

金属有机物化学气相沉积 GaAs/Si 外延层中 1.13eV 发光带特性研究*

赵家龙 高 瑛 刘学彦 窦 恺 黄世华 虞家琪

(中国科学院长春物理研究所, 激发态物理开放实验室, 吉林, 长春, 130021)

梁家昌

(中国民用航空学院, 天津, 300300)

高鸿楷

(中国科学院西安光机所, 陕西, 西安, 710068)

摘要 用不同温度和激发强度下的近红外光致发光研究了金属有机物化学气相沉积方法在 Si 衬底上生长的 GaAs 外延层中的 1.13eV 发光带的发光特性, 表明此发光带为施主-受主对复合发光. 根据 1.13eV 发光带的峰值能量和发光强度随温度和激发强度的变化关系, 确定施主和受主的束缚能分别为 5 和 295meV, 并证实 GaAs/Si 外延层中的 1.13eV 发光为硅施主-镓空位受主对的复合发光.

关键词 近红外, 光致发光, 深能级, GaAs/Si.

引言

近年来, 随着光子技术及材料生长技术的发展, 在 Si 衬底上能够异质外延 III-V 族半导体化合物, 例如 GaAs 等, 为实现光电子集成电路展示了新途径, 但由于 GaAs 与 Si 的晶格失配率很大(4.1%)及它们热膨胀系数的差异, 会在 GaAs 外延层中导致高位错密度和应力, 产生各种缺陷, 严重地影响了 GaAs/Si 材料的性质. 许多科学家利用 X 光衍射、光致发光、喇曼光谱和光反射光谱等技术研究了 GaAs/Si 的晶体结构、应力和发光特性, 而有关 GaAs/Si 外延层中深能级发光的研究很少^[1].

本文测量了在 Si 衬底上生长的 GaAs 薄膜中的深能级光致发光谱, 通过改变温度和激发光强度, 着重研究 GaAs/Si 外延层中的 1.13eV 发光带的发光特性, 探讨此深能级发光的辐射机理和来源.

* 国家自然科学基金和中国科学院长春物理研究所激发态物理开放研究实验室资助项目
本文 1994 年 7 月 12 日收到, 修改稿 1995 年 1 月 11 日收到

1 实验

实验样品是金属有机物化学气相沉积(MOCVD)法在 n 型 Si 衬底上生长的 GaAs 外延层. Si 衬底是(100)晶向,偏向(110)4°,装炉前用 NH₄OH、H₂O₂、H₂O 和 HCl、H₂O₂、H₂O 溶液先后加热清洗,然后用 HF 腐蚀 1~2min,去离子水冲洗后装入反应室.生长前高温 1000℃通 AsH₃ 处理 10min,降温到 400~450℃,生长 GaAs 过渡层 25nm,再升温到 700℃,以三甲基镓和砷烷为原料, V / ■ 比为 30,生长速率为 100nm/min,生长膜厚为 1.5μm GaAs 单晶.用电化学 C-V 法测定 GaAs 外延层中载流子浓度约为 2.5×10¹⁷ cm⁻³.

近红外光致发光测量用 He-Ne 激光器产生的 632.8nm 激光做激发光源.变温光谱用氦气循环的低温恒温器做控温装置完成,用中性减光板调节激发光的强度,其强度变化范围为 10⁻²~10²W/cm⁻².发光用 MД P-2 型光栅单色仪进行分光,再利用液氮冷却的 EO-817L 型 Ge 探测器和 EG&G 锁相放大器接收,调制频率为 800Hz,最后用 X-Y 记录仪记录.

2 结果和讨论

图 1 是 Si 衬底上生长的 GaAs 样品在 77K 温度下的近红外光致发光谱,激发强度约为 1.0W/cm².用计算机按高斯线型对光谱进行拟合分峰,以确定发光峰的峰值位置、半宽度和相对发光强度,得到的拟合曲线如图 1. GaAs/Si 外延层的发光光谱可分解成 5 个主要的发光峰,其峰值能量分别 A(1.13eV)、B(1.04eV)、C(0.93eV)、D(0.84eV)和 E(0.78eV).此外,在 GaAs 薄膜中观测到的 1.32eV 发光带被认为与镓的反位缺陷(Ga_{As})有关^[2].

图 2 为 GaAs/Si 外延层在不同温度下的深能级发光谱,我们可以看到,当测量温度改变时,近红外发光谱线形发生明显变化,特别是 A 峰(1.13eV)和 B 峰(1.04eV).温度上升到 200K 左右时,A 峰基本消失,此时 B 峰成为 GaAs 外延层中主要的近红外发光.这里我们主要讨论发光峰 A 的发光特性.根据 GaAs 外延层中发光带 A 的发光强度随温度的变化曲线,有

$$I=C\exp(\Delta E/KT), \quad (1)$$

式中 I 为发光强度, C 为常数.对于发光带 A,当温度从 14K 升高到 100K 时,其发光强度变化不大,温度继续升高,其发光强度迅速减弱,到 200K 时完全猝灭.由式(1)可得发光带 A 的热激活能 ΔE_1 为 0.17eV,此值与 GaAs 样品^[3]中峰值为 1.22eV 的发光带的热激活能一致.我们测量了 GaAs 外延层中发光带 A 的半宽度随温度的变化关系曲线.随着温度升高,发光带的半宽度明显增加.根据位形坐标模型^[3],半宽度随温度的变化可表示为

$$W(T)=(8\ln 2)^{1/2}S^{1/2}\hbar\omega[\coth(\hbar\omega/2kT)]^{1/2}, \quad (2)$$

式中 S 为 Huang-Rhys 因子, $\hbar\omega$ 为振动声子能量.由式(2)拟合实验数据,得到发光带 A 的 Huang-Rhys 因子 $S=4.5$,振动声子能量 $\hbar\omega=20\text{meV}$,进而可确定 1.13eV 发光带的

Frank-Condon 位移 Δ_{FC} 为 90meV.

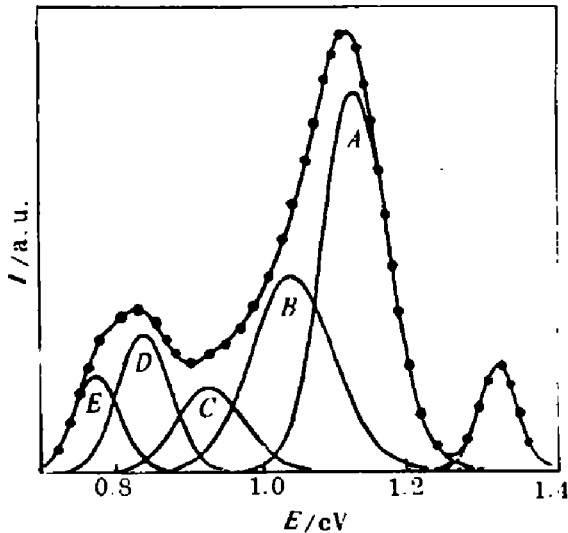


图 1 Si 衬底 GaAs 样品的光致发光光谱
(圆点为实验点,实线为拟合曲线)

Fig. 1 Photoluminescence spectra of GaAs epilayer grown on Si

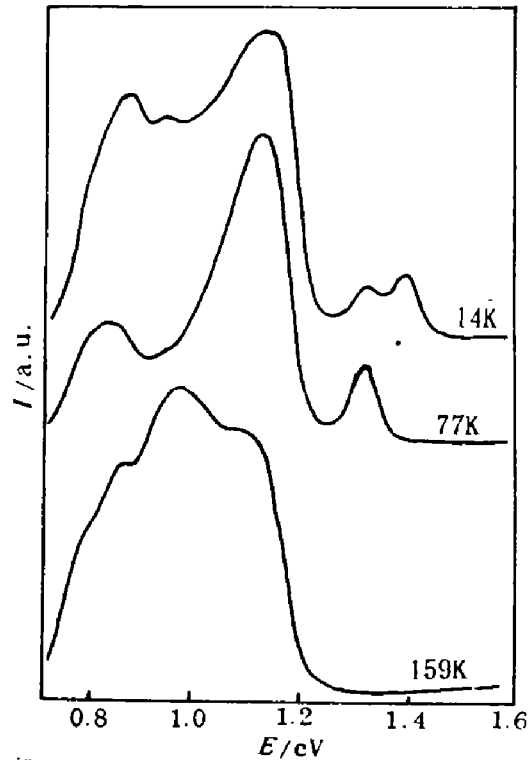


图 2 GaAs 外延层在不同温度下的光致发光光谱

Fig. 2 Photoluminescence spectra of GaAs epilayer at various temperatures

图 3 给出发光带 A 的峰值能量随温度的变化曲线,从图中可看到,随着温度的升高,由于中性浅施主的电离,施主-受主对(DAP)跃迁过渡到导带电子 \rightarrow 受主(eA)复合,导致发光带 A 的峰值能量逐渐向低能方向移动,到 200K 时,其峰值移动约 30meV. 根据导带电子 \rightarrow 受主(eA)复合模型^[2,4],eA 跃迁的峰值能量可用下式描述:

$$h\nu = E_g(T) - E_a + E_k, \quad (3)$$

式中 E_k 为载流子的动能, E_a 为受主的束缚能. 最近 Liang 等^[5]已报道,对于施主-受主对(DAP)复合发光带,由于存在较强的电子与声子耦合,必须考虑 Frank-Condon 位移能,因此,eA 跃迁的峰值能量表达式应修改为

$$h\nu = E_g(T) - E_a - \Delta_{FC} + E_k. \quad (4)$$

当样品温度为 T ,且完全有序相中的带隙值为 $E_g(T)$ 时,对于 GaAs,可表示为^[6]

$$E_g = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{(\beta + T)}, \quad (5)$$

式中 $E_g(0) = 1.517\text{eV}$, $\alpha = 5.6 \times 10^{-4}\text{eV/K}$, $\beta = 226\text{K}$. 利用式(4),取 $E_k = kT$,拟合实验点,获得受主的束缚能 E_a 为 295meV.

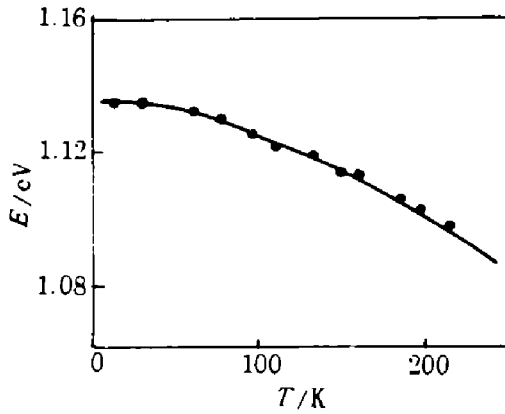


图3 GaAs 外延层中发光带 A 的峰值能量随温度的变化关系

Fig. 3 Temperature dependence of peak energy for the 1.13eV PL band

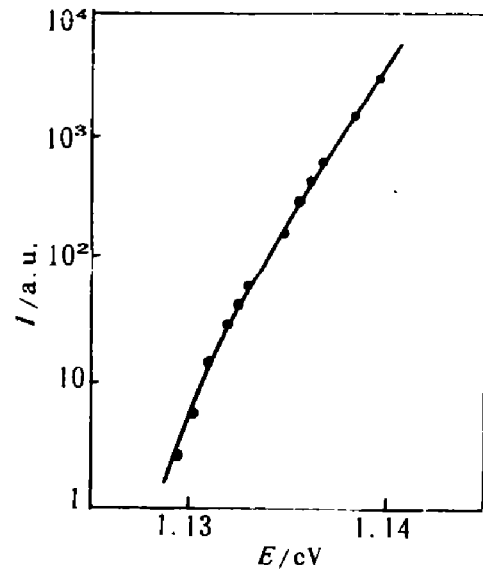


图4 GaAs 外延层中的 1.13eV 发光带与激发强度的依赖关系

Fig. 4 Excitation intensity dependence of the peak energy for 1.13eV emission of GaAs epilayer

我们在液氮温度测量了不同激发强度下 GaAs/Si 外延层的光致发光谱,发现 1.13 eV 发光带的光致发光强度与激发强度成正比. 图 4 表示在液氮温度下 1.13eV 发光带的发光峰值随激发强度而改变的情况. Zachs^[7]等人已表明,这种近似反 S 形状的发光峰值与激发强度的关系是典型的施主-受主对复合发光. 图 4 所示的实验曲线可用 Zachs 等给出的下述关系式拟合:

$$I_{ex} = D \frac{(h\nu - h\nu_{\infty})^3}{h\nu_B + h\nu_{\infty} - 2h\nu} \exp\left(-\frac{2(h\nu_B - h\nu_{\infty})}{h\nu - h\nu_{\infty}}\right), \quad (6)$$

式中 I_{ex} 为激发强度, $h\nu$ 为发光带的峰值, D 为比例系数. $h\nu_B$ 及 $h\nu_{\infty}$ 则分别与高激发强度及低激发强度相关连,特别是 $h\nu_{\infty}$, Zachs 等给出的表示式为

$$h\nu_{\infty} = E_g - (E_d + E_a), \quad (7)$$

$h\nu_{\infty}$ 代表施主-受主对相距无限远时的复合发光的峰值能量,式中 E_g 为样品的带隙值, $E_d + E_a$ 为导带下的施主能级与价带上的受主能级的能量之和. 我们已经报道过^[5],对于施主-受主对复合发光带,由于存在着电子-声子耦合,所以必须计及 Frank-Condon 位移能,因而施主-受主对复合发光峰 $h\nu$ 的表达式应修改成

$$h\nu = E_g(T) - (E_d + E_a - \frac{e^2}{\epsilon r}) - \Delta_{FC}, \quad (8)$$

式中 $-e^2/\epsilon r$ 为施主-受主对的库仑能. 考虑 Frank-Condon 位移能后,式(7)应修改成

$$h\nu_{\infty} = E_g - (E_d + E_a) - \Delta_{FC} \quad (9)$$

用式(6)去拟合图 4, 得 $h\nu_{\infty} = 1.117 \pm 0.002 \text{eV}$, $h\nu_B = 1.169 \pm 0.002 \text{eV}$. 再把 Δ_{FC} 、 $E_g(77\text{K})$ 、 $h\nu_{\infty}$ 的值代入式(9), 得到 $E_d + E_a = 300 \text{meV}$, 前面已求得 $E_a = 295 \text{meV}$, 因此确定 $E_d = 5 \text{meV}$.

虽然有关 GaAs/Si 外延层中的深能级发光研究报道很少, 但 GaAs 材料中的深能级发光及来源一直受到广泛而深入的研究, 尤其是 GaAs 晶体或者其同质外延材料中的 1.22 或 1.17eV 发光被认为是来源于硅施主-镓空位受主对 ($\text{Si}_{\text{Ga}}-\text{V}_{\text{Ga}}$) 之间的跃迁^[1,3]. 根据上面对 GaAs/Si 外延层中 1.13eV 发光带的测量结果, 证实其与 1.22eV 发光带的发光特性相似^[3]. 通常, 硅取代镓的位置形成硅施主, 位于导带下 5meV 左右^[8,9]. 在样品生长过程中, 未故意掺杂硅, 但是 Si 衬底的自掺杂可能在

GaAs 外延层中引起硅取代镓的位置, 形成硅施主 (Si_{Ga}). GaAs 外延层中的镓空位位于价带之上约为 0.3eV^[3,8,10,11]. 因此表明 GaAs/Si 外延层的 1.13eV 发光为硅施主-镓空位受主对 ($\text{Si}_{\text{Ga}}-\text{V}_{\text{Ga}}$) 之间的复合发光, 对应的能级位形坐标如图 5. 同 GaAs 单晶材料中的 1.22eV 和同质外延 GaAs 薄膜中的 1.17eV 发光带相比, Si 衬底上异质外延 GaAs 薄膜中的硅施主-镓空位受主对复合发光为 1.13eV, 这一峰值位置的变化可能由于 GaAs 与 Si 之间大的晶格失配率和它们的热膨胀系数不同所导致的应力引起的.

3 结论

在 Si 衬底上生长的 GaAs 样品中, 测量到 5 个深能级发光峰: A(1.13eV), B(1.04eV), C(0.93eV), D(0.84eV) 和 E(0.78eV). 根据变温和变激发强度的近红外光致发光光谱, 系统地研究了 1.13eV 发光带的发光特性, 并证实 1.13eV 发光可能来源于硅施主-镓空位受主对 ($\text{Si}_{\text{Ga}}-\text{V}_{\text{Ga}}$) 之间的复合发光, 有关其他深能级发光的本质正在研究中. GaAs/Si 外延层中的深能级退化材料的光电性能. 因此, 研究 GaAs/Si 外延层中的深能级发光特性, 弄清它们的来源是非常必要的.

参考文献

- 1 Fouquet J E, Saxena R R, Patterson G A. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1989, **25**(5):1025
- 2 Yu P W, Fischer D W, Szelove J R. *Semicond. Sci. Technol.*, 1992, **7**(4):556
- 3 Williams E W. *Phys. Rev.*, 1968, **168**(3):922
- 4 Colbow K. *Phys. Rev.*, 1966, **141**(2):742

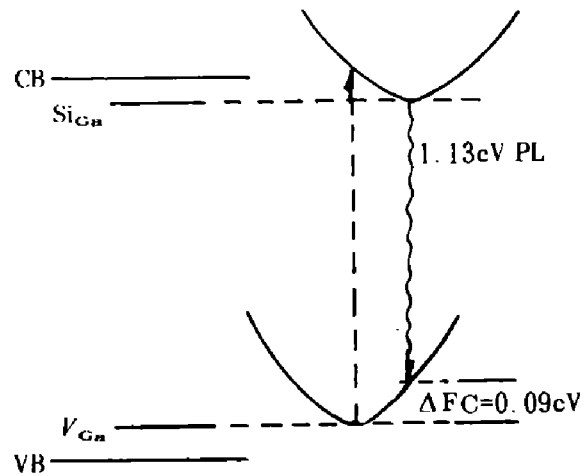


图 5 DAP 发光的位形坐标示意图
Fig. 5 Schematic diagram of configuration coordination model of DAP luminescence with electron-phonon coupling

- 5 Liang J C, Gao Y, Zhao J L. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1993, **12**(6):355
- 6 Kim C K, Lautenschlager P, Cardona M. *Solid State Commun.*, 1986, **59**(12):797
- 7 Zachs E, Halperin A. *Phys. Rev.*, 1972, **B6**(8):3072
- 8 Bridges F, Davies G, Robertson J, *et al.* *J. Phys., C*, 1990, **2**(16):2875
- 9 McQuaid S A, Nawman R C, Missous M, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **61**(25):3008
- 10 Ohbu I, Takahama M, Hiruma K. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **61**(14):1679
- 11 Xu H, Lindefelt A. *Phys. Rev.*, 1990, **B41**(9):5979

CHARACTERISTIC STUDY OF 1.13eV PHOTOLUMINESCENCE BAND IN GaAs EPILAYERS GROWN ON Si BY MOCVD*

Zhao Jialong Gao Ying Liu Xueyan Dou Kai Huang Shihua Yu Jiaqi

(Laboratory of Excited State Processes, Changchun Institute of Physics,
Chinese Academy of Sciences, Changchun, Jilin 130021, China)

Liang Jiachang

(Department of Basic Sciences, Civil Aviation Institute of China, Tianjin 300300, China)

Gao Hongkai

(Xi'an Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Xi'an, Shaanxi 710068, China)

Abstract A study of the 1.13eV photoluminescence (PL) band in GaAs epilayers grown on Si by metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) was made at various temperatures and excitation intensities. The 1.13eV PL band can be explained in terms of the recombination luminescence of the donor-acceptor pair. Changes in PL emission energy and PL intensity as a function of temperature and excitation intensity lead to the identification of a 295meV deep acceptor and a 5meV shallow donor. It was verified that the 1.13 eV PL band originates from the recombination luminescence of a Si donor on Ga site and the next-nearest neighbor Ga vacancy acceptor.

Key words near-infrared, photoluminescence, deep level, GaAs/Si.

*The project supported by the National Natural Science Foundation of China and the Laboratory of Excited State Processes, Changchun Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences