

# 分子束外延 GaAs 中的 Sn 受主态

忻 尚 衡\*

L. F. Eastman

(中国科学院上海冶金研究所) (Cornell University)

1984年12月8日收到

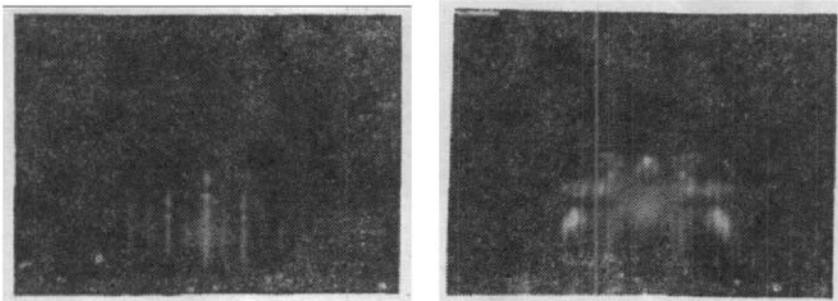
用 4K 光致发光研究了掺 Sn 分子束外延 GaAs 中 Sn 原子的占位。结果表明在固定 As<sub>x</sub>/Ga 束流比下，高温生长会引起 GaAs:Sn 外延层中 Sn 受主态的增强。与之有关的 1.507eV, 1.35eV 两发射峰分别为束缚在中性 Sn 受主上的电子空穴对的辐射复合 ( $S_n^0, X$ ) 和自由电子与束缚空穴间的跃迁 ( $D^0, S_n^0$ )。

## 一、引言

分子束外延中，Sn 作为一种良好的 n 型掺杂剂已广泛地应用于 GaAs 及其它 III-V 族化合物半导体中<sup>[1,2]</sup>。这是因为由于它的高发光效率及较低的自补偿<sup>[3]</sup>，在 GaAs 中可以得到  $1.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  的高掺杂浓度<sup>[1]</sup>。众所周知，IV 族元素在 GaAs 中呈现双性，当它占据 Ga 位时呈现施主，而在 As 位时却呈现受主。因而 Sn 在 GaAs 中作为施主的结合，很大程度上是取决于表面 Ga 空位的浓度<sup>[3]</sup>。Schairer 等人对 LPE GaAs:Sn 材料中 Sn 受主态的行为已有详细叙述<sup>[4]</sup>。但对于 MBE 生长的 GaAs:Sn 外延材料，至今尚未见到有关 Sn 受主态研究的文章。本文中我们研究了高温生长的分子束外延 GaAs:Sn 的光致发光谱，结果表明 1.507eV ( $S_n^0, X$ )、1.35eV ( $D^0, S_n^0$ ) 是与 Sn 受主有关的辐射复合峰。

## 二、实验方法

GaAs:Sn 分子束外延材料是在 Varian 360 系统中生长，半绝缘掺 Cr (100) GaAs 衬



(a)  $T_s = 580^\circ\text{C}$  (b)  $T_s = 640^\circ\text{C}$

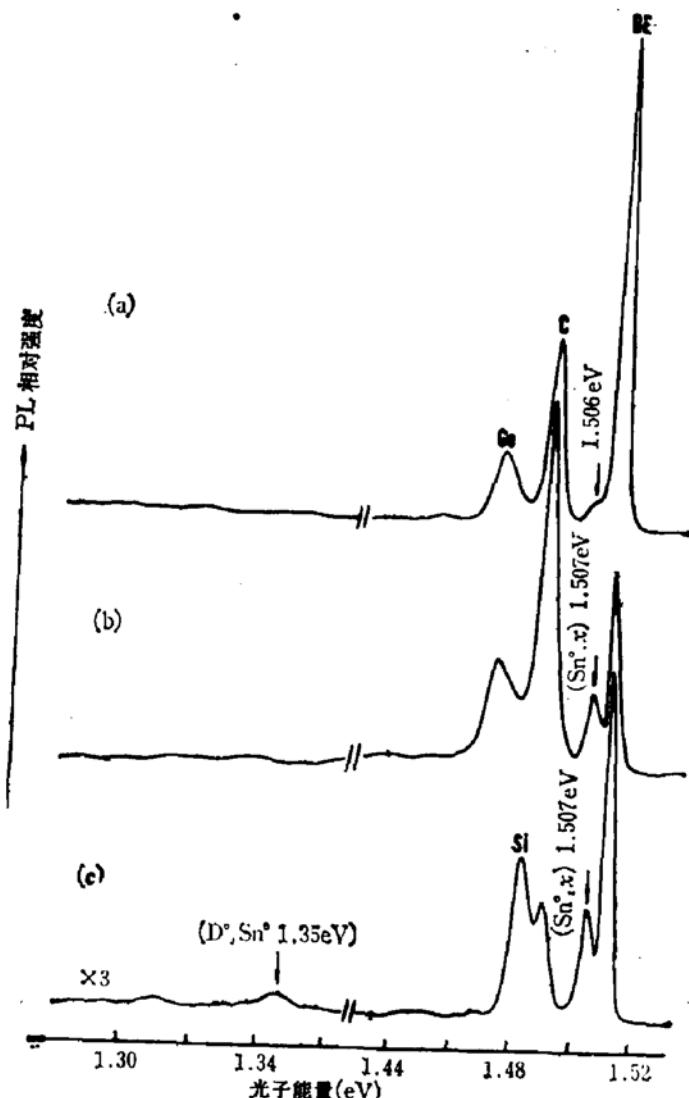
图 1 10KeV GaAs:Sn (100) RHEED 图

\* 现在上海交通大学应用物理系

底经过化学抛光，在装入生长室之前经  $H_2SO_4:H_2O_2:H_2O = 7:1:1$  溶液腐蚀数分钟。其生长速率  $\sim 1\mu m/\text{小时}$ ,  $J_{As}/J_{Ga} \leq 2$ , 当衬底温度  $T_s < 600^\circ C$  可得到 As 稳态的表面  $c(2 \times 8)$  重构图, 图 1(a) 所示, 当  $T_s \geq 640^\circ C$  产生  $c(8 \times 2)$  重构图, 图 1(b) 所示。光致发光实验是在 4K 下进行的, 使用  $6471\text{\AA} K_r^+$  激光器,  $1/2m$  Jarrell-Ash 光栅单色仪和锁相放大技术。

### 三、结果和讨论

图 2 为典型的 GaAs:Sn 外延材料 4K 的光致发光光谱。当材料生长温度  $T_s = 560^\circ C$ , 载流子浓度  $1 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ , 室温迁移率  $6100\text{cm}^2/\text{V.s.}$  PL 谱中  $1.514\text{eV}$  为束缚激子的发射峰 (BE),  $1.493\text{eV}$  为碳 (C) 受主峰, 它是由二个尚未被分辨出的 ( $e$ ,  $C^0$ ) 及 ( $D^0$ ,  $C^0$ )



(a) 4K MBE GaAs,  $Sn:1 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ ,  $T_s = 560^\circ C$   $As_s/Ga \leq 2$   
 (b) MBE GaAs,  $Sn:2 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ ,  $T_s = 640^\circ C$ ,  $As_s/Ga \leq 2$   
 (c) LPE GaAs,  $Sn:2 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$

图 2 4K 三种掺 Sn, GaAs 外延材料的光致发光谱

所组成。1.477eV 由 Ge 受主态辐射复合而产生，在我们所有生长的 GaAs 材料中基本都能发现此峰，这可能由于以往长期生长 GaAs:Ge 材料而造成生长室中 Ge 积累的影响。图 2(a) 中 1.506eV 归因于束缚在点缺陷 Ga 空位上的激子峰<sup>[5]</sup>，它在所有 As 稳态生长的

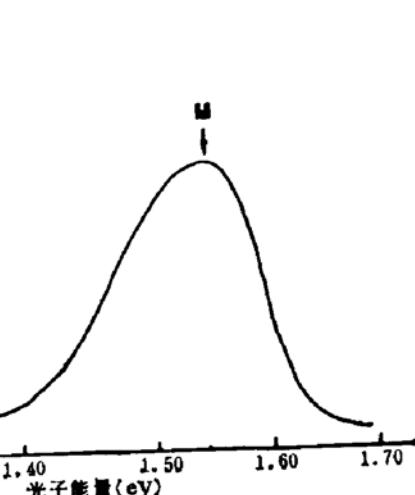
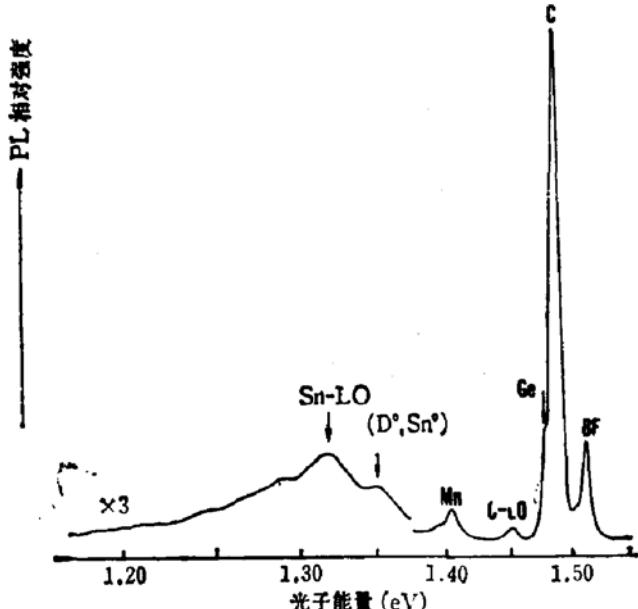
GaAs 外延层中几乎都可被找到。外延生长中，随着衬底温度  $T_s$  的提高就会引起 As 从生长表面分解。从而使生长表面的附加 Ga 原子数逐渐增加，在这 Ga 稳态条件下，这些 Ga 原子在生长表面上非常容易移动。这已由长表面扩散长度理论得以证实<sup>[6]</sup>。因此可以断定在此条件下生长的 GaAs 晶体并没有过剩的 Ga 空位存在。一般在  $T_s > 610^\circ\text{C}$  Ga 稳态条件下生长的外延层，它的与 Ga 空位有关的缺陷激子峰可以消失。但是当衬底温度上升到  $640^\circ\text{C}$ ，并维持 Ga 稳态生长条件，从这样的 GaAs:Sn 外延层的光致发光谱中可以观察到 1.507eV 新的发射峰。

通常此峰与 1.506eV 肩状峰相比较要

4K MBE GaAs Sn:  $2 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$   $T_s = 640^\circ\text{C}$ ,  $\frac{\text{As}_s}{\text{Ga}} \leq 2$

图 3 4K 高 Sn 分子束外延 GaAs 材料光致发光谱

强得多如图 2(b) 所示。对于这一 1.507eV 发射峰，我们唯一可能的解释是：它是由束缚在中性 Sn 受主上的电子空穴对( $S_n^0, X$ )的辐射复合所产生。为了进一步确证 1.507eV 发射峰的由来，我们以 LPE 生长的 GaAs:Sn 材料的 PL 谱来进行比较，其载流子浓度  $2 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ ，估计 Sn 受主浓度约  $5 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ 。由于 LPE 是在富 Ga 条件下生长，Sn 原子占据 As 位的几率比较高。从它的 4K PL 谱中除了出现 1.514eV (BE) 峰及 1.493eV 碳峰之外，还可以清晰地看到 1.507eV ( $S_n^0, X$ ) 峰和较弱的 1.35eV 自由电子与束缚空穴间



4K MBE GaAs Sn:  $1 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$   $T_s = 560^\circ\text{C}$ ,  $\frac{\text{As}_s}{\text{Ga}} \leq 2$

图 4 4K 高 Sn 分子束外延 GaAs 材料光致发光谱

的跃迁 ( $D^0, S_n^0$ )，如图 2(c) 所示。它的光谱位置也可以用下列公式表示：

$$\hbar\nu = E_g - (E_A + E_D) + (e^2/\epsilon r).$$

式中：取  $E_g = 1.519\text{eV}$ ，施主束缚能  $E_D = 5.8\text{meV}$ ，近似估计  $e^2/\epsilon r \approx 2.8\text{meV}^{[4]}$ 。但是这一 ( $D^0, S_n^0$ ) 峰在图 2(b) 中并没出现。这是因为 ( $D^0, S_n^0$ ) 对只有一个电子在施主位，一个空穴在它的受主位，于是波函数重迭较弱，它们的振子强度与 ( $S_n^0, X$ ) 相比要弱得多。特别是在低掺杂材料中，更减少了  $1.35\text{eV}$  发射带出现的可能性。而 ( $S_n^0, X$ ) 是由中性受主束缚一个电子空穴对所产生的辐射复合峰，位于同一晶格点的电子空穴的波函数有相当大的重迭，因而振子强度较强。所以在高温生长的分子束外延 GaAs:Sn 样品中的 PL 谱中， $1.507\text{eV}$  发射峰就显得十分明显。图 2(c) 中  $1.485\text{eV}$  发射峰可能主要来自于液相外延系统 Si 的沾污。

随着 GaAs:Sn 的载流子浓度增加  $n = 2 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ ，如图 3 所示。 $1.35\text{eV}$  发射带变得十分明显，并伴有一级声子线  $1.314\text{eV}$ 。这是由于随着载流子浓度增加，Sn 受主态的包络函数在布里渊区中有很大地扩展，其结果自由电子与束缚空穴之间的跃迁几率也增强了。当外延材料变成高掺杂时  $1 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ 。它的光致发光谱出现新的变化。常见的 BE 峰，C 峰以及 ( $S_n^0, X$ ) 峰合并成一个半宽度变得十分宽的峰 M，峰的位置偏移于短波方向  $\sim 30\text{meV}$ ，而  $1.35\text{eV}$  发射峰变得十分微弱，如图 4 所示。这是由于在高掺杂情况下，杂质的波函数发生严重重迭，形成了杂质带尾，结果引起带边发射峰向短波方向移动。

### 参 考 文 献

- [1] A. Y. Cho and J. R. Arthur, in *Progress in Solid State Chemistry 10* edited by G. Somorjai and J. McCaldin (Pergamon, New York 1975), p 157.
- [2] C. E. C. Wood, in *Physics of Thin Films, Vol II*, edited by G. Hase and M. Francombe (Academic Press, New York 1980), p 35.
- [3] C. E. C. Wood and B. A. Joyce, *J. Appl. Phys.*, **49**, 4854 (1978).
- [4] W. Schairer, D. Bimberg, W. Kottler, K. Cho and M. Schmidt, *Phys. Rev.*, **B13**, 3452 (1976).
- [5] H. Kunzel and K. Ploog, *Appl. Phys. Lett.*, **37**, 416 (1980).
- [6] S. Nagata and T. Tanaka, *J. Appl. Phys.*, **48**, 940 (1977).

### Tin Acceptor in Molecular Beam Epitaxial GaAs

Xin Shangheng

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica)

L. F. Eastman

(Cornell University)

### Abstract

The site occupancy of Sn atoms in GaAs epitaxial films grown by molecular beam epitaxy has been varied by changing the substrate temperature at a constant As<sub>4</sub> to Ga flux ratio. Tin acceptor has been found to exist for the first time by using high growth temperature, as evidenced by the photoluminescent peak at  $1.507\text{eV}$  and  $1.35\text{eV}$  due to the recombination of the electron-hole pair bound to neutral Sn acceptor and the Sn acceptor free to bound transition respectively.