

14 383 — 388

GaAs 中 Be 受主的光热电离光谱研究*

袁先漳 陆卫 史国良 陈益栋 陈张海 李 宁 沈学础

(中国科学院上海技术物理研究所, 红外物理国家重点实验室, 上海, 200083)

TN304-23

摘要 应用光热电离光谱方法研究了 MBE 生长 GaAs 薄膜中 Be 受主的杂质能级. 通过与理论计算的比较, 将观测到的 3 个跃迁峰归属于 G 线、C 线和 D 线跃迁, 同时在实验上也观察到 Be 受主 $1s_{3/2}(\Gamma_6^+)$ 态到 $2p_{1/2}(\Gamma_6^-)$ 态跃迁, 由实验结果算得 Be 受主的电离能为 28.6meV.

关键词 浅杂质, 受主, 光热电离光谱.

砷化镓 半导体 铍

PHOTOTHERMAL IONIZATION SPECTROSCOPY OF BE ACCEPTOR IN GaAs*

YUAN Xian-Zhang LU Wei SHI Guo-Liang CHEN Yi-Dong
CHEN Zhang-Hai LI Ning SHEN Xue-Chu

(National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese
Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract The photothermal ionization spectroscopy (PTIS) was employed to study Be shallow acceptor states in MBE-grown GaAs films. The G line, C line and D line transitions were observed and attributed to the ones from the ground state $1s_{3/2}(\Gamma_6^+)$ of Be acceptor to the first three excited odd-parity states $2p_{3/2}(\Gamma_6^-)$, $2p_{5/2}(\Gamma_6^-)$ and $2p_{1/2}(\Gamma_6^-)$, respectively through comparison with theoretical calculation. The transition from the ground state $1s_{3/2}(\Gamma_6^+)$ to the excited state $2p_{1/2}(\Gamma_6^-)$ was also observed. According to the PTIS, the binding energy of Be acceptor in GaAs was deduced to be 28.6meV.

Key words shallow impurity, acceptor, photothermal ionization spectroscopy.

引言

浅杂质特性是半导体材料和器件应用的重要物理基础之一, 人们对 GaAs 的浅杂质的光谱行为已作了系统的实验和理论研究^[1]. 相对施主浅杂质而言, 受主浅杂质性能由于价带多带简并与耦合效应而显得更为复杂, 且相对研究较少. 最近, Fiorentini^[2]利用 EMT(有效质量理论)重新计算了 GaAs 中浅替位式受主杂质的能级, 计算中采用了 Baldereschi-Lipari^[3,4]方法, 即把受主哈密顿分解为球对称项和立方对称项. 在 Fiorentini 的计算中, 考虑了立方对称和自旋分裂带耦合等效效应, 从而得到了更为精确的受主态能级信息.

早期 GaAs 浅受主的远红外吸收谱和光电导谱

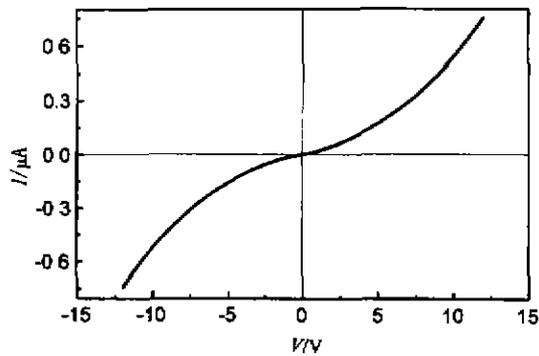
研究主要集中在 LPE 和 VPE 外延膜^[5], 以及 SI(半绝缘)GaAs^[6]体晶材料. C 和 Zn 是这些材料中最常见的残留受主, 但是由于它们的谱线重叠, 所以往往造成谱图分析上一定的困难.

Lewis^[7]用远红外吸收谱的方法研究了 MBE 生长 GaAs 中故意掺杂 Be 杂质的能级, 并和 Mc Combe^[8]等人的远红外吸收谱结果进行了比较.

在本工作中, 我们采用高灵敏度的光热电离光谱 PTIS(photothermal ionization spectroscopy)方法研究了 MBE 外延生长 GaAs 中 Be 受主的杂质能级. 通过制备在深低温下欧姆接触良好的电极, 在 18K 和 4.2K 两个温度点上, 得到了 Be 受主态 G 线、D 线和 C 线跃迁, 并且清晰地观测到远红外吸收测量中不甚清晰的 A 线跃迁.

* 国家自然科学基金(编号 19674060)资助项目
稿件收到日期 2000-01-19, 修改稿收到日期 2000-03-22

* The project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 19674060).
Received 2000-01-19, revised 2000-03-22

图1 样品在 $T=12\text{K}$ 时的 $I-V$ 曲线Fig.1 $I-V$ characteristic of the sample at $T=12\text{K}$

1 实验

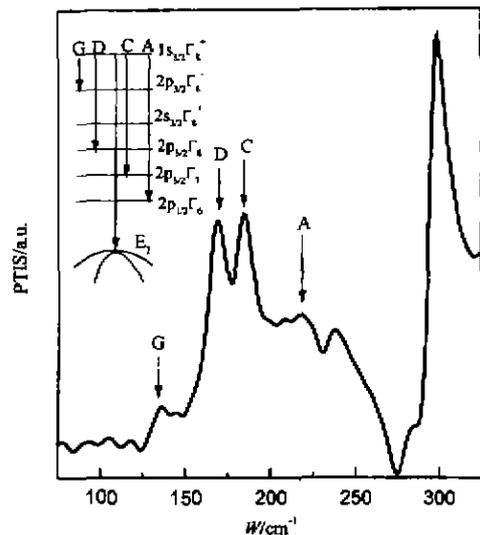
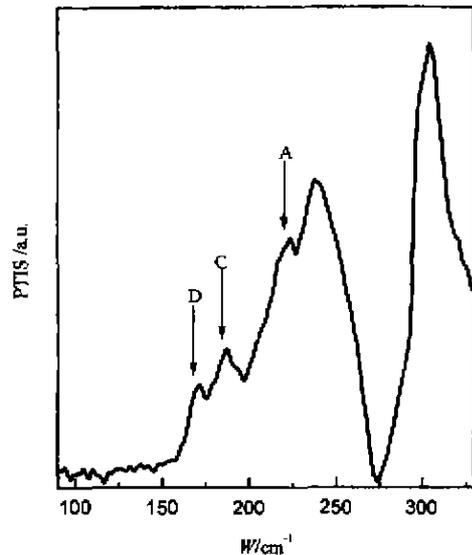
本文所采用的样品为 MBE 生长的 GaAs 薄膜^[9], 标称的 Be 受主浓度为 10^{16}cm^{-3} , 膜厚度为 $4\mu\text{m}$, 衬底为半绝缘的 GaAs. 由 Hall 效应测量得到 300K 时空穴浓度和迁移率分别为 $8.9 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$, $3258\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$; 77K 下分别为 $1.29 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$, $9150\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$.

我们采用金属化的方法制备欧姆接触电极. 首先在样品两侧表面蒸一层 In, 再盖上一层 Au 作为保护, 然后样品在高纯 N_2 保护下 420C 退火, 退火时间为 60s. 图 1 为样品在 12K 时的 $I-V$ 曲线, 从图中可以看出, 当样品上所加偏置电压为 $8 \sim 12\text{V}$ 时, 样品电阻高达十几兆欧, 但 $I-V$ 曲线基本上呈现线性特征, 也就是说, 样品电极在深低温下基本保持了欧姆接触特性.

光热电离谱的测量采用 Bruker IFS-113V 型红外傅里叶光谱仪和 Oxford 104 型流动式光学低温杜瓦进行, 样品被安装在一个冷瓶式紫铜样品架上, 样品温度通过 $10\mu\text{A}$ 恒流条件下经过定标的 107Ω 碳电阻温度计测量, 由样品光热电离过程产生的电信号首先经过低噪声前置放大器放大, 再输入傅里叶光谱仪数据处理系统.

2 实验结果及讨论

图 2 和 3 分别为样品在 18K 以及 4.2K 时的远红外光电导响应谱, 光谱分辨率为 1.0cm^{-1} . 从图中我们可以看到, Be 受主杂质束缚空穴从基态到价带连续态跃迁形成一个较宽的光电导响应带, 中间凹下去的一段光频区起因于 GaAs 的剩余射线带 ($269 \sim 292\text{cm}^{-1}$)^[10]. 图 2 和 3 中标记为 G 线 (135.4cm^{-1})、D 线 (168.6cm^{-1}) 和 C 线 (183.7cm^{-1}) 的光

图2 样品在 $T=18\text{K}$ 时的光热电离光谱Fig.2 PTIS of the sample at $T=18\text{K}$ 图3 样品在 $T=4.2\text{K}$ 时光热电离光谱Fig.3 PTIS of the sample at $T=4.2\text{K}$

电导响应峰, 从 18K 到 4.2K 基本没有移动, 它们分别对应受主空穴从偶宇称基态 $1s_{3/2}(\Gamma_4^-)$ 吸收远红外光子到 3 个奇宇称束缚激发态 $2p_{3/2}(\Gamma_3^-)$ 、 $2p_{5/2}(\Gamma_5^-)$ 和 $2p_{3/2}(\Gamma_7^-)$ 的跃迁, 这些处在激发态的空穴通过吸收声子跃迁到价带成为对电导有贡献的载流子, 此即所谓的光热电离过程. 这里采用的跃迁标记符号 G、D 和 C 等最早被用来标记 Ge 中的受主态^[11], 现已被文献普遍采用, 相应的杂质能态间跃迁如图 2 中插图所示. 表 1 列出了我们的实验结果和 Fiorentini 最新理论计算值^[2] 的比较, 同时, Lewis^[7] 由红外吸收测量得到的跃迁能也已列上.

表 1 GaAs 中 Be 能级跃迁能实验与理论对照
Table 1 Experimental and theoretical transition energies of Be level in GaAs

跃迁 标记	跃迁能		
	Lewis ^[7] 的结果 (cm ⁻¹)	本工作 (cm ⁻¹)	Florentini ^[2] 理论值 (cm ⁻¹)
G	134.4	135.4	129.4
D	166.8	168.6	167.6
C	182.3	183.7	180.9
A		219.1	

可以看出,我们测得的谱线位置和理论值较好相符.

我们知道,GaAs 的价带远比导带复杂.不考虑自旋的影响,价带顶在布里渊中心 Γ 点由 3 个类 p ($l=1$) 能态组成,因而是三度简并的;考虑到自旋,则为六度简并;进一步考虑到自旋轨道耦合作用,新生成的态通过它们的总角动量 J 和沿某一方向角动量分量 m_J 来标记,即四度简并态 $J=3/2$ ($m_J=\pm 3/2, \pm 3/2$) 和二度简并态 $J=1/2$ ($m_J=\pm 1/2$). $J=3/2$ 带和 $J=1/2$ 带被 $\Delta=340\text{meV}$ 的自旋轨道分裂隔开,其中 $J=3/2$ 带位于价带顶.在波矢 k 不等于零的非布里渊中心处, $J=3/2$ 带简并部分消除,分裂为 2 个二度简并 Kramers 带, $m_J=\pm 3/2$ 的重空穴带和 $m_J=\pm 1/2$ 的轻空穴带.因此,结合 EMT 理论,浅受主态问题可以理解成一个自旋为 3/2 的单粒子处于屏蔽库仑势场中,其总角动量由空穴的自旋量 3/2 和类氢包络轨道角动量耦合得到.另外,GaAs 价带具有 T_d 群对称性,受主态采用 T_d 点群的不可约表示来标记,所以,通常把它们记为 $1s_{3/2}(\Gamma_8^-)$ 、 $2p_{3/2}(\Gamma_8^-)$ 、 $2p_{5/2}(\Gamma_8^-)$ 和 $2p_{5/2}(\Gamma_7^-)$ 等,空穴在这些能级间的跃迁即为上述的 G、D 和 C,如图 2 中插图所示.

与图 2 中 $T=18\text{K}$ 的谱图相比,图 3 中在 $T=4.2\text{K}$ 时没有观测到 G 线.我们知道,对于 G 线来说,末态 $2p_{3/2}(\Gamma_8^-)$ 比 D 线末态 $2p_{5/2}(\Gamma_8^-)$ 和 C 线末态 $2p_{5/2}(\Gamma_7^-)$ 距离价带顶更远,在光热电离的第二步过程中,受主激发态空穴需要能量更高的声子帮助才能到达价带,从而可以利用的声子数按指数规律减少,所以在 4.2K 时往往很能观测到 G 线,这和 Kirkman^[5]报导的 LPE 生长 GaAs 中 C 和 Zn 的光热电离谱结果是一致的.Kirkman 在测量中还发现, $T=4.2\text{K}$ 时,甚至于 D 线和 C 线都只能在信噪比特别高的样品中看到.

从 4.2K 到 18K ,D 线、C 线强度和到连续态跃迁背景强度的比值明显变大,这归因于随着温度的

升高,受激空穴在激发态上有更大的机率被声子从受主激发态激发到价带.但是,当温度进一步升高时,受主杂质将会发生严重的热电离,即声子直接把空穴从杂质基态激发到价带,这使光热电离信号急剧下降而难以检测.在我们的实验中,当样品温度高于 25K 时,光热电离信号的信噪比随温度上升而急剧下降,基本不可检测.

无论是 $T=4.2\text{K}$ 还是 $T=18\text{K}$ 时,我们在 219.1cm^{-1} 处明显看到一个响应峰.Lewis^[7]在吸收谱测量中此处没有看到吸收峰,而 McCombe^[8]虽然标记了一个位于 220cm^{-1} 处的“A”线,但它引起的相对透过率下降大约为 1%,在谱图上比较不明显的,而在光热电离谱的测量中,这个峰可以明确无误地辨认出来,这充分体现了光热电离谱较普通的透射测量具有更高的灵敏度.对比 GaAs 中 C、Mg 和 Zn 杂质研究^[5]的结果,我们把这个响应峰指认为 $1s_{3/2}(\Gamma_8^+)$ 到 $2p_{1/2}(\Gamma_6^-)$ 的跃迁,并采用和 McCombe 相同的记号来标记它,如表 1.

对 Be 受主 $1s_{3/2}(\Gamma_8^+)$ 基态结合能的确定通常采用的方法是把实验测定的 C 线能量值加上理论计算出的 $2p_{5/2}(\Gamma_7^-)$ 态结合能值.C 线是从 $1s_{3/2}(\Gamma_8^+)$ 到 $-2p_{5/2}(\Gamma_7^-)$ 的跃迁, $2p_{5/2}(\Gamma_7^-)$ 能级基本不受中心原胞势影响,可以很好地用 EMT 理论描述;而且 C 线往往较强,位置容易确定.采用这种方法,我们定出的 Be 杂质的结合能 E_1 为 28.6meV 与和 PL 测量^[12]结果一致.

在光热电离谱测量中,我们还尝试在远红外光辐照样品同时加可见光照射,发现响应谱基本没有变化.与此不同的是,Shubert^[6]等在对 LEC 生长 SI (半绝缘)GaAs 样品中残留的 C 和 Zn 杂质远红外透射谱研究中发现,当另外加上小于 0.6eV 的光辐照时,样品的远红外杂质吸收明显加强.这是由于在 SI GaAs 中存在 As 占据 Ga 位而形成的 EL2 深能级施主中心,通常受主态被补偿而难以检测.光照射后 EL2 中心变成亚稳态,电子重新被束缚,空穴得到了释放.而在 MBE 样品中,由于薄膜质量较高,不存在这种机制.

3 结论

用高灵敏度的光热电离光谱方法研究了 MBE 生长 GaAs 中浅受主杂质 Be 在 18K 和 4.2K 的能级跃迁,结果和理论值符合得较好.首次在实验上明确看到了 $1s_{3/2}(\Gamma_8^+)$ 态到 $2p_{1/2}(\Gamma_6^-)$ 态跃迁,由实验算出的电离能与 PL 测量值相符.附加可见光照射

对 Be 受主态特性无明显影响.

REFERENCES

- [1] Ramdas A K, Rodriguez S. Spectroscopy of the solid-state analog of the hydrogen atom: donors and acceptors in semiconductors, *Rep. Prog. Phys.*, 1981, **44**: 1297
- [2] Fiorentini V. Effective-mass single and double acceptor spectra in GaAs, *Phys. Rev. B*, 1995, **51**(15): 10161
- [3] Baldereschi A, Lipsti N O. Spherical model of shallow acceptor states in semiconductors, *Phys. Rev. B*, 1973, **8**(6): 2697
- [4] Baldereschi A, Lipsti N O. Cubic contributions to the spherical model of shallow acceptor states, *Phys. Rev. B*, 1974, **9**(4): 1525
- [5] Kirkman R F, Stradling R A, Lin-Chung P J. An infrared study of the shallow acceptor states in GaAs, *J. Phys. C*, 1978, **11**: 419
- [6] Atzmüller R, Dahl M, Schubert J, *et al.* Far-infrared Zeeman spectroscopy of shallow C- and Zn-acceptors in GaAs, *J. Phys. Condens. Matter*, 1991, **3**: 6775
- [7] Lewis R A, Cheng T S, Henini M, *et al.* Energy states of Be in GaAs, *Phys. Rev. B*, 1996, **53**(19): 13829
- [8] Reeder A A, Mercy J-M, McCombe B D. Effects of confinement on shallow donors and acceptors in GaAs/AlGaAs quantum wells, *IEEE J. Quantum Electron.*, 1988, **24**(8): 1690
- [9] CHEN Yi-Dong, LIU Xing-Quan, LU Wei, *et al.* Study of the GaAs, AlGaAs MBE growth dynamics, *J. Infrared Millim. Waves* (陈益栋, 刘兴权, 陆卫, 等. GaAs 和 AlGaAs MBE 外延生长动力学研究, *红外与毫米波学报*), 2000, **19**(1): 67-70
- [10] Aspnes D E. *Properties of Gallium Arsenide*. 2nd ed. London: INSPEC, 1990: 151
- [11] Fisher P, Fan H Y. Optical and magneto-optical absorption effects of group III impurities in germanium, *Phys. Rev. Lett.*, 1959: 456
- [12] Masselink W T, CHANG Yia-Cung, Morkoc H. Acceptor spectra of Al_xGa_{1-x}As-GaAs quantum wells in external fields: electric, magnetic and uniaxial, *Phys. Rev. B*, 1985, **32**: 5190