第 18 卷第 9 期　　半 导 体 学 报　　Vol. 18, No. 9
1997 年 9 月　　CHINESE JOURNAL OF SEMICONDUCTORS　　Sep., 1997

低温分子束外延 GaAs 薄膜的带边二次电光效应和光折变效应

周凯明　李　江　李乙钢　郭　儒　张光寅　潘士宏

（南开大学物理系　天津　300071）

李瑞钢　朱战平　梁基本

（中国科学院半导体研究所　北京　100083）

摘要　本文研究了低温生长分子束外延 GaAs 薄膜的光电子性质. 我们测量了它的 *I-V* 特性；用电调制透射谱测量了电吸收和电折变，并由此分析了它的带边共振吸收平方电光效应；用二波混合的方法测量了它的光折变性质. 对两种方法得到的电吸收和电折变作了分析比较.

PACC：4240，4265

1　引言

低温分子束外延生长的 GaAs(LT MBE GaAs)薄膜具有极高的电阻率、极短的载流子寿命、很低的光致发光等许多特殊的性质. 在集成电路中被用作隔离层去除寄生的旁栅和背栅效应[1]，近来还有人研究它的光折变效应，探讨它在光学实时信息处理中的应用[2,3]. LT MBE GaAs 是在衬底温度约 200℃下生长的，远低于通常分子束外延生长 GaAs 时用的衬底温度 600℃，研究表明[4,5]，LT MBE GaAs 中含有约 1%过剩的 As，在随后的退火过程中，过剩的 As 沉淀形成六方相微晶颗粒，颗粒直径随退火温度和时间而变，通常在 5～10nm 左右. As 粒密度约 $10^{17}cm^{-3}$[4]. As 粒具有金属性质，在 As 粒与 GaAs 的界面存在高密度的界面态，俘获自由载流子，在 As 粒周围形成球形耗尽区. 当 As 粒密度足够高时，球形耗尽区相互重叠，耗尽 LT MBE GaAs 膜中的全部载流子，费米能级被钉扎在能隙中. 这是目前被普遍接受的 LT MBE GaAs 半绝缘性质的肖特基势垒模型[5].

本文测量了 LT MBE GaAs 薄膜在电场平行于膜平面情况下的电调制透射谱，求出了吸收系数和折射率与电场强度的关系，研究了带边共振吸收平方电光效应，并且用二波混合的方法研究了它的光折变效应.

2　样品制备与 *I-V* 特性

LT MBE GaAs 是在中国科学院半导体研究所生长的. 首先在半绝缘 GaAs 衬底上生

* 国家自然科学基金资助项目
周凯明　男，1972 年生，原南开大学物理系硕士研究生，现为中国科学院半导体所博士研究生
1996 年 7 月 12 日收到初稿，1996 年 12 月 1 日收到修改稿

长 GaAs 缓冲层，然后生长一层用于化学剥离的 200nm AlAs，最后在 250℃生长 1.5μm 的 LT MBE GaAs 薄膜. 生长好的样品再经过 600℃退火半小时. 我们采用所谓 lift-off 技术[6]，用氢氟酸把 AlAs 腐蚀掉，从衬底上剥离下约 $3\times3\text{mm}^2$ 的 LT MBE GaAs 薄膜，并利用范德瓦尔斯力把薄膜粘贴在玻璃片上[7]. 为了施加平行于薄膜表面的电场，在薄膜上蒸镀间距为 1mm 的一对铝电极.

对制备好的样品我们进行了 I-V 特性测量，在暗箱中其 I-V 特性随时间有一个弛豫过程，在电压加上的瞬间，电流达到一个初始值 $I(0)$，然后有一个近似指数式的变化，逐渐达到平衡值，测量的电压分别为 10V、100V、250V 和 1000V. $I(0)$和 V 有较好的线性关系，由此求出样品在 300K 的暗电阻为 $2\times10^{11}\Omega$，接近于 GaAs 本征电阻率计算得到的数值，这个数值比文献[2]报道的类似的样品高一个数量级以上.

图 1 是在暗箱中测量的样品电流随时间的变化 $I(t)$-t；两条曲线分别对应于外加电压 500V 和 1000V. 电流达到稳定的时间约为 3 分钟. 如果假定电流随时间的增加是由于样品的温升而引起的.

样品初始温度 T_1 时的电阻和平衡温度 T_2 的电阻之比近似为：

$$\frac{R(T_1)}{R(T_2)}=\frac{I(\infty)}{I(0)}=\exp\left[\frac{E_g(T_2-T_1)}{2K_BT_2T_1}\right]\approx\exp\left[\frac{E_g\Delta T}{2K_BT_1^2}\right]$$

式中　E_g 是 GaAs 的能隙；K_B 是波尔兹曼常数. 由此得到：

$$\Delta T=T_1\frac{2K_BT_1}{E_g}\ln\frac{I(\infty)}{I(0)}\tag{1}$$

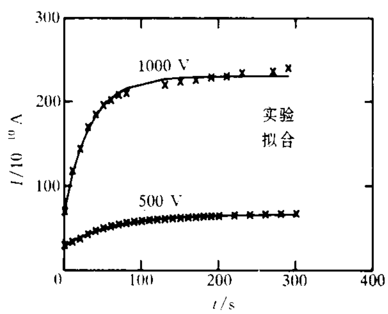

图 1　LT MBE GaAs 薄膜样品在外加电压为 500V 和 1000V 情况下电流随时间的变化

$T_1=300\text{K}$，$E_g=1.42\text{eV}$，$\Delta T=10.6\ln[I(\infty)/I(0)]$. 对 500V 和 1000V 的情形，由(1)式估计的温升分别为 7.3℃和 11.6℃. 这很可能是一个过高估计的温升，因为在 1000V 时样品上的最大功率只有约 10μW，似乎不应引起如此大的温升，这样大的温升也会引起能隙明显的变化(见下文). 100V 和 250V 时 $I(t)$的变化较小，但 10V 时 $I(t)$随时间增加而减小，约有 15%的变化. 由此看来，电流随时间的变化除了温升这一因素外，也许和样品中的电场重新分布有关. 在测量的电压范围内，在室内光照条件下，样品的光电流只有暗电流的 10%～15%. 上述的 I-V 特性与文献[2]有较大的差别，这很可能是 LT GaAs 膜的生长和后退火条件不同造成 As 粒的大小和密度分布不同的结果.

3　带边共振吸收平方电光效应

通常的电光材料，如 $LiNbO_3$，主要利用其透光波段的线性电光效应. 半导体的线性电光效应很弱，但对于半导体微结构薄膜可利用其带边共振吸收平方电光效应. LT MBE GaAs 薄膜的平方电光效应其实就是 Franz-Keldysh 效应. 这是带边共振吸收的光子形成电子-空穴对，在电场的作用下，引起吸收系数和折射率的改变. 根据量子力学的计算，介电函数由于电场 F 引起的变化可以用电光函数 $\Delta\varepsilon(E,F)=\varepsilon(E,F)-\varepsilon(E,0)$可以用电光函数 $F(\eta)$和 $G(\eta)$来描述[8]：

$$\Delta\varepsilon(E,F)=A\frac{(\hbar\theta)^{1/2}}{E^2}[G(\eta)+iF(\eta)]\tag{2}$$

式中 A 是一个与跃迁几率有关的常数.

$$(\hbar\theta)^3 = e^2F^2\hbar^2/2\mu \tag{3}$$

$$\eta = (E_g - E - i\Gamma)/\hbar\theta \tag{4}$$

其中 E_g 是能隙宽度;μ 是电子-空穴折合质量,Γ 是与温度和材料质量有关的加宽因子.电光函数 $F(\eta)$ 和 $G(\eta)$ 的具体形式可以从有关文献中查到[8].由(1)~(3)式可知 $\Delta\varepsilon(E,F)$ 是 F^2 的一个复杂函数,它只与电场 F 的数值有关,而和电场的方向无关.这就是广义的带边共振吸收平方电光效应.

按照Aspnes的理论[8],当电场强度较低,满足条件

$$(\hbar\theta)^3/\Gamma^3 = e^2F^2\hbar^2/2\mu\Gamma^3 < 4/3 \tag{5}$$

时,公式(1)可以简化为著名的三次导数线形:

$$\Delta\varepsilon(E,F) = \frac{(\hbar\theta)^3}{12E^2} \times \frac{\partial^3}{\partial E^3}[E^2\varepsilon(E)] \tag{6}$$

(6)式表示,当满足低场条件(5)时,介电函数的变化与 F^2 成正比.即有简单的平方电光效应.实验上电光效应一般是指由电场引起的吸收系数和折射率的变化,即所谓电吸收和电折变.它们与公式(2)和(6)表示的介电函数随电场的变化的实部和虚部有简单的线性关系.我们用电调制透射谱来测量电吸收.用一个碘钨灯和0.5米单色仪作为光源,在样品上加一个单向电脉冲,用Si光探测器和锁相放大器测量穿过样品的透射光强随电脉冲的变化.对于薄膜样品在测量波段的干涉效应不显著,并且反射率 R,吸收系数 α 和样品厚度 L 满足条件 $R^2\exp(-2\alpha L)\ll 1$ 时,透射光强近似为:

$$I = I_0(1 - R)^2\exp(-\alpha L) \tag{7}$$

I_0 是入射光强.由此可求出电场引起的吸收系数的变化为:

$$\Delta\alpha = \alpha(F) - \alpha(0) = -\frac{1}{L}\ln(1 + \Delta I/I) \tag{8}$$

式中 $\Delta I = I(F) - I(0)$.从实验测量得到 $\Delta I/I$ 并求出 $\Delta\alpha$ 后就可以利用Krams-Kronig关系求出电场引起的折射率变化:

$$\Delta n = \frac{\lambda^2}{2\pi^2}P\int_0^\infty \frac{\Delta\alpha(\lambda_1)}{\lambda_1^2 - \lambda^2}\mathrm{d}\lambda_1 \tag{9}$$

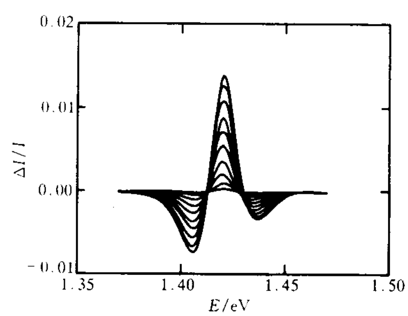

图2 LT MBE GaAs薄膜的电调制透射谱

外加电压从100V到1000V.图中10条谱线由低到高分别对应于电场强度 1×10^3、2×10^3、…1×10^4V/cm.

图2是实验测量得到的电调制透射谱 $\Delta I/I$.图中10条谱线由低到高分别对应于100V、200V、…至1000V的电脉冲,样品中的电场强度分别为 1×10^3V/cm、2×10^3V/cm、…至 1×10^4V/cm.电场从 10^3V/cm至 5×10^3V/cm时,谱线形状没有多大变化,线形比较接近(6)式的三次导数线形,属于低场的范围.电场大于 5×10^3V/cm时,谱线逐渐向高能方向加宽.电场达到 10^4V/cm时仍未明显观测到Franz-Keldysh振荡.我们实验中 $\Delta I/I$ 的绝对值比文献[2]中同样电场强度下的数值几乎小一个数量级,这可能和样品的生长和后处理条件有关.

图3(a)、(b)分别是由图2的数据求出的电吸收 $\Delta\alpha$

和电折变 Δn，图中曲线由低到高分别对应于电场强度 2、4、6、8、10kV/cm. 利用图中的数据容易求出 $\Delta\alpha$ 和 Δn 与电场强度的函数关系. $\Delta\alpha$ 的极小值位于光子能量 $h\nu=1.420$eV 处，图 4(a)是该处的 $\Delta\alpha$ 与电场强度的关系. 图中实线是拟合实验数据的抛物线 $\Delta\alpha=bF^2$. 由图可以看出当 $F<5\times10^3$V/cm 时实验数据能够很好地用抛物线拟合，但当 $F>5\times10^3$V/cm 时实验点明显地偏离抛物线，$|\Delta\alpha|$ 低于预期的数值. 在拟合曲线中加入线性项，即用：

$$\Delta\alpha = a|F| + bF^2 \tag{10}$$

可以很好地拟合实验数据[9]. 用绝对值 $|F|$ 是因为 $\Delta\alpha$ 与电场方向无关. Δn 的极小值位于 1.414eV 处. 图 4(b)是该处 Δn 与电场强度的关系. 与电吸收情形类似，$F<5\times10^3$V/cm 时可用 $\Delta n=dF^2$ 很好地拟合实验数据，一般要用：

$$\Delta n = c|F| + dF^2 \tag{11}$$

来拟合实验数据.

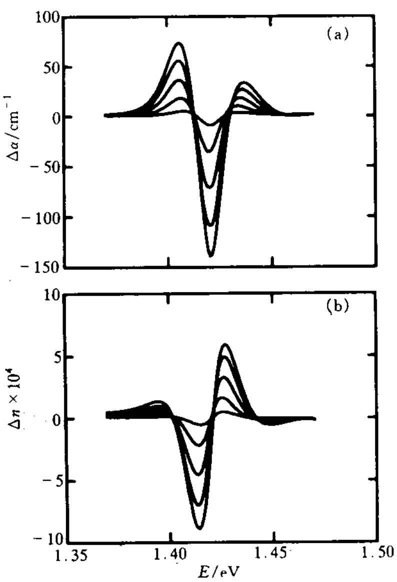

图 3 (a) 电吸收谱；(b) 电折变谱

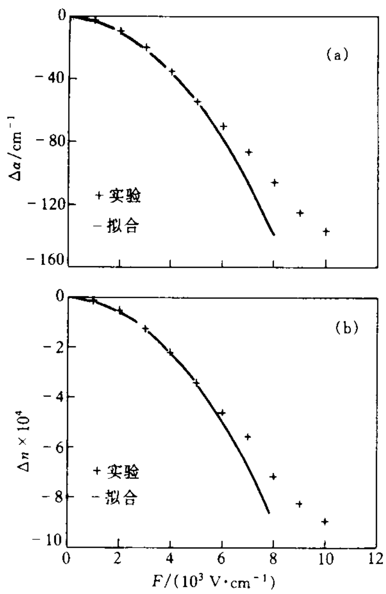

图 4 (a)光子能量为 1.42eV 处，$\Delta\alpha$ 随电场强度的变化；(b)光子能量为 1.414eV 处，Δn 随电场强度的变化

电调制透射谱的测量时间比 I-V 测量中电流达到稳定的时间长得多. 如果电流的变化是由温升引起的，温升也将引起能隙的变化，半绝缘 GaAs 能隙随温度变化为[10]：

$$E_g(T) = E_g(0) - \alpha T^2/(190 + T) \tag{12}$$

式中 T 为绝对温度；$E_g(0)=1.512$eV，$\alpha=5.1\times10^{-4}$eV/K. 300K 时温度增加引起能隙的变化为：$\Delta E_g=-0.45\Delta T$(meV). 在 100V 到 1000V 范围内从实验测量得到的 E_g 为 1.420 ± 1meV. 光学测量得到的结果表明样品的温度没有明显的变化.

4 二波混合光折变效应的测量

二波混合光折变效应是用钛-蓝宝石激光器把光子能量调谐在能隙 E_g 附近进行测量的. 把激光束用分光镜分成光强近似相同的两束 I_1 和 I_2，从样品表面法线两侧对称地以入射角 θ 照射在样品上，在样品中形成以 $\cos(Kx)$描述的干涉条纹. 样品上加有直流电压，样

品中的静电场为 F_0. 由光激电子-空穴对的扩散和漂移形成空间电荷场 $F_{sc}\cos(Kx+\Phi)$，Φ 是对干涉条纹的相移. 由 Franz-Keldysh 效应引起的电折变和电吸收将正比于总电场

$$F = F_0 + F_{sc}\cos(Kx + \Phi)$$

的平方. 略去二级傅利叶分量，电吸收和电折变正比于

$$F^2 \cong (F_0^2 + \frac{1}{2}F_{sc}^2) + 2F_0F_{sc}\cos(Kx + \Phi) \tag{13}$$

即形成了相位栅和吸收栅. 按照二波混合的耦合波方程对于薄光栅的极限情形，可以求出出射束的强度[11]：

$$I_1(F) = I_1(1 - \bar{\alpha}L) + (I_1I_2)^{1/2}(\frac{\Delta\alpha L\cos\varphi}{2\cos\theta} + \frac{2\pi\Delta nL\sin\varphi}{\lambda\cos\theta}) \tag{14}$$

$$I_2(F) = I_2(1 - \bar{\alpha}L) + (I_1I_2)^{1/2}(\frac{\Delta\alpha L\cos\varphi}{2\cos\theta} - \frac{2\pi\Delta nL\sin\varphi}{\lambda\cos\theta}) \tag{15}$$

$\bar{\alpha}$ 表示加电场时样品的平均吸收系数.

为了测量二波混合引起的光束间的能量转移，将入射束 I_2 斩波，用锁相放大器测量出射束 I_1 中交变分量 $\Delta I_1(F)$. 电场反向后再测量 $\Delta I_1(-F)$，由于 F 反向使 Φ 反号，由(14)和(15)式得：

$$\frac{\Delta I_1(F) + \Delta I_1(-F)}{2I_1} = \left(\frac{I_2}{I_1}\right)^{1/2}\frac{\Delta\alpha L\cos\Phi}{2\cos\theta} \tag{16}$$

$$\frac{\Delta I_1(F) + \Delta I_1(-F)}{2I_1} = \left(\frac{I_2}{I_1}\right)^{1/2}\frac{2\pi\Delta nL\sin\Phi}{\lambda\cos\theta} \tag{17}$$

由(16)、(17)式可分别求出 $\Delta\alpha\cos\Phi$ 和 $\Delta n\sin\Phi$.

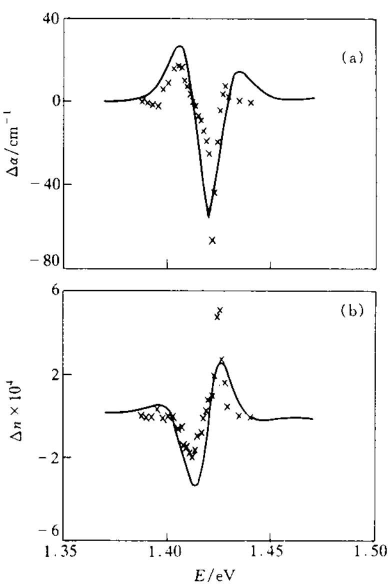

图 5 二波混合实验得出的 $\Delta\alpha$(图(5)a×表示)和 Δn(图 5(b)×表示)与用电透射谱得到的结果(实线)的对比

图 5(a)、(b)中实验点分别给出了二波混合实验中用(16)和(17)式算出的 $\Delta\alpha\cos\Phi$ 和 $\Delta n\sin\Phi$ 随波长的变化. 外加电压为 500V，相应的电场为 5×10^3V/cm. 图中实线是由电调制透射谱在同样电场强度下测到的电吸收和电折变. 两种实验方法测量的结果大体上相似，但定量的比较还有很大的差别. 除了两种方法中存在的实验误差外，在二波混合实验的公式(16)和(17)中还有一个未知的相位因子 Φ.

按照光折变理论，相移 Φ 由扩散场 $F_D=\frac{K_BT}{e}K$ 和外加直流场 F_0 决定：

$$\tan\Phi = F_D/F_0 \tag{18}$$

如果光栅波矢 $K=10^4\mathrm{cm}^{-1}$，$F_0=5\times10^3\mathrm{cm}^{-1}$，$T=300$K，则 $\tan\Phi=0.05$. 此时 $\sin\Phi\approx0.05$，$\cos\Phi\approx1$. 即按照(16)式计算的 $\Delta\alpha\cos\Phi$ 应近似等于调制透射谱测得的 $\Delta\alpha$. 而由(17)式算得的 $\Delta n\sin\Phi$ 应远小于电调制透射谱测得的 Δn. 实验结果和上述结果不符. 文献[12]中对一个 $\Delta\alpha=0$ 的波长测量二波混合和四波混合共同来决定相移 Φ. 结果完全不同于线性理论给出的(18)式结果，得到随外场

增加 Φ 趋于 $\pi/2$. 从理论上分析，他们认为这是非线性电子输运的结果[13]. 如果这一分析是正确的，在高外加电场下 $\Phi\to\pi/2$，那么由(16)式求得的 $\Delta\alpha\cos\Phi$ 将远小于用调制透射谱测到的 $\Delta\alpha$. 根据我们的实验数据还很难判断两种理论中哪一种比较适用.

综上所述，LT MBE GaAs 薄膜有极高的电阻率、相当大的带边电折变和电吸收，作为一种薄膜光折变材料有潜在的应用价值. 但是这种材料的性质随其生长和后处理条件有很大的变化，进一步研究影响其光电子性质的物理机制和优化生长和后处理条件是必要的.

参　考　文　献

[1] F. W. Smith, A. R. Calawa, Chang Lee Chen *et al.*, IEEE Electron. Dev. Lett., 1988, **EDL-9**: 77.
[2] D. D. Nolte, M. R. Melloch, S. J. Ralph *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1992, **61**: 3098.
[3] D. D. Nolte, M. R. Melloch, J. M. Woodall *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1993, **62**: 1365.
[4] M. R. Melloch, N. Otsuka, J. M. Woodall *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1990, **57**: 1531.
[5] A. C. Warren, J. M. Woodall, J. L. Freeout *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1990, **57**: 1331.
[6] Eli Yablonovitch, T. J. Gmitter, J. P. Harbison *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1987, **51**: 2222.
[7] Eli Yablonovitch, D. M. Hwang, T. J. Gmitter *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1990, **56**: 2419.
[8] Aspnes, in Handbook on Semiconductors, Vol. 2, ed. by Balkansky, (North-Holland Publishing Company, 1982).
[9] A. Partovi and E. M. Garmire, J. Appl. Phys., 1991, **69**: 6885.
[10] H. Shen, S. H. Pan, Z. Hang *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1988, **53**: 1080.
[11] Q. N. Wang, D. D. Nolte and M. R. Melloch, Appl. Phys. Lett., 1991, **59**: 256.
[12] Q. Wang, R. M. Brubaker, D. D. Nolte *et al.*, J. Opt. Soc. Am., 1992, **B9**: 1626.
[13] Q. N. Wang, R. M. Brubaker and D. D. Nolte, Optics Lett., 1994, **19**: 822.

Band Edge Quadratic Electro-Optical Effect and Photorefractive Effect of Low Temperature-Growth MBE GaAs

Zhou Kaiming, Li Jiang, Li Yigang, Guo Ru, Zhang Guangyin and Pan Shihong

(*Department of Physics, Nankai University, Tianjin* 300071)

Li Ruigang, Zhu Zhanping and Liang Jiben

(Institute of Semiconductors, The Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100083)

Received 12 July 1996, revised manuscript received 1 December 1996

Abstract The photo-electronic properties of a low temperature-growth molecular beam epitaxy GaAs film have been studied. We have measured the *I-V* characteristic, electroabsorption and electrorefraction by use of electrotransmittance, and analyzed the band edge quadratic electro-optical effect. We have also measured the photorefractive properties by two waves mixing. The results obtained from the two methods have been compared and discussed.

PACC: 4240, 4265