

MBE 高掺杂 n-GaAs:Si 和 p-GaAs:Be 的光致发光谱

胡天斗 许继宗 梁基本 庄蔚华

(中国科学院半导体研究所,北京)

1988年6月20日收到

我们对 MBE 高掺杂的 n-GaAs:Si 和 p-GaAs:Be 进行了光致发光研究,详细比较了高掺杂 n-GaAs 和 p-GaAs 在光谱线型,峰值半宽,峰值位置等方面差异,以及两者发光与温度的关系。由分析得出,对于高掺杂的 n-GaAs,填充在导带内较高能态 ($K \neq 0$) 的电子与价带顶 ($K = 0$) 空穴的非竖直跃迁是主要的发光过程。而对于高掺杂的 p-GaAs,则是以导带底附近 ($K \approx 0$) 的电子和价带顶附近 ($K \approx 0$) 的空穴竖直跃迁为主要发光过程。

主题词: 光致发光,高掺杂,砷化镓,分子束外延

一、引言

在半导体器件的研制中,许多场合需要用到高掺杂技术,如半导体激光器的有源区,双极晶体管的发射区,欧姆接触等。高掺杂对半导体材料能带结构的影响引起了人们的重视,因而对高掺杂 GaAs 的光学和电学性质的研究和了解是十分迫切的课题。

近年来,一些作者^[1-3]研究了高掺杂对 GaAs 基本带边发光的影响。Olego 和 Cardona^[1]用光致发光研究了掺 Zn 的 p-GaAs 单晶和 LPE 生长的掺 Ge 的 p-GaAs 的发光特性, Titkov^[2]等研究了 LPE 生长的高掺 Zn 的 p-GaAs 的光致发光谱。Vil'kotskii^[3]等用光致发光研究了高掺杂 n-GaAs 的电子态的能谱。江德生^[4]等研究了 MBE 生长的高掺 Te 的 n-GaAs 的光致发光谱。对于高掺杂 GaAs 的发光特性,研究最多的是基本带边附近的复合发光,用得最多的方法是光致发光。此外电致发光和阴极射线发光也被采用,李玉璋等用阴极射线发光研究了高掺杂 n-InGaAsP 的发光^[5]。

在分子束外延 (MBE) 技术中,对于 GaAs 材料, Si 是最常用的 n 型掺杂剂,Be 是最为常用的 P 型掺杂剂,故本文是研究高掺 Si 的 n-GaAs 和高掺 Be 的 p-GaAs 的光致发光谱,着重比较了高掺杂 n-GaAs 和 p-GaAs 在发光特性上的差别。从导带和价带态密度的不同来说明 n 和 P 型 GaAs 的光致发光谱随掺杂浓度变化的不同特点和规律性,具体分析了两者的光谱线型、峰值能量,峰值半宽和温度特性。

二、实验

实验样品由国产 MBE 设备制备,在掺 Cr 的半绝缘 GaAs 衬底的 (100) 面上外延

一层掺杂的 GaAs 膜,外延层厚度约为 $2\mu\text{m}$ 。对于 n-GaAs,是以 Si 为掺杂剂,施主浓度为 $10^{17}\text{--}2.2 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 。对于 p-GaAs,是以 Be 为掺杂剂,受主浓度为 $10^{17}\text{--}9 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ 。

光致发光测试以 Spectra Physics 公司的 Ar^+ 激光器为激发光源,利用 5145\AA 线来激发样品,荧光经 SPEX 1403 双光栅单色仪收集并分光,由 RCA 31034 光电倍增管探测,用 9503 锁相放大器放大后由 X-Y 记录仪记录。

研究 $T = 4.2\text{K}$ 的光致发光谱时,把样品直接浸泡在液氦中进行,而研究在 $11\text{--}300\text{K}$ 温度范围的光致发光谱时,采用 Air Product 公司的低温制冷器来进行实验。

三、实验结果和讨论

图 1 给出了在低温下不同掺杂浓度的光致发光谱。图 1(a) 是 n-GaAs 在 $T = 4.2\text{K}$ 时的光致发光谱,图 1(b) 是 p-GaAs 在 $T = 4.2\text{K}$ 时的光致发光谱。仔细比较图 1(a) 和 (b),可以看到高掺杂 n-GaAs 和 p-GaAs 的发光有较大的差别。我们从以下几个方面来讨论这一问题。

(1) 谱线线型

首先看一下 n-GaAs 的光致发光谱图 1(a),在掺杂浓度较低的样品 ($n = 2.2 \times 10^{17}$

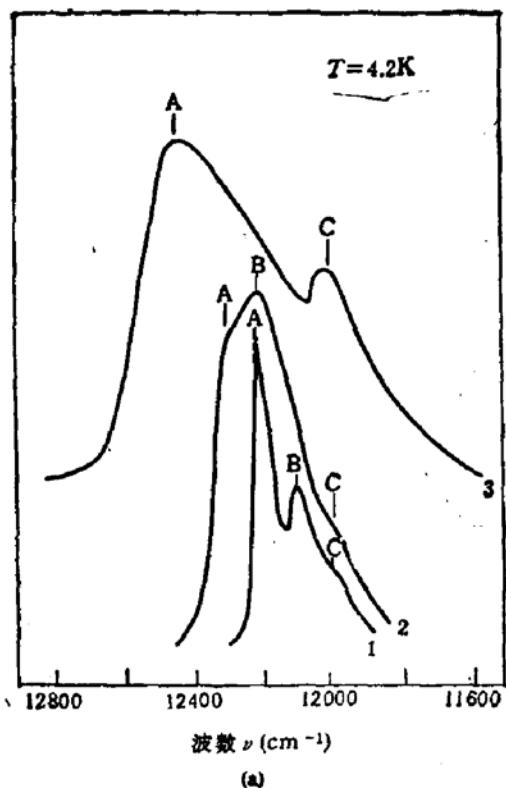


图 1(a) n-GaAs 的光致发光谱

1. $n = 2.2 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$
2. $n = 9.1 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$
3. $n = 2.2 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$

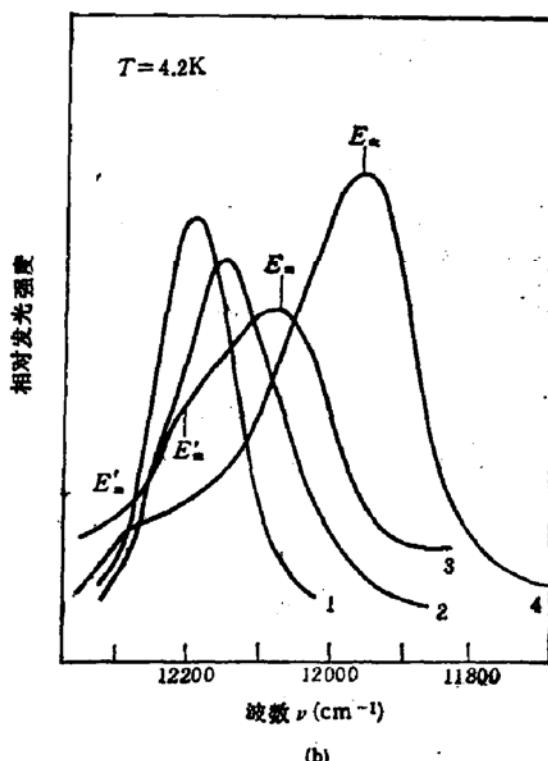


图 1(b) p-GaAs:Be 的光致发光谱

1. $p = 1.7 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$
2. $p = 1.7 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$
3. $p = 1.5 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$
4. $p = 7.9 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$

cm^{-3}) 中出现三个峰。A 峰是导带电子和价带空穴的带-带复合发光 (BB), B 峰是导带电子和受主能级上空穴的复合发光 (BA), 峰值能量为 1.498 eV。因为 Si 在 GaAs 中是双性掺杂剂, Si 代 Ga 位起施主作用, Si 代 As 位起受主作用。在 MBE 生长的 GaAs:Si 材料中, Si 主要起施主作用, 但仍有少量的 Si 占据 As 位起受主作用, 故在掺杂较低的样品中出现 BA 发光。对于掺杂较高的样品 ($n = 2.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), 观察不到 BA 发光。C 峰是来自衬底半绝缘 GaAs 材料的荧光, 峰值能量为 1.482 eV。我们主要分析 GaAs:Si 的带边 BB 发光。从图 1(a) 可以看到, 对于掺杂浓度高的样品, BB 发光 A 峰的线型明显不对称, 高能边下降快, 低能边下降缓慢, 随着掺杂浓度增加, 峰值位置迅速向高能方向移动, 发光峰的宽度也迅速增加。从上述特点分析, 可以认为高掺杂 n-GaAs 的 BB 发光是由填充在导带底以上 ($K \approx 0$) 的自由电子和价带顶 ($K = 0$) 的空穴的复合发光, 是一个非竖直跃迁过程。

竖直的 BB 跃迁 ($\Delta K = 0$) 和非竖直的 BB 跃迁 ($\Delta K \neq 0$) 的线型可分别用以下两式来描述^[3]:

a: 竖直 BB 跃迁 ($\Delta K = 0$)

$$I(E) \propto (E - E_s)^{1/2} \left[1 + \exp\left(\frac{m_h}{m_e + m_h} \times \frac{E - E_s - E_F^e}{KT} - \frac{E_F^e}{KT}\right) \right]^{-1} \\ \times \left\{ 1 - \left[1 + \exp\left(-\frac{m_e}{m_e + m_h} \times \frac{E - E_s - E_F^h}{KT} - \frac{E_F^h}{KT}\right) \right]^{-1} \right\} \quad (1)$$

b: 非竖直 BB 跃迁 ($\Delta K \neq 0$)

$$I(E) \propto \int_0^{E-E_s} E'^{1/2} (E - E_s - E')^{1/2} \left[1 + \exp\left(\frac{E' - E_F^e}{KT}\right) \right]^{-1} \\ \times \left\{ 1 - \left[1 + \exp\left(\frac{-E + E_s + E'}{KT} - \frac{E_F^h}{KT}\right) \right]^{-1} \right\} dE' \quad (2)$$

在(1)和(2)式中, $I(E)$ 为发光强度的能量分布, $E (= h\nu)$ 为发射光子的能量, E_F^e 和 E_F^h 分别为电子和空穴的准费米能级,

m_e 和 m_h 分别为电子和空穴的有效质量。

根据方程(1)和(2), 我们分别计算了 $T = 4.2 \text{ K}$ 和 $T = 100 \text{ K}$ 时, $n = 2.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 样品的发光线型, 计算结果示于图 2, 图中虚线是竖直的 BB 跃迁, 实线是非竖直的 BB 跃迁。在计算中, 没有考虑载流子寿命, 散射, 带尾等因素引起的谱线增宽。

由图(2)可见, 竖直 BB 跃迁与非竖直 BB 跃迁的光谱有很大差别。首先, 从光谱线型看。在低温下, 竖直 BB 跃迁的低能边下降很快, 高能边下降相对较慢。第二, 非竖直 BB 跃迁的发光峰半宽要比竖直 BB 跃迁发光峰的半宽大很多。第三, 竖直 BB

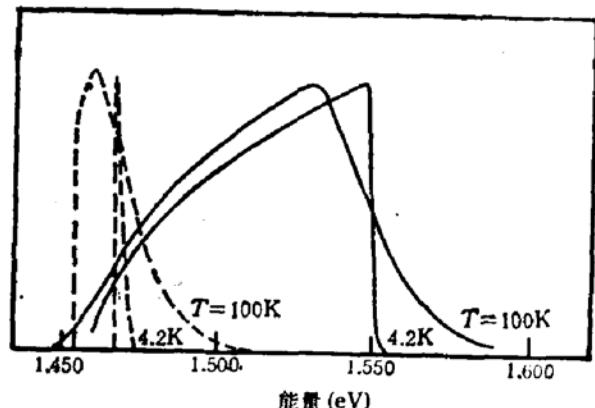


图 2 由(1)和(2)式计算得到的 n-GaAs 在不同温度下的发光线型

——BB, $\Delta K \neq 0$, ----BB, $\Delta K = 0$

跃迁和非竖直 BB 跃迁两者的峰值能量位置有很大差别，非竖直 BB 跃迁的峰值能量要比竖直 BB 跃迁高得多。拿我们的实验结果和理论计算进行比较，可以看到对于高掺杂 n-GaAs，非竖直（BB）跃迁 ($\Delta K \neq 0$) 的计算结果是和实验相符的。

现在我们来看不同掺杂浓度的 p-GaAs:Be 样品的光致发光谱图 1(b)。由图可见，随着掺杂浓度增加，发光峰向低能方向移动，这趋势是与 n-GaAs 相反的。峰值半宽要比相同浓度的 n-GaAs 小，光谱线型与 n-GaAs 有很大差别。当掺杂浓度高于 $1.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 时，可以看到在光谱的高能端隆起一个肩膀 E'_m 。从发光线型和峰值位置分析，可以辨认主峰 E_m 是由导带底电子和价带顶附近空穴的竖直 BB 跃迁发光，而高能肩 E'_m 则是从导带底电子到价带顶以下空穴的非竖直 BB 跃迁 ($\Delta K \neq 0$) 发光。Olego 和 Cardona^[1] 对高掺 Zn 的 p-GaAs 单晶研究时，用竖直 BB 跃迁来计算 E_m 峰，以非竖直 BB 跃迁来计算高能肩 E'_m ，由此计算得到的理论结果和实验符合很好。

由上述分析可以看到，在高掺杂的 n-GaAs 中，是以非竖直的 BB 发光为主，而在高掺杂的 p-GaAs 中，则是以竖直的 BB 发光为主。造成这种差别的主要原因是导带和价带态密度相差很大，下面从两个方面来分析这个问题。

在 GaAs 材料中，价带态密度比导带态密度大得多，空穴有效质量远大于电子有效质量。对于高掺杂的 n-GaAs，自由电子浓度很高，且导带态密度小，故电子可以充填到导带底以上较高的能态，费米能级位置高。在弱的光激发下，产生的空穴很少，由于价带态密度大，光激发的空穴基本上只占据在价带顶附近。这样填充在导带内的电子只能和价带顶的空穴复合。在费米能级附近的电子 ($K \neq 0$) 到价带顶 ($K = 0$) 的跃迁，电子动量是不守恒的。在这种 $\Delta K \neq 0$ 的情况下要保持总动量守恒，可以通过三种途径来实现^[2]：(1) 有声子参与，以声子动量来保持跃迁过程总动量守恒；(2) 杂质离子散射；(3) 自由载流子散射。对于本征材料，杂质和自由载流子浓度很小，发射或吸收声子是使非竖直跃迁中保持动量守恒的唯一途径。而对于高掺杂材料，由于杂质浓度和自由载流子浓度都很高，故后两者的散射是很重要的。这两因素使得电子和空穴 $\Delta K \neq 0$ 的非竖直跃迁的几率仍很大。在低温下，对于高掺杂材料，可以认为主要是靠电离杂质和自由载流子的散射来满足非竖直跃迁过程的动量守恒。这就是我们观察到高掺杂 n-GaAs 中的发光线型符合非竖直跃迁方程(2)的原因。对于高掺杂 p-GaAs，由于价带态密度大，故空穴在价带顶以下填充不大，由光激发产生的少量自由电子，主要填充在导带底附近，故从导带底附近到价带的竖直跃迁发光是主要的发光峰。

另一方面，由于杂质是随机分布的，故在掺杂浓度很高时，杂质分布的涨落很大，使杂质势也有较大的涨落，从而引起能带的畸变。对于高掺杂的 n-GaAs，电子在导带内填充到费米能级附近，费米能级处于导带底上较高的位置 E_F 。 E_F 在整个晶体中是一致的，因而杂质势扰动对导带费米能级位置附近电子的影响可以忽略。空穴的能量则由杂质势的局域扰动所决定，带边扰动相当于形成势阱。由于空穴有效质量大，故它局域化程度高，由测不准原理可知它动量弥散大，因而 $\Delta K \neq 0$ 的跃迁能够满足。对于高掺杂的 p-GaAs，能带边也由于杂质势涨落而引起畸变。但由于电子有效质量小，局域化程度弱，动量弥散小，动量守恒定则对发光仍有很大的作用，因而满足 $\Delta K = 0$ 的竖直跃迁起主要作用。

(2) 峰值能量和掺杂浓度的关系

由图 1 可以看到, 对于 n-GaAs, 随着掺杂浓度增加, 荧光峰迅速向高能方向移动。而对于 p-GaAs, 则随着掺杂浓度增加, 荧光峰向低能方向移动。图 3 给出了 n-GaAs:Si 和 p-GaAs:Be 的荧光峰值能量和载流子浓度的关系。

众所周知, 在一定的温度下, BB 发光的峰值位置受两个因素的影响: 一是由于高掺杂引起的带隙收缩, 使发光峰值向低能方向移动; 二是自由载流子在带内的填充, 自由载流子浓度越大, 在能带内填充越高。即 Moss-Burstein 效应, 它使 BB 发光的峰值向高能方向移动。可见, 上述两个因素对 BB 发光峰移动的影响是相反的。

在 n-GaAs 中, 由于导带态密度小, 故随着掺杂浓度增加, 自由电子在导带内填充很快, Moss-Burstein 效应很显著, 远远超过由于高掺杂而引起的带隙收缩。所以在高掺杂的 n-GaAs 中, 随着掺杂浓度增加, 电子在导带的填充增加, 荧光峰值迅速向高能方向移动。峰值能量反映了自由电子在导带的填充, 高掺杂 n-GaAs 的荧光峰值能量可以写为:

$$E_n^* = E_g + E_F^* - \Delta E_g \quad (3)$$

式(3)中 E_n^* 为高掺杂 n-GaAs 的峰值能量, E_g 为纯 GaAs 的禁带宽度, E_F^* 为电子的准费米能级, ΔE_g 为由于高掺杂而引起的带隙收缩。在高掺杂 n-GaAs 中, $E_F^* > \Delta E_g$, 随着掺杂浓度增加, E_F^* 的增加大于 ΔE_g , 所以发光峰值向高能方向移动。这就解释了图 1(a) 中高掺杂 n-GaAs 的光致发光谱的峰值随掺杂浓度增加而向高能方向移动的结果。

对于 p-GaAs, 由前面分析可知, 它的发光是以竖直 BB 跃迁为主, 所以对于它的主要发光峰 E_m , Moss-Burstein 移动可以忽略, 而高掺杂引起的带隙收缩起主要作用, 掺杂浓度增加, 带隙收缩增大, 在图 1(b) 中 E_m 随掺杂浓度增加而向低能方向的移动就是这个原因。对于高掺杂 p-GaAs 的高能肩 E'_m , 它是一个非竖直的 BB 跃迁, 它的峰值能量 E'_m 可由下式表示:

$$E'_m = E_g + E_F^* - \Delta E_g \quad (4)$$

式中 E_F^* 为空穴的准费米能级。 E'_m 的位置由 E_F^* 和 ΔE_g 这两个因素决定, ΔE_g 的变化可以从 E_m 的峰值变化中得到。从图 1(b) 可以看到, 随着掺杂浓度增加, E'_m 向高能方向移动, 也即 $E_F^* > \Delta E_g$ 。从定量看, 由于价带态密度要比导带态密度大得多, 所以在相同的载流子浓度下, p-GaAs 的 Moss-Burstein 效应要比 n-GaAs 小得多。

(3) 峰值半宽和掺杂浓度的关系

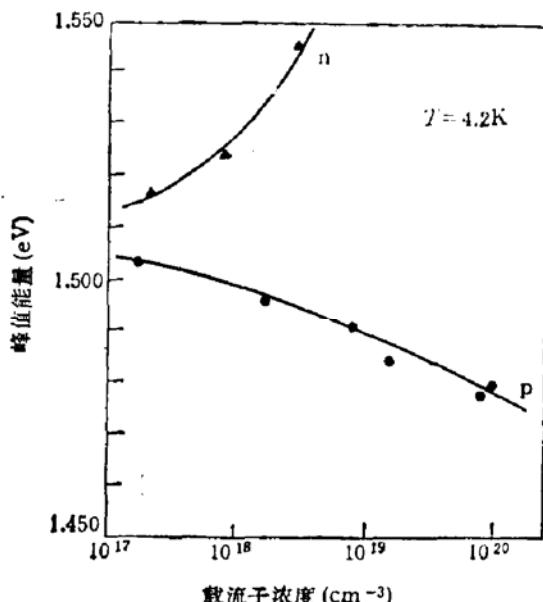


图 3 4.2K 下 n-GaAs 和 p-GaAs 的光致发光的峰值能量和载流子浓度的关系

由图 1 可以看到, 随着掺杂浓度增加, n-GaAs 和 p-GaAs 的峰值半宽均增大, n-GaAs 的光谱增宽要比 p-GaAs 快。图 4 在双对数坐标上给出 n-GaAs 和 p-GaAs 的峰值半宽和载流子浓度的关系, 两者呈直线关系, n-GaAs 的斜率要比 p-GaAs 大。

由图 4 可得, 对于 n-GaAs, 峰值半宽近似地和掺杂浓度的 $2/3$ 次方成正比。我们知道, 费米能级 E_F , 也是和掺杂浓度的 $2/3$ 次方成正比, 可见, 峰值半宽 $\Delta\omega$ 与费米能级 E_F 成正比。

$$\Delta\omega \propto n^{2/3}$$

或

$$\Delta\omega \propto E_F^2 \quad (5)$$

图 4 4.2K 下 n-GaAs 和 p-GaAs 的光致发光谱的峰值半宽和载流子浓度的关系

在高掺杂的 n-GaAs 中, 参与发光的电子分布在导带底到费米能级附近, 空穴分布在价带顶。由于导带态密度小, 自由电子填充很快, 由此引起的光谱增宽比其它因素(如杂质散射、载流子寿命, 带尾等)所引起的光谱增宽要大。所以, 光谱宽度主要是由自由电子在导带的填充所决定, 峰值半宽近似与费米能级成正比。

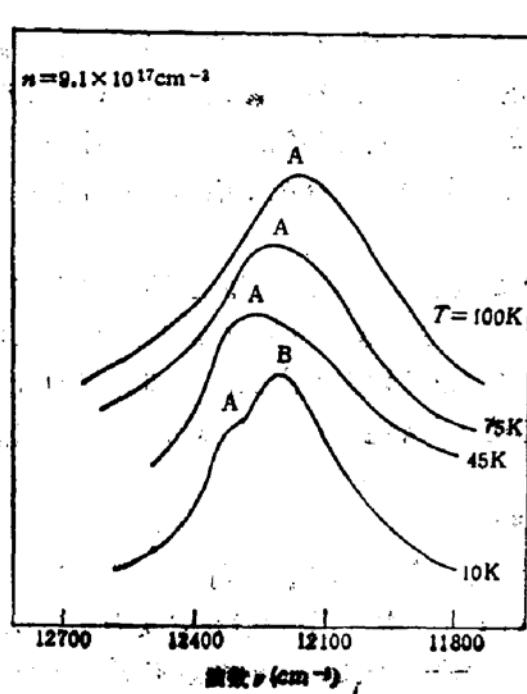


图 5(a) n-GaAs 在不同温度下的光致发光谱

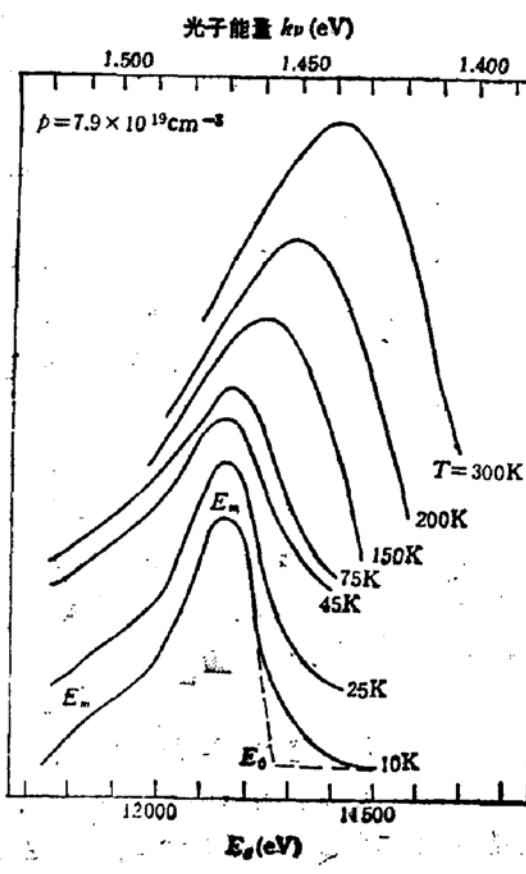


图 5(b) p-GaAs 在不同温度下的光致发光谱

对于 p-GaAs, 由图 4 可得, 峰值半宽约和掺杂浓度的 $1/4$ 次方成正比

$$\Delta\omega \propto p^{1/4} \quad (6)$$

在高掺杂的 p-GaAs 中, 是以竖直 BB 跃迁为主, 其峰值半宽的增加主要不是由价带空穴的填充所决定, 而是与杂质散射, 载流子寿命, 带尾等因素有关。

(4) 温度对发光的影响

以上我们已仔细分析了谱线的线型, 用描述 $\Delta K = 0$ 的竖直 BB 跃迁线型的(1)式和 $\Delta K \neq 0$ 的非竖直 BB 跃迁的(2)式来分别分析高掺杂 P 型和 n 型 GaAs 的光致发光谱。现在从(1)、(2)两式来考虑发光光谱的温度依赖关系。比较图 3 中在 100K 和 4.2K 温度下的计算结果, 可知随着温度升高, 荧光光谱的半宽增加, 同时高能边的下降变得缓慢。我们的实验结果是符合这一趋势的。图 5(a)给出了 10—100K 不同温度下高掺杂 n-GaAs ($n = 1.9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) 样品的光致发光谱, 图 5(b)给出了 10—300K 不同温度下高掺杂 p-GaAs ($p = 7.9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) 样品的光致发光谱。从图中可见, 随着温度升高, 发光峰半宽增加, 且高能边的下降变得缓慢, 在较高的温度下, 光谱接近于高斯分布。

从图 5 还可以看出, 随着温度升高, 发光峰向低能移动, 这是由于随着温度升高禁带宽度降低而引起的, 可由 Vashni^[9] 方程来描述, 在高掺杂情况下, 还要考虑掺杂引起的带隙收缩 ΔE_g 。这样, 禁带宽度 E_g 和温度的关系可以写成:

$$E_g = E_{g0} - \Delta E_g - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (7)$$

其中 $\alpha = 5.8 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$, $\beta = 300 \text{ K}$, E_{g0} 是纯材料在 $T = 0 \text{ K}$ 的带隙, 对于 GaAs, $E_{g0} = 1.521 \text{ eV}$ 。

为了通过荧光谱求高掺杂 GaAs 的带隙, 我们取发光峰低能边的斜线和峰值强度为零的线的交点记为 E_0 , 见图 5(b)。Olego 和 Cardona^[10] 证实了 E_0 的值与带隙 E_g 非常接近, 可用它来作为实验测得带隙。图 6 给出了 n-GaAs ($n = 9.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) 和 p-GaAs ($p = 7.9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) 的带隙和温度的依赖关系, 图中实线由(7)式计算所得, 实验点是 E_0 值。由图 6 可知, n-GaAs 和 p-GaAs 的带隙和温度的依赖关系是相似的。

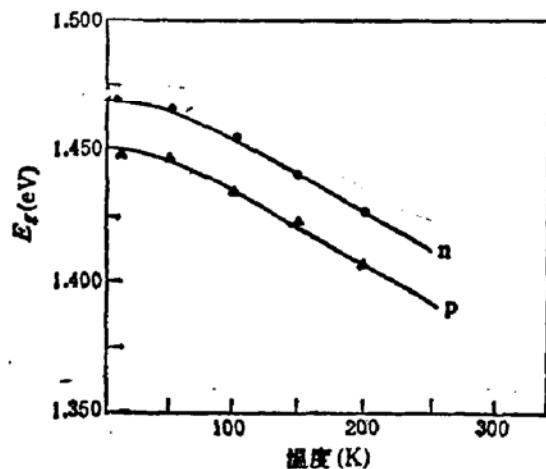


图 6 n-GaAs ($n = 9.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) 和 p-GaAs ($p = 7.9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) 样品的带隙和温度的关系, 实线由方程(7)计算得的, 实验点是 E_0 值

四、结 论

从高掺杂 n-GaAs 和 p-GaAs 的光致发光分析, 我们可以得到, 对于高掺杂的 n-GaAs, 荧光是以非竖直 BB 跃迁为主, 对于高掺杂的 p-GaAs, 荧光是以竖直 BB 跃迁为

主。引起这种差别的主要原因是导带和价带态密度的很大差别。由于高掺杂 n-GaAs 和 p-GaAs 这种不同机制的 BB 跃迁,使得两者的光致发光谱在谱线线型、峰值能量和峰值半宽与掺杂浓度的关系上有明显的区别。在高掺杂的 n-GaAs 中,对光谱特性的主要影响是 Moss-Burstein 效应,自由电子在导带的填充对峰值能量的移动和峰值半宽的变化起着主要作用。而对于高掺杂的 p-GaAs,对于峰值位置的主要影响是由于高掺杂引起的带隙收缩。

从高掺杂 n-GaAs 和 p-GaAs 的荧光和温度的关系看,它们的禁带宽度跟温度的依赖关系是相同的。

对郭长志、江德生、葛惟锟等的有益讨论和帮助,徐仲英、吴灵犀等在实验上给予的帮助,以及分子束外延组的支持表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Olego and Cardona, *Phys. Rev.*, **B22**, 886(1980).
- [2] A. N. Tikhov, E. L. Chalkina, E. M. Komova, and N. G. Ermakova, *Sov. Phys. Semicond.*, **15**, 198(1981).
- [3] V. A. Vil'kotskii, D. S. Dommanevskii, S. V. Zhokhovets, and M. V. Prokopenya, *Sov. Phys. Semicond.*, **18**, 1368(1984).
- [4] A. P. Levanyuk and V. V. Osipov, *Sov. Phys. Usp.*, **24**, 187(1981).
- [5] Jiang Desheng, Y. Makita, K. Ploog, and H. J. Queisser, *J. Appl. Phys.*, **53**, 999(1982).
- [6] Y. Z. Li et al., *Chinese Jour. of Luminescence*, **7**, 344(1986).
- [7] J. I. Pankove and P. Aiglair, *Phys. Rev.*, **126**, 956(1962).
- [8] E. Burstein, *Phys. Rev.*, **89**, 632(1954); T. S. Moss, *Proc. Phys. Soc. London*, **B67**, 755(1954).
- [9] Y. P. Varshni, *Physica*, **34**, 149(1967).

Photoluminescence of Heavily Doped GaAs:Si and GaAs:Be Grown by MBE

Hu Tiandou, Xu Jizong, Liang Jiben and Zhuang Weihu

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing)

Abstract

PL of heavily doped n-GaAs: Si and p-GaAs: Be are measured. The spectra line shape, peak energy position and fall width at half maximum (FWHM) of heavily doped n-and p-type GaAs are compared in detail. For heavily doped n-GaAs, it is the main radiative recombination mechanism that the electrons in the conduction band filled at the higher energy states recombine with holes located at the top of the valence band ($\Delta k \neq 0$), which is a non-vertical transition. For heavily p-GaAs, it is the main radiative recombination mechanism that electrons near the bottom of the conduction band recombine with the holes near the top of valence band, which is a vertical transition ($\Delta k = 0$).

KEY WORDS: Photoluminescence, GaAs, Heavy doping, MBE