

用光电导研究不同厚度未掺杂 MOCVD GaAs 外延层自由激子

吴凤美 施毅

(南京大学物理系, 江苏, 南京, 210008)

Martin Parenteau Anouar Jorio Cosmo Carlone

(Département de physique, Université de Sherbrooke, Sherbrooke J1K 2R1, Canada)

摘要 用光电导测定厚度为 $4\sim 30\mu\text{m}$ 的未掺杂 GaAs MOCVD 外延层中自由激子跃迁特性. 发现当外延层厚度增加时, 结合能 R_x 增大, $n=1$ 自由激子峰位略向低能区漂移, 而激子的高激子态强度和寿命 τ 都减小, 这些效应主要归因于外延层表面的缺陷和电场的作用, 最后, 讨论了光致发光结果和测量温度对它的影响.

关键词 GaAs 外延层, 自由激子, 光电导, 光致发光.

引言

对 GaAs 自由激子参数已有不少报道^[1~5], 但关于激子对外延层厚度及表面和界面影响的研究尚不多见.

对 GaAs 用光电导(PC)方法可获得在外延层内自由激子和带间跃迁的信息^[6~10]. 对实验的激子峰的拟合以往采用单一的洛伦兹或高斯函数^[11], 前者适用于杂质均匀分布的情况, 后者包括非均匀分布以及形变、表面陷阱和杂散场等引起的缺陷^[12,13]. 用单一函数均不能很好地拟合我们的实验曲线, 本工作采用这两种函数的卷积(称为 Voigt 轮廓), 并由洛伦兹贡献求得自由激子的寿命和它与外延层厚度的关系.

本工作用改进的拟合方法, 对不同厚度未掺杂 MOCVD GaAs 外延层($T=60\text{K}$), 由光电导谱得出自由激子 E_x 、 R_x 和 τ 等重要参数, 研究了温度的影响, 并对光致发光谱进行了对比分析.

1 实验

样品是在半绝缘 GaAs 衬底上用 MOCVD 方法生长的外延层, 不故意掺杂 n 型, 载流

子浓度为 $(1\sim 2)\times 10^{15}\text{cm}^{-3}$. 外延层中载流子迁移率 $\mu=34000\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. 样品 1[#]~4[#] 外延层厚度分别为 4.21、6.27、8.85 和 29.85 μm . 在样品上制作两个欧姆接触, 对 Au-Ge(88:12) 接触在 $\text{H}_2:\text{N}_2(20:80)$ 气氛下在 450 $^\circ\text{C}$ 温度退火 15min.

PC 谱用 2m 波长的分光计获得, 用钨灯作激发源. 斩波频率为 4~300Hz, 测量温度为 20~300K. 本工作大多数样品测试温度为 60K, 频率为 20Hz, 分光计狭缝为 500 μm . 对于 GaAs 样品, 最小电阻率温区接近 $T=60\sim 80\text{K}$, 此范围内 PC 信号比较稳定. 样品放置在一个简单的分压器内, 交变电压信号 ΔV 用标准锁定放大器测得^[14]. 光点尽可能在两个欧姆接触点的中央, 且光点足够小. 光致发光谱(PL)是在 4.2K 下测得, 用 784.4nm 钛蓝宝石激光, 光激发强度约为 12mW/cm².

2 光电导谱分析

样品 3[#] 在 $T=60\text{K}$ 时的 PC 谱如图 1 中点线所示. 一般 PC 谱呈现自由激子和带间跃迁两个主要结构, 如图 1 中点划线和虚线所示. 激子的跃迁能 E_x 可从 $n=1$ 的自由激子峰位置求得, 从它的展宽参数 Γ 可获得激子寿命 τ , 由带间结构还能测得禁带宽度 E_g , E_g 和激子的跃迁能 E_x 的间距为激子结合能 R_x .

为拟合 PC 曲线获得物理参数, 我们将 PC 信号 $\Delta V(\hbar\omega)$ 表达为光吸收系数 $\alpha(\hbar\omega)$ 的函数^[14], 即

$$\Delta V(\hbar\omega) = A \times \{1 - e^{-\alpha(\hbar\omega)d}\} + B, \quad (1)$$

式中 $A \propto V/\sigma$ (V 是源电压, σ 是样品的暗电导), d 是外延层厚度, 常数 B 是计及锁相放大器噪声设置的. 吸收系数 $\alpha(\hbar\omega)$ 可以表达为激子和带间跃迁的总和:

$$\alpha(\hbar\omega) = \alpha_{\text{exc}}(\hbar\omega) + \alpha_{\text{bb}}(\hbar\omega). \quad (2)$$

激子吸收系数 $\alpha_{\text{exc}}(\hbar\omega)$ 由一系列峰构成, 每个峰对应某一个激子能级^[15]. 对于 GaAs, 在小范围内 ($\leq 5R_x$) 我们可将带间吸收系数近似为 E_g 附近的简单阶跃, 即

$$\alpha_{\text{bb}}(\hbar\omega) = \begin{cases} A_{\text{bb}}, & \hbar\omega \geq E_g \\ 0, & \hbar\omega < E_g \end{cases} \quad (3)$$

对于自由激子束缚态, 有 m 能级的吸收要表示为

$$\alpha_{\text{exc}}(\hbar\omega) = \sum_{n=1}^m \left\{ \frac{A_x}{n^3} \delta(\hbar\omega - E_g + \frac{R_x}{n^2}) \right\}, \quad (4)$$

式中 A_x 是跃迁强度, E_g 为禁带宽度, R_x 为激子结合能, n 是激子能级, 本工作 m 取为 4.

在 $T=60\text{K}$, 明显可见一个基态激子能级峰(图 1 中 A 区). 较高的束缚态 ($n=2, 3$ 等) 归并于带间跃迁结构(图 1 的 B 区). 以往展宽函数往往选择洛伦兹或高斯函数^[16,17], 我们结合这两类函数拟合了实验谱线, 相当于考虑洛伦兹峰的高斯分布, 它们的展宽分别为 Γ_L 和 Γ_G . 由 PC 谱拟合求得自由激子的 E_g , R_x 、跃迁相对强度 A_x/A_{bb} 以及 Γ_L 和 Γ_G . 图 1 中实

验曲线与理论曲线符合得很好.

3 结果

3.1 自由激子跃迁能 E_x 和强度 A_x/A_{bb}

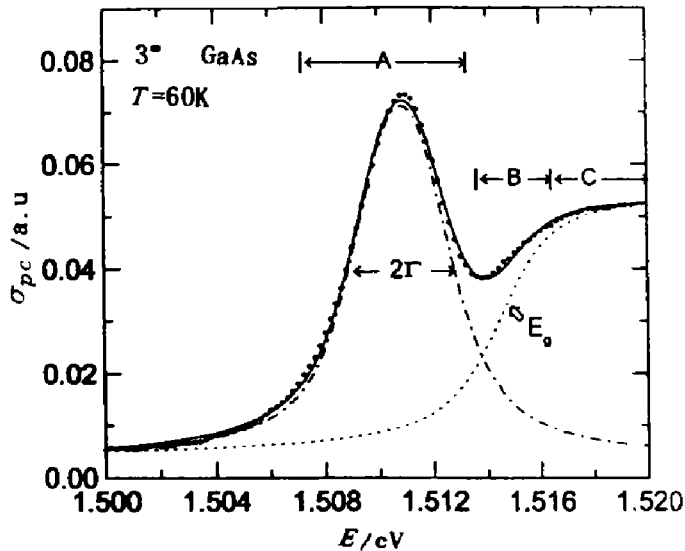


图 1 样品 3^{*} 的实验光电导谱、理论曲线、自由激子和带间跃迁分量(A 为基态 ($n=1$) 激子能级, B 为高激子束缚态 ($n \geq 2$), C 为未束缚态)

Fig. 1 Experimental and theoretical photoconductivity spectrum, excitonic and interband transition components for sample 3^{*} (A: the fundamental excitonic level ($n=1$), B: the high excitonic bound states ($n \geq 2$), C: the unbound excitonic states)

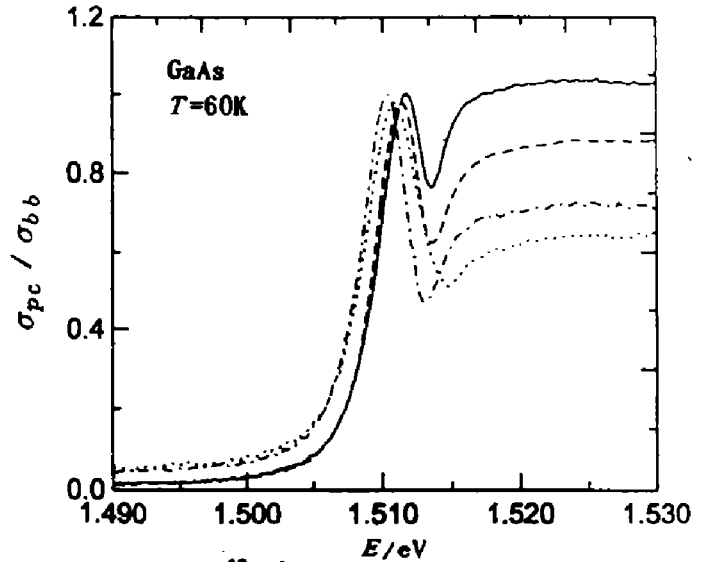


图 2 样品 1^{*}~4^{*} 外延层在 $T=60\text{K}$ 时的光电导谱

Fig. 2 Photoconductivity spectra of MOCVD GaAs epitaxial layers at $T=60\text{K}$ for sample 1^{*}~4^{*}

样品 1^{*}~4^{*} 在 $T=60\text{K}$ 的 PC 谱如图 2 所示, 光电导信号 σ_{PC} 对带间跃迁 σ_{bb} 归一化以显示自由激子跃迁强度的相对变化. 从图可知, 随着样品外延层厚度 d 的增加, 可观察到 $n=1$ 自由激子跃迁能的轻微红移. 当厚度达 $8\mu\text{m}$ 左右时, E_x 接近体材料的值(见表 1). 大多数发表的 E_x 值是在低温下测得的, 为了比较 $T=60\text{K}$ 下我们测得的值, 必须计入由温度引起的漂移^[13]

$$E_x = E_{x0} - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}, \quad (5)$$

式中 $\alpha = 8.871 \times 10^{-4} \text{eV/K}^2$, $\beta = 572\text{K}$, E_{x0} 是自由激子在 $T=0$ 时的跃迁能, 表 2 给出了本文与文献报道的比较

我们还观察到, 当外延层厚度增加时, 激子跃迁强度相对带间跃迁增加, 我们以激子跃迁相关吸收积分 (A_x) 与带间跃迁相关吸收阶跃函数高度 (A_{bb}) 之比率表示激子强度的大小, A_x/A_{bb} 也列于表 1, 其值由 0.0028 增至 0.0114.

3.2 自由激子结合能 R_x

$n=1$ 的自由激子结合能 R_x 是 E_x 与带间跃迁阈值 E_g 之间的间隔. 我们发现, R_x 随外

延层厚度增加而增大, 如图所示, 激子峰与带间跃迁台阶的间隔增大了. R_x 如图 3 所示, 亦列于表 1. 对于每一个样品, 至少测量两次以求平均值, 图中误差棒计及不同数值的分散, 可以看出 R_x 值误差较小. 实验表明, 激子结合能在薄 GaAs 外延层内比厚样品低. 对于样品 3[#] 和 4[#], R_x 接近 GaAs 体材料的值, 在 $T=60K$, 这两类样品的 R_x 值分别为 3.96 ± 0.12 和 $4.39 \pm 0.14 meV$.

表 1 拟合光电导谱获得的激子跃迁能(E_x)、结合能(R_x)、展宽参数(Γ_L)、寿命(τ)和激子与带间跃迁强度的比值(A_x/A_{bb})

Table 1 Exciton transition energy (E_x), binding energy (R_x), broadening parameter (Γ_L), lifetime (τ) and the ratio of exciton to interband transition intensities (A_x/A_{bb}), obtained from the modeling of photoconductivity

样品	d (μm)	E_x (meV)	R_x (meV)	A_x/A_{bb} (a. u.)	Γ_L (meV)	τ (ps)
1 [#]	4.21	1511.49 ± 0.10	3.65 ± 0.37	0.0028 ± 0.0001	0.54 ± 0.20	0.609 ± 0.230
2 [#]	6.27	1510.94 ± 0.47	3.83 ± 0.11	0.0047 ± 0.0004	0.70 ± 0.22	0.470 ± 0.150
3 [#]	8.85	1510.60 ± 0.69	3.96 ± 0.12	0.0077 ± 0.0002	1.07 ± 0.28	0.307 ± 0.080
4 [#]	29.65	1510.67 ± 0.37	4.39 ± 0.14	0.0114 ± 0.0011	1.50 ± 0.36	0.219 ± 0.053

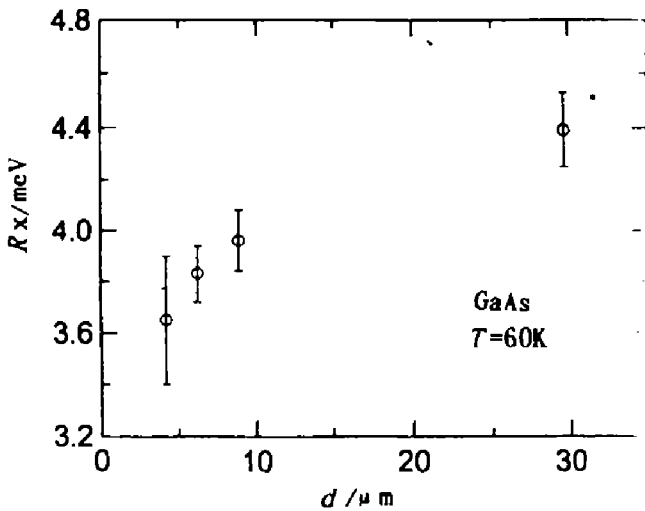


图 3 不同厚度 MOCVD GaAs 外延层的激子结合能 R_x

Fig. 3 Exciton binding energies R_x of MOCVD GaAs epitaxial layer of different thicknesses

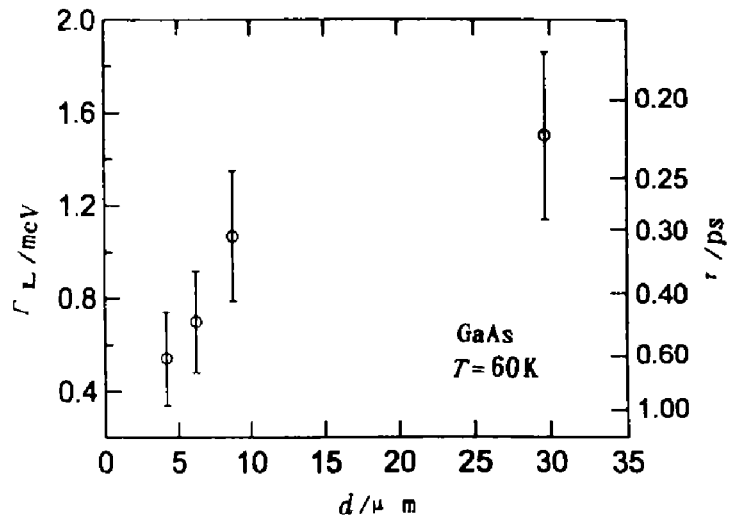


图 4 不同厚度 MOCVD GaAs 外延层的洛伦兹展宽参数 Γ_L 和激子寿命 τ

Fig. 4 Lorentz broadening parameter Γ_L and exciton lifetime τ of MOCVD GaAs epitaxial layers of different thicknesses

3.3 展宽 Γ_L 和自由激子寿命 τ

本工作中, 展宽函数是 Voigt 轮廓, 拟合 PC 谱可产生洛伦兹和高斯展宽参数 Γ_L 和 Γ_G , 得 Γ_L 和寿命 τ 随外延层厚度变化如图 4 所示, 亦列于表 1. 激子寿命通常从 Γ_L 参数计算, 表示^[16]为:

$$\tau = \hbar / 2\Gamma_L.$$

我们样品的自由激子寿命很短, 约为 $0.22 \sim 0.61 ps$. 样品 1[#]~4[#] 的高斯宽度 Γ_G 值为 $0.9 \sim 1.0 meV$, 表明 4 个样品的非均匀性相似, 高斯展宽贡献与外延层厚度关系不密切.

3.4 温度对光电导谱的影响

在 $T=21\text{K}$, 我们观察到 $n=1$ 和 $n=2$ 的自由激子态, 如图 5. 两峰间距为 3.2meV , 与理论值^[18]和 Sell 的实验值较一致^[2]. $n=2$ 激子峰一般在很低温度时才能观察到, 本工作能在 21K 时清楚显示 $n=2$ 峰, 表明样品很纯, 且实验方法也是先进的.

当 PC 谱不仅与激子态的基态相关时, 拟合必须包含很多激子能级. 我们求得样品 3[#] 在 21K 时的 R_x 值为 $4.08 \pm 0.18\text{meV}$, 与 60K 的值很接近. 由此可见, 在温度 $60 \sim 21\text{K}$ 时, R_x 值并不强烈依赖于温度. 寿命 τ 在 21K 时为 $0.40 \pm 0.04\text{ps}$, 比 60K 的寿命大一些, 结果列于表 2.

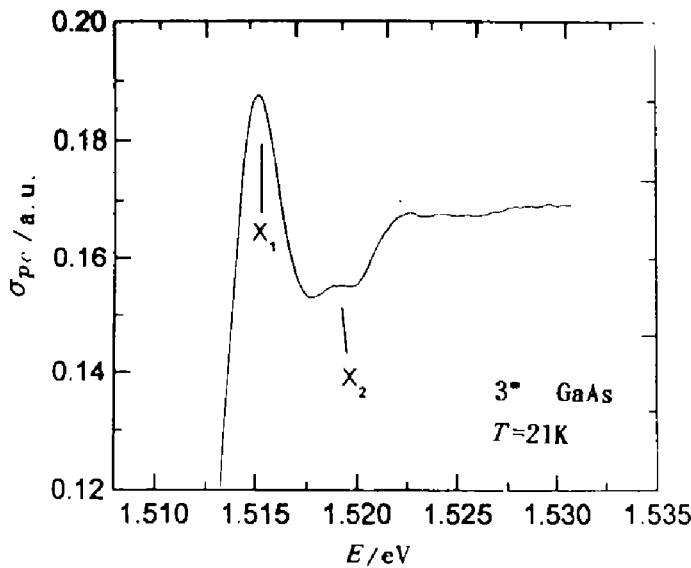


图 5 $T=21\text{K}$ 时 MOCVD GaAs 外延层的光电导谱 (X_1 和 X_2 分别为 $n=1$ 和 $n=2$ 的自由激子峰)
Fig. 5 Photoconductivity spectrum of MOCVD GaAs epitaxial layers at $T=21\text{K}$ (X_1 and X_2 are the free exciton peaks of the $n=1$ and $n=2$ levels, respectively)

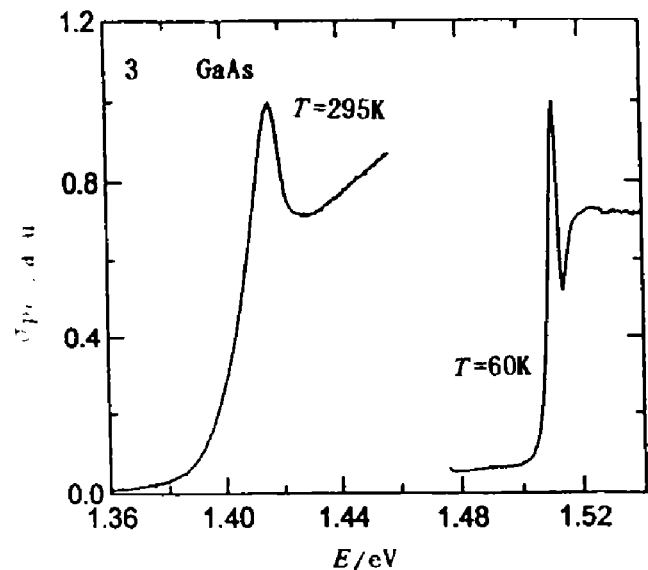


图 6 样品 3[#] 在 $T=60\text{K}$ 和 $T=295\text{K}$ 时的光电导谱
Fig. 6 Photoconductivity spectra of the sample 3[#] at $T=60$ and 295K

表 2 样品 3[#] 的 E_x 、 R_x 和 τ 的实验值与文献报道值比较

Table 2 Experimental values of exciton transition energy (E_x), binding energy (R_x), and lifetime (τ) for sample 3[#] and values found in the references.

	E_x (eV)		R_x (meV)	τ (ps)
	测量值	$T=0^*$		
本工作	1.5106(60K)	1.5157	$3.96 \pm 0.12(60\text{K})$	$0.307 \pm 0.080(60\text{K})$
样品 3 [#]	1.5143(21K)	1.5150	$4.08 \pm 0.14(21\text{K})$	
文献[2]	1.5151(2K)	1.5151	$4.2 \pm 0.2(2\text{K})$	$0.37 \pm 0.02(17\text{K})$
文献[5]			$4.10 \pm 0.12(\text{理论})$	

* $T=0$ 的值由式(5)计算而得

样品 3[#] 在 $T=60\text{K}$ 和 295K 时的光电导谱如图 6, 可看出温度升高时, 激子峰的展宽增大, 而 $n \geq 2$ 的激子能级贡献迅速减弱.

3.5 光致发光谱

4. 2K 的光致发光谱如图 7, 样品为 A、B、2[#] 和 4[#], 样品 A 和 B 的外延层厚度为 0.60 和 2.26 μm . 由样品 4[#] 的谱线, 可认定 1.5157eV 为自由激子峰(FE), 1.5148eV 为激子束缚于中性施主 (D_0X) 的跃迁, 1.5138eV 为激子束缚于离化施主 (D^+X) 的跃迁, 另一个跃迁包含激子束缚于中性受主 (A_0X) 的中心, 其位置为 1.5126eV, 在 1.5142eV 处的跃迁是中性施主到价带 (D_0h) 的光致发光. 从图 7 明显可见, 在外延层较厚的样品中, 激子跃迁强度 I_{PL} 增加, 跃迁能量趋于较低能量区, PL 谱与 PC 谱一致. 显然, 对于自由激子分析, PC 谱更为清楚. 这些峰的强度在样品 A 和 B 中是十分低的, 外延层过薄, 不易制作欧姆接触, 未测 PC 谱, 但还是可以观察到峰位的变化.

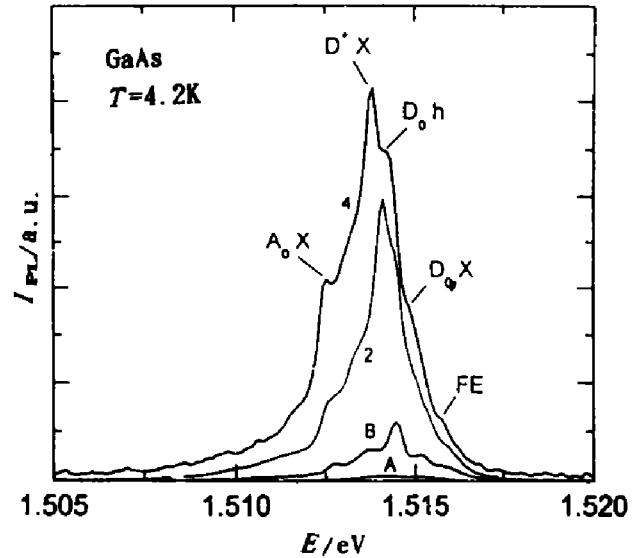


图 7 $T=4.2\text{K}$ 时 MOCVD GaAs 外延层的光致发光谱

Fig. 7 Photoluminescence spectra of MOCVD GaAs epitaxial layers at $T=4.2\text{K}$

4 讨论

如上所述, MOCVD GaAs 外延层的自由激子参数随厚度而变化, 重要原因是外延层表面缺陷和电场的影 响. 实际上, 第一激子能级吸收系数为 $\alpha=1\times 10^4\text{cm}^{-1}$ [1], 光子深入材料的深度近似由 $T=\exp(-\alpha d)$ 决定. 因此, 约一半以上的激子在离外延层表面 0.7 μm 距离内产生. 激子在晶体内移动是相当慢的, 因此, 对于比 2 μm 更厚的样品, 表面缺陷和电场的作用将更主要. 衬底和外延层界面存在缺陷和陷阱[19], 这也影响激子性能. 在薄外延层中, 界面的影响比较明显(如 PL 实验中的样品 A、B). 实验表明, 厚外延层表面包含了更多的缺陷和更强的电场, 与实际工艺相符. 在外延生长时, 体内缺陷会向表面扩散聚集; 另一方面, As、Ga 的逃逸造成表面化学成份的不匹配更严重, 因此, 表面将比体内有更多的缺陷. 外延层越厚, 生长时间越长, 表面缺陷也就更多. 缺陷将导致激子寿命缩短, 还引起高次束缚态和未束缚态的激子强度降低(显示出 $n=1$ 激子强度相对升高). 激子寿命对研究激子衰减机制和对缺陷、杂质的依赖是十分有用的, 用光致发光测得的辐射复合寿命为 ns 量级[3]. 本工作获得的激子寿命并不是辐射复合寿命, 而是有效寿命, 由于受杂质、缺陷和电场的影响, 自由激子寿命是十分短的, 这与文献[5]一致.

关于结合能, 一般 $R_x \propto m^*/\epsilon^2$, 这里 m^* 为电子和空穴的折合质量, ϵ 是介电常数. R_x 的变化可归因于 m^* 和 ϵ 的变化. 由于表面电场的建立, 使表面能带弯曲[20], 影响有效质量. 同时, 空间电荷区的存在和变动也会造成 ϵ 微小差别, 致使 R_x 随外延层厚度发生变化, 但各项具体贡献还有待深入探讨.

5 结论

在 $T=60\text{K}$ 时用光电导测量,结合改进的拟合分析,在未掺杂 MOCVD GaAs 外延层中,首次观察到自由激子的跃迁能、强度、结合能和寿命等重要参数随厚度的变化.对于较厚的外延层, R_s 接近 GaAs 体材料的值; $n>1$ 的高激子能级激子强度相对 $n=1$ 能态降低和寿命缩短,这主要归因于表面缺陷和电场的影响.还发现 $n=1$ 的自由激子峰能量位置略趋于低能区. PL 谱实验表明,对比 $4\mu\text{m}$ 更薄样品,外延层和衬底的界面影响将十分显著.

在温度 $60\sim 21\text{K}$,自由激子的结合能变化不大,而寿命在 21K 时较 60K 略有增大.所有实验表明:改进的拟合 PC 谱的方法是相当成功的,并适用于两个以上激子峰的情况.

参考文献

- 1 Sturge M D. *Phys. Rev.*, 1962, **127**:768
- 2 Sell D D *Phys. Rev.*, 1972, **B6**: 3750
- 3 Hooft G W, van der Poel W A J A, Molenkamp L W, *et al. Phys. Rev.*, 1987, **B 35**:8281
- 4 Hwang C J. *Phys. Rev.*, 1973, **B 8**:646
- 5 Parenteau M, Carlone C, Khanna S M. *J. Appl. Phys.*, 1992, **71**:3747
- 6 Khanna S M, Carlone C, Hallé S, *et al. IEEE Tran. Nucl. Sci.*, 1991, **38**:1145
- 7 Bimberg D, Schairer W. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **28**:442
- 8 Sell D D, Stokowski S E, Dingle R, *et al. Phys. Rev.*, 1973, **B 7**:4568
- 9 Gal M, Shi R, Tann J. *J. Appl. Phys.*, 1989, **66**:6196
- 10 Sydor M, Angelo J, Wilson J J, *et al. Phys. Rev.*, 1989, **B 40**:8473
- 11 Bebb H B, Williams E W. *in Semiconductors and Semimetals*, ed. by R K Willardson, A C Beer, New York: Academic Press, 1972, **8**:289
- 12 Svelto O, *Principles of Lasers*, New York: Plenum Press, 1989:30~42
- 13 Varshni Y P. *physica*, 1967, **34**:149
- 14 Ryvkin S M. *Photoelectric effects in semiconductors*, New York: Consultants Bureau, 1964:18
- 15 Nakao K, Kamimura H, Nishina Y, *Il Nuovo Cimento*, 1969; LXIII B:45
- 16 Sell D D, Lawaetz P. *Phys. Rev. Lett.*, 1971, **26**:311
- 17 Camassel J, Merle P, Mathieu H, *et al. Phys. Rev.*, 1978, **B 17**:4718
- 18 Baldereschi A, Lipari N O. *Phys. Rev.*, 1971, **B 3**:439
- 19 Berg R S, Mavalvala N, Steinberg T, *et al. J. Electron. Mater.*, 1990, **19**:1323
- 20 Borkovskaya O Yu, Dmitruk N L, Litovshenko V G, *et al. Phys. Stat. Sol.*, 1984, **a 84**:285

**INVESTIGATION OF FREE EXCITONS
IN UNDOPED MOCVD GaAs EPITAXIAL LAYER OF DIFFERENT
THICKNESSES BY PHOTOCONDUCTIVITY**

Wu Fengmei Shi Yi

(Department of Physics, Nanjing University, Nanjing, Jiansu 210008, China)

Martin Parenteau Anouar Jorio Cosmo Carlone

(Département de Physique, Université de Sherbrooke, Sherbrooke J1K 2R1, Canada)

Abstract The properties of the free-exciton transitions in undoped MOCVD GaAs epitaxial layer of thicknesses varying from 4 to 30 μm were determined by using the photoconductivity measurements. It was found that as the thickness is increased, the binding energy R_x increases, and the free exciton peak for $n=1$ shifts slightly towards lower energies, but both the intensity of the higher excitonic levels and the lifetime τ of the excitons decrease. These effects were attributed mainly to the defects and electrical field near the surface of the epilayer. Finally, the photoluminescence results and the influence of the measurement temperature on them were also discussed.

Key words GaAs epitaxial layer, free exciton, photoconductivity, photoluminescence.