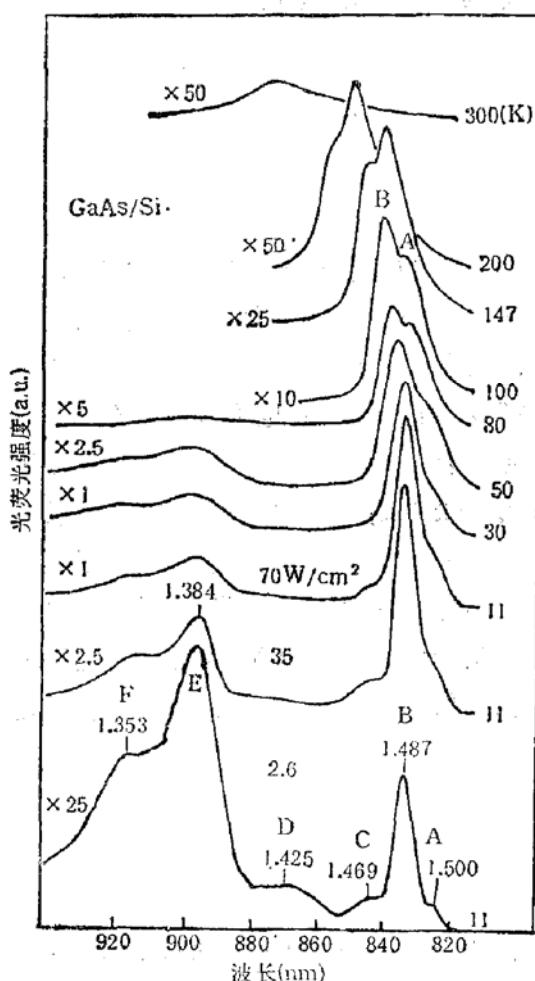


图 1 GaAs/Si 各发光峰随激发强度和温度的变化

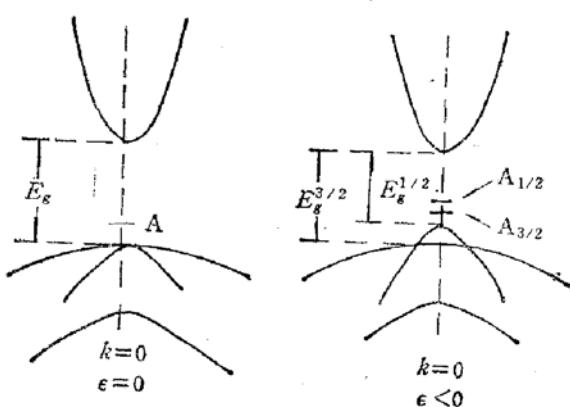


图 2 无应变 ($\epsilon = 0$) 和双轴张应变 ($\epsilon < 0$) 下 GaAs 能带示意图

时, 晶格失配将导致大量失配位错产生, 而将应力释放掉。因此在生长温度(570~600°C)下, $2\mu\text{m}$ 厚的 GaAs 外延层基本处于无应力状态。但是当材料由生长温度降至室温以至低温时, 由于 GaAs 的热膨胀系数大于 Si 的热膨胀系数, GaAs 的晶格常数比 Si 的晶格常数收缩量大, 因而会产生热应力并随温度降低而不断增大。具体来说 GaAs 层内将产生平行于界面的双轴张应力, 这种双轴张应力产生的应变可以分解为流体静压张应变和垂直于界面方向的单轴压缩应变。前者使 GaAs 的能隙减小, 后者则引起 $m_s = \pm \frac{3}{2}$ 和 $m_s = \pm \frac{1}{2}$ 价带在 Γ 点的分裂。图 2 是无应力和有双轴张应力时的 GaAs 能带示意图。 $m_s = \pm \frac{1}{2}$ 价带向导带移动多, 而 $m_s = \pm \frac{3}{2}$ 价带向导带移动少, 受主态 A 也有其移动和分裂。在波矢 $k = 0$ 点, 有应力与无应力时, 导带与价带间距的改变量(一级近似)由下式给出^[4]:

$$E_g^{3/2} - E_g = [-2a(1 - c_{12}/c_{11}) + b(1 + 2c_{12}/c_{11})]\epsilon \quad (1)$$

$$E_g^{1/2} - E_g = [-2a(1 - c_{12}/c_{11}) - b(1 + 2c_{12}/c_{11})]\epsilon \quad (2)$$

于是价带之分裂值为:

$$\Delta E = E_g^{3/2} - E_g^{1/2} = 2b(1 + 2c_{12}/c_{11})\epsilon \quad (3)$$

其中: c_{12} 是材料的弹性硬度, a 为流体静压形变势, b 为四方对称的单轴形变势, ϵ 是界面方向上的应变量(压缩应变为正), 用公式(1)、(2)和(3)也可计算受主态的移动和分裂, 只是应取受主杂质的有关参数和相应数值。

本实验中, A 和 B 两峰具有本征发光的特点。在 11 K 时, 两峰能量均比无应力时的 GaAs 能隙 $E_g(11\text{K}) = 1.519\text{eV}$ 低, 两峰能量间距为 13 meV, 将此分裂值以及 $b = -1.71\text{eV}$, $c_{12} = 5.48 \times 10^{11}\text{dyn/cm}^2$, $c_{11} = 12.11 \times 10^{11}\text{dyn/cm}^2$ ^[5] 代入公式(3), 求出应变 $\epsilon(11\text{K}) = -2.0 \times 10^{-3}$ (ϵ 取负值对应张应变), 将此应变值和 $a = -9.8\text{eV}$ 以及有关参数代入公式(1)和(2)计算出 $E_g^{3/2}(11\text{K}) = 1.504\text{eV}$, $E_g^{1/2}(11\text{K}) = 1.491\text{eV}$, 减去激子束缚能约 3 meV, 则导带电子分别与 $m_s = \pm \frac{3}{2}$ 和 $m_s = \pm \frac{1}{2}$ 价带空穴构成的激子的发光能量为 $X(e - h_{3/2}) = 1.501\text{eV}$ 和 $X(e - h_{1/2}) = 1.488\text{eV}$ 。这与实验结果 1.500 eV(A 峰)和 1.487 eV(B 峰)符合得相当好。

为了证实上述应变是由热应力引起的, 我们对 11 K 时的热应变进行估算。取生长温度约为 585°C, 晶格常数为^[6]: $a_{\text{Si}}(585^\circ\text{C}) = 5.442\text{\AA}$, $a_{\text{GaAs}}(300\text{K}) = 5.653\text{\AA}$, 由室温至 585°C GaAs 的线热膨胀系数平均值约为^[6] $\alpha = 6.5 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$, 则生长温度时 GaAs 的晶格常数约为:

$$a_{\text{GaAs}}(585^\circ\text{C}) = a_{\text{GaAs}}(300\text{K})[1 + \alpha \cdot \Delta T] \quad (4)$$

其中 ΔT 为生长温度与室温之差。将有关数据代入(4)式, 求出 $a_{\text{GaAs}}(585^\circ\text{C}) = 5.674\text{\AA}$, 此时失配率 $[a_{\text{GaAs}}(585^\circ\text{C}) - a_{\text{Si}}(585^\circ\text{C})]/a_{\text{Si}}(585^\circ\text{C}) = 4.26 \times 10^{-2}$, 虽然有此晶格失配率, 但由于失配位错的调节, 外延层基本处于无应力状态。我们假设: 当温度降低时, 若材料能保持在生长温度时的失配率, 则材料仍处于无应力状态。事实上, 由于 GaAs 与 Si 的热膨胀系数不同, 随着温度降低, 失配率必然发生变化, 失配率与生长温度下的失配

率之偏差越大，则应力越大。在 11K 时 $a_{\text{Si}}(11\text{K}) = 5.4296 \text{ \AA}$, $a_{\text{GaAs}}(11\text{K}) \approx 5.647 \text{ \AA}^{[5]}$ 。若要无应力，则须 GaAs 的晶格常数 $a'_{\text{GaAs}}(11\text{K}) = a_{\text{Si}}(11\text{K})[1 + 4.26 \times 10^{-2}] = 5.660 \text{ \AA}$ ，于是 11K 时热应变值（这个热应变值是与此时样品中实际存在的应力相关联的应变值）为：

$$\epsilon_T(11\text{K}) = [a_{\text{GaAs}}(11\text{K}) - a'_{\text{GaAs}}(11\text{K})]/a'_{\text{GaAs}}(11\text{K}) = -2.3 \times 10^{-3}$$

这个数值与前面用 A 和 B 峰能量差求得的应变值 $\epsilon = -2.0 \times 10^{-3}$ 十分接近，说明热应力的模型符合实际情况。

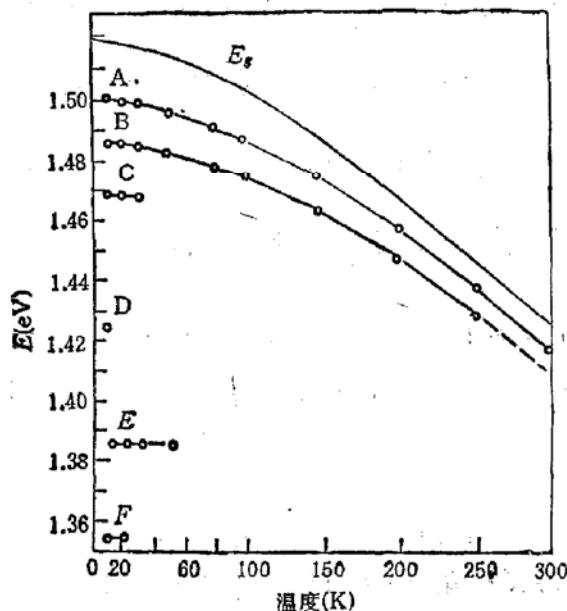


图 3 GaAs/Si 发光峰能量及 GaAs 带隙 E_g 随温度的变化（虚线表示沿变化趋势外推）

图 3 给出了无应力时 GaAs 能隙 E_g 和 A-F 峰的峰值能量随温度的变化关系。当温度由 11K 逐渐升到室温时，热应力不断减小，反映在光谱上则观测到 A 和 B 两峰的能量差由 13meV 逐渐减小到 8meV，取室温下 $c_{12} = 5.32 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$, $c_{11} = 11.81 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$, $b = -1.71 \text{ eV}^{[5]}$ ，由公式 (3) 求出应变 $\epsilon(300\text{K}) = -1.2 \times 10^{-3}$ ，室温下 $a_{\text{GaAs}}(300\text{K}) = 5.6533 \text{ \AA}$, $a_{\text{Si}}(300\text{K}) = 5.431 \text{ \AA}$ ，估算出热应变 $\epsilon_T(300\text{K}) = -1.6 \times 10^{-3}$ ， ϵ 与 ϵ_T 基本相符。室温时 A 峰能量比 E_g 低约 7meV。

图 1 中的 C、D、E 和 F 峰均为非本征发光。11K 时 C 峰 (1.469eV) 是 B 峰低能端的一个肩峰。当激发密度增加时，C 峰相对于

B 峰有饱和趋势。50K 时 C 峰消失。根据 C 峰的上述特征，认为它是导带电子至 GaAs 层中残留的中性碳受主的复合发光。取碳受主的电离能为 27 meV，流体静压形变势 $a' = -9.4 \text{ eV}$ ，单轴形变势 $b' = -0.92 \text{ eV}^{[5]}$ ，应变 $\epsilon(11\text{K}) = -2.0 \times 10^{-3}$ ，由公式 (1) 和 (2) 求出导带至 $m_1 = \pm \frac{3}{2}$ 和 $m_2 = \pm \frac{1}{2}$ 碳受主态的复合能量分别为： $(\epsilon - A_{3/2}) = 1.475 \text{ eV}$ 和 $(\epsilon - A_{1/2}) = 1.468 \text{ eV}$ ，与 C 峰能量 1.469eV 相比，可知 C 峰是 $(\epsilon - A_{1/2})$ 复合发光。而 $(\epsilon - A_{3/2})$ 发光与 B 峰的低能尾相重叠未能分辨出。11K 时 D 峰是一个很弱的发光带，能量范围是 1.409~1.442eV。增加激发强度，D 峰相对于其它各峰很快消失了。一些研究者在 4.2K GaAs/Si 光致发光谱中观测到位于 1.418eV^[1]、1.44 eV^[2] 和 1.411eV^[3] 的非本征发光峰，这些峰正是在 D 发光带内。对于这些峰的起源，各家解释不同。我们认为 D 发光带可能与缺陷有关。11K 时在 1.384eV (E 峰) 和 1.353eV (F 峰) 首次观测到较强的发光峰，两峰半宽分别为 25meV 和 41meV。增加激发密度，E 和 F 峰相对于本征发光 B 峰有明显的饱和。11K 至 60K，E 和 F 峰的峰值能量基本不跟随 GaAs 能隙 E_g 减小（见图 3），它们约在 80K 消失。根据 E 和 F 峰的特征及其能量位置，认为它们可能是导带电子至电离能较大的受主态的复合发光。取 Mn 杂质的形变势 $a' = -9.15 \text{ eV}$, $b' = -0.35 \text{ eV}$ ，电离能 113meV^[5]，计算出导带至 $m_1 = \pm \frac{3}{2}$ 和 $m_2 = \pm \frac{1}{2}$

$\pm \frac{1}{2}$ Mn 受主态的发光分别为 1.388 eV 和 1.385 eV, 后者与 E 峰能量 1.384 eV 十分相符。

温度升高而 E 峰能量基本不变, 这可能与 $m_j = \pm \frac{3}{2}$ Mn 受主态发光的增强有关。类似的计算表明 F 峰对应于电离能约为 150 meV 的 Cu 受主态发光。从积分光强看, Mn 和 Cu 杂质的浓度是碳杂质的若干倍, 而通常分子束外延 GaAs 中主要残留的杂质是碳。我们推测在高温下外延 Si 的过程可能引入了较多的 Mn 和 Cu 杂质。此外 E 和 F 峰也有可能是由某种缺陷中心引起的, 对此正进一步研究中。

2. 室温光调制反射光谱

图 4 给出了室温下 GaAs/Si 和 GaAs/GaAs 材料的光反射谱, 将两者比较可以看到: GaAs/Si 谱结构相对于 GaAs/GaAs 谱结构明显向低能方向移动并展宽, 这与 GaAs/Si 中存在应力有关。用 Aspnes 电调制谱线型公式^[6], 对实验曲线进行拟合:

$$\Delta R/R = \operatorname{Re} \left(\sum_{j=1}^p c_j e^{i\theta_j} (E - E_{t,j} + i\Gamma_j)^{-m_j} \right) \quad (5)$$

其中 p 是拟合区域中的谱结构数; c_j , θ_j , $E_{t,j}$ 和 Γ_j 分别为第 j 个谱结构的幅度, 相位, 能量和展宽; m_j 代表临界点类型, 对于 3 维类型取 $m_j = 2.5$ ^[6] 拟合结果如下: 在 GaAs/GaAs 谱中主结构对应于带带跃迁, 其能量 $E_t = 1.420$ eV, 展宽 9 meV; GaAs/Si 谱中存在 3 个特征峰, 主峰位于 1.412 eV, 展宽 14 meV, 此峰比 E_t 能量低 8 meV, 与光致发光谱中的 A 峰相对应。由于热应力在室温下比低温下减小, 价带分裂减小, 而谱线热展宽, 所以未能在反射谱中观测到价带分裂

特征。另外两个低能结构分别位于 1.368 eV (展宽 16 meV) 和 1.311 eV (展宽 37 meV), 考虑到 GaAs 能隙随温度的变化以及热应力的影响, 计算出这两个谱结构在 11 K 时分别位于 1.457 eV 和 1.400 eV, 与 11 K 光致发光谱比较可知, 前者可能对应于 C 峰(碳峰), 后者可能与 E 和 F 峰有关。上述结果说明: 室温光反射谱对于检测室温下 GaAs/Si 材料的质量, 应力及杂质和缺陷等是方便而有力的方法。

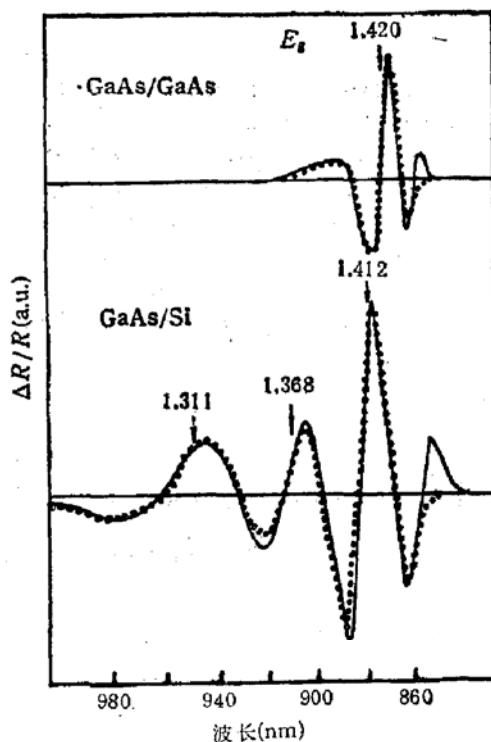


图 4 室温光调制反射光谱
—实验 ······ 计算

四、结 论

1. 在 GaAs/Si 光致发光谱中观测到导带至 $m_j = \pm \frac{3}{2}$ 和 $m_j = \pm \frac{1}{2}$ 价带的双

本征发光A峰和B峰。能隙的减小和价带分裂归因于在GaAs外延层中存在着平行于界面的双轴张应力,此种应力是由GaAs的热膨胀系数大于Si的热膨胀系数引起的。还观测到4个非本征发光峰:C峰是导带至 $m_s = \pm \frac{1}{2}$ 碳受主态的复合发光;D发光带可能与缺陷有关;E峰和F峰可能分别为导带至Mn和Cu受主态的发光。

2. 室温GaAs/Si光反射谱中观测到带带跃迁因应力的影响而向低能移动以及与杂质有关的两个谱结构,其结果与光致发光谱结果相一致。

本工作得到本所徐仲英和江德生等同志的大力支持;比利时微电子中心提供工作研究条件,在此一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] W. T. Masselink, T. Henderson, J. Klem, R. Fischer, P. Pearah, H. Morkoc, M. Hafich, P. D. Wang and G. Y. Robinson, *Appl. Phys. Lett.*, **45**, 1309(1984).
- [2] S. Zemon, S. K. Shastry, P. Norris, C. Jagannath and G. Lambert, *Solid State Commun.*, **58**, 457(1986).
- [3] W. Stoltz, F. F. G. Guimaraes and K. Ploog, *J. Appl. Phys.*, **63**, 492(1988).
- [4] A. Gavini and M. Cardona, *Phys. Rev.*, **B1**, 672(1970).
- [5] O. Madelung, M. Schulz and H. Weiss, Eds., *Landolt-Börnstein Bd. 17a, Semiconductors* (Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1982).
- [6] D. E. Aspnes, in *Handbook on Semiconductors*, edited by T. S. Moss (North-Holland, New York, 1980), V.2, 109.

Photoluminescence and Photoreflectance of GaAs on (100) Si Grown by Molecular Beam Epitaxy

Teng Da, Zhuang Weihua, Liang Jiben and Li Yuzhang

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

Abstract

The photoluminescence of GaAs/Si grown by MBE has been analyzed as a function of temperature and excitation density. Two peaks have been identified as the transitions of the conduction band to $m_s = \pm 3/2$ and $m_s = \pm 1/2$ valence bands, respectively. The valence band splitting is due to the biaxial tensile stress in the GaAs layer at temperatures below the growth temperature. The stress is caused by the difference in thermal expansion coefficients between GaAs and Si. Four extrinsic peaks are identified as the recombinations from the conduction band to carbon, Mn and Cu acceptors and a defect related emission band, respectively. The room temperature photoreflectance spectrum of GaAs/Si shifts to the lower energy compared with that of GaAs/GaAs material. Three structures are identified and in agreement with the results of photoluminescence.

Key words GaAs/Si, Photoluminescence, Photoreflectance