

金属有机化学气相沉积 GaAs/Si 外延层中的 深能级发光对温度的依赖关系*

赵家龙 高 瑛 刘学彦 苏锡安

(中国科学院长春物理研究所 长春 130021)

梁家昌

高鸿楷 龚 平 王海滨

(中国民用航空学院 天津 300300)

(中国科学院西安光机所 西安 710068)

摘要 本文测量了用金属有机化学气相沉积(MOCVD)方法在 Si 衬底上生长的 GaAs 外延层中的深能级发光光谱对温度的依赖关系,系统地研究了 1.13 和 1.04eV 发光带的发光强度,峰值位置和半宽度随着温度的变化关系,获得了它们的热激活能, Huang-Rhys 因子, 振动声子能量和 Frank-Condon 位移,并讨论其来源。

PACC: 7855, 7155, 7865, 8115H

1 引言

近年来, GaAs/Si 异质外延材料引起人们越来越多的重视和广泛的研究,这是由于它不仅具有 Si 材料的大面积、廉价、高热导和工艺成熟的优点,而且兼有 GaAs 的高迁移率和用于制作发光器件的特点,因此, GaAs/Si 外延材料将成为在集成光学和光电子学方面具有广泛应用前景的材料,但是由于 GaAs 与 Si 的晶格失配率(4.1%)以及它们热膨胀系数的差异,将在外延层中导致高位错密度和应力,产生各种缺陷,这些因素严重地影响 GaAs/Si 材料的性能. 许多科学家利用 X 光衍射^[1], 光致发光^[2,3], Raman 光谱^[4]和光反射光谱^[5]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报道很少^[6].

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光谱,研究其发光强度,峰值位置和半宽度随着温度的变化关系,计算其热激活能, Huang-Rhys 因子, 振动声子能量和 Frank-Condon 位移等特征参数,探讨其发光特性,讨论这些深能级发光的来源。

* 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课题

赵家龙 男, 1963 年生, 助研, 当前从事半导体低维材料的非线性光学和 III-V 族半导体材料的光学性质研究

高 瑛 女, 1939 年生, 副研, 当前从事发光二极管的辐射机理和 III-V 族半导体材料的深能级研究

刘学彦 男, 1953 年生, 工程师, 当前从事半导体材料的深能级和可见与近红外发光测量工作

1993 年 12 月 31 日收到初稿, 1994 年 4 月 23 日收到修改稿

2 实验

实验所用的样品是利用金属有机化学气相沉积(MOCVD)方法在 n 和 Si 衬底上生长的 GaAs 外延层. Si 衬底是(110)晶向,偏向(110)4°,装炉前用 NH_4OH , H_2O_2 , H_2O 和 HCl , H_2O_2 , H_2O 溶液先后加热清洗,然后用 HF 腐蚀 1—2 分钟,去离子水冲洗后装入反应室,生长前高温 1000℃ 通 AsH_3 处理 10 分钟,降温到 400—450℃,生长过渡层 25nm,再升温到 700℃,以三甲基镓和砷烷为原料, V / III 比为 30,生长速率为 100nm/分,生长 GaAs 单晶膜,膜厚为 1.5 μm . 利用电化学 C—V 测量,确定 GaAs 外延层中的载流子浓度约为 $2.5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$.

近红外光致发光测量是利用 He-Ne 激光器产生的 632.8nm 激光做激发光源,用氦气循环的低温恒温器做控温装置完成的,发光用 MDP-2 型光栅单色仪进行分光,再利用液氮冷却的 E0-817L 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.

3 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光谱,激发强度约为 1.0W/cm^2 . 从图中看出,在 Ge 探测器的测量范围内, GaAs 外延层的发光光谱是非常复杂的,并且是由许多重叠的发光谱峰所组成的宽带发光,这表明 GaAs/Si 外延层存在许多深中心,它们将严重地退化 GaAs 外延层的性能,因此对它们的发光特性及其来源的研究是非常必要的. 我们利用计算机按高斯线型对光谱进行似合分峰,以便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 所示, GaAs/Si 外延层的发光光谱可分解成 5 个主要的发光峰,其峰值能量分别如下: A (1.13eV), B (1.04eV), C (0.93eV), D (0.84eV) 和 E (0.78eV), Bonapsta 等在不掺杂的 p 型样品中在 $T=2\text{K}$ 时观察到分别处在 1.14 与 1.19eV 附近的两个发光峰^[7]. Piazza 等在分子束外延生长 Si 掺杂的 GaAs 样品中在 $T=80\text{K}$ 时观察到分别在 1.06 及 1.2eV 附近的两个光致发光峰^[8]. Marrakchi 等在 n 型 Si 掺杂的 GaAs 晶体样品中观察到分别处在 0.95 与 1.18eV 附近的两个发光峰^[9], Depraetere 等在不掺杂的 p 型 GaAs 样品中在 $T=77\text{K}$ 时观测到分别处在 0.82 与 1.13eV 附近的两个发光峰^[10]. Suemitsu 等在不掺杂的富砷的半绝缘 GaAs 样品中在 $T=4\text{K}$ 时观测到分别处在 0.7, 0.9 及 1.03eV 附近的三个光致发光峰^[11]. Viturro 等在分子束外延生长的不掺杂的

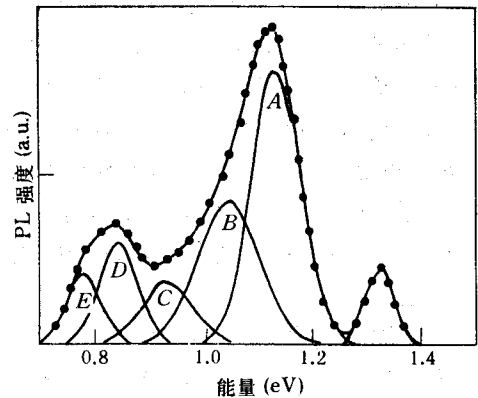


图 1 77K 温度下 Si 衬底上生长的 GaAs 样品的光致发光光谱
• 代表实验点 — 代表拟合曲线

GaAs 样品中观测到在 0.85eV 处有一肩峰, 在 1.0eV 附近则有一宽发光带^[12]. Windscheif 等在不掺杂、半绝缘的 GaAs 样品中在 $T=5\text{K}$ 观测到分别处在 0.7 与 0.8eV 附近的两个光致发光峰^[13], Yu 在不掺杂 GaAs 晶体样品中在 $T=4.2\text{K}$ 时观察到分别处在 0.68 和 0.77eV 附近的两个光致发光带^[14,15]. 特别是 Fouquet 等在 GaAs/Si 外延层中在 $T=3.9\text{K}$ 下观测到 0.98 和 1.13eV 两个发光峰^[6]. 这些实验观测值是与我们在图 1 中所示的液氮温度下 GaAs 外延膜的近红外光致发光光谱的五个分峰值极其相符合.

图 2 为 GaAs/Si 外延层在不同温度下的深能级发光光谱, 我们可以看到, 当测量温度改变时, 近红外发光光谱线形发生明显的变化, 特别是 A 峰 (1.13eV) 和 B 峰 (1.04eV). 随着温度上升到 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. 这里我们将主要讨论发光峰 A 和 B 随温度的变化.

GaAs 外延层中的发光带 A 和 B 的发光强度随温度的变化曲线如图 3 所示, 根据下式

$$I = K \exp(\Delta E/kT) \quad (1)$$

式中 I 为发光强度, K 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, 但当温度继续升高, 其发光强度迅速地减弱, 到 200K

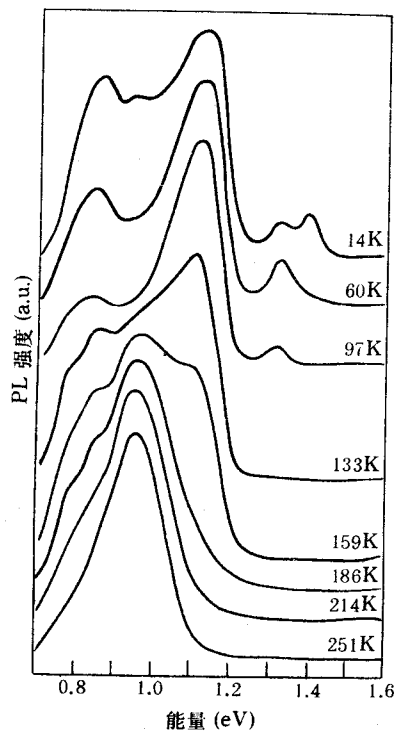


图 2 GaAs 外延层在不同温度下的光致发光光谱

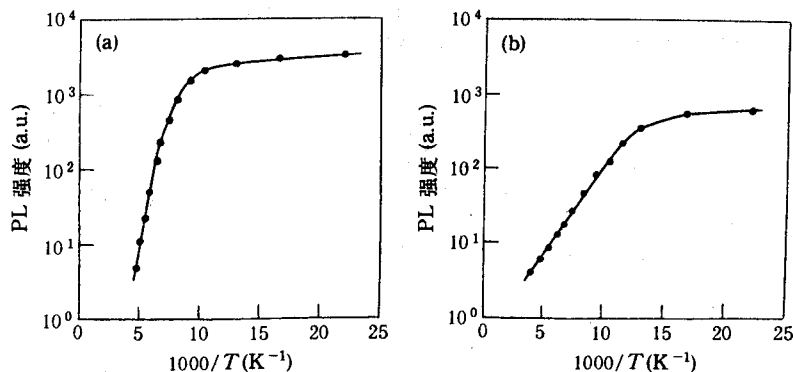


图 3 GaAs 外延层中发光带 A(a)和 B(b)的发光强度随温度的变化曲线

时完全猝灭. 由式(1), 获得发光带 A 的热激活能 ΔE_1 为 0.17eV, 此值与 GaAs 样品^[16]中峰值为 1.22eV 的发光带的热激活能一致. 同样, 可确定发光带 B 的热激活能 ΔE_2 为 0.048eV.

图 4 中(a)和(b)分别给出发光带 A 和 B 的峰值能量随温度的变化, 从图中可看到, 发

光带 A 的峰值能量随着温度升高,逐渐向低能方向移动,到 200K 时,其峰值移动约 30meV. 对于发光带 B,其峰值能量随温度的变化与发光峰 A 类似.

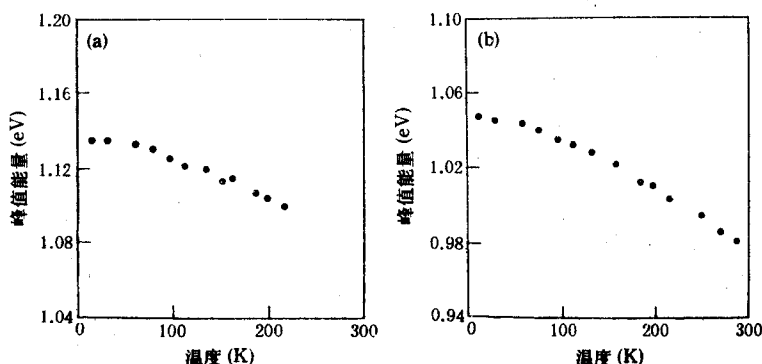


图 4 GaAs 外延层中发光带 A(a)和 B(b)的峰值能量随温度的变化关系

GaAs 外延层中发光带 A 和 B 的半宽度随温度的变化关系曲线如图 5 所示. 随着温度升高,发光带的半宽度明显地增加. 根据位形坐标模型^[16],半宽度随温度的变化可以用下式表示

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

式中 S 为 Huang-Rhys 因子, $\hbar\omega$ 为振动声子能量. 由式(2)拟合了实验数据,获得了发光带 A 的 Huang-Rhys 因子 $S=4.5$, 振动声子能量 $\hbar\omega=20\text{meV}$. 对于发光带 B, $S=2.4$, $\hbar\omega=36\text{meV}$. 进一步, 1.13 和 1.04eV 发光带的位移分别为 90 和 86meV.

虽然有关 GaAs/Si 外延层中的深能级发光研究报道很少,但是, 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^[6,16]. 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^[16]. 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}),因此, GaAs/Si 外延层的 1.13eV 发光可能为硅施主-镓空位受主对($\text{Si}_{\text{Ga}}-\text{V}_{\text{Ga}}$)之间的复合产生的. 同 1.22 或 1.17eV 发光带相比, GaAs 材料中的 0.96—

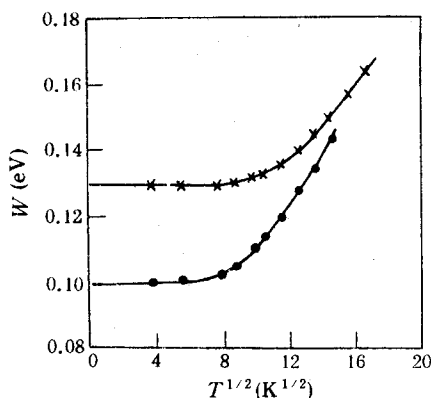


图 5 GaAs 外延层中发光带 A(·)和 B(×)的半宽度随温度的变化曲线

1.02eV 发光的来源和辐射机制尚无定论^[6,12,17-19],文献[17-19]认为它们来源于镓空位-镓空位($\text{V}_{\text{As}}-\text{V}_{\text{Ga}}$)之间的跃迁,而文献[12]则认为其与电子俘获(EL2)有关,目前我们对 GaAs/Si 外延层中的 1.04eV 发光带的来源还不清楚,有待于进一步研究. 另一方面,可以明显地看出,与 GaAs 同质外延材料的 1.17 和 0.96eV 发光相比, GaAs/Si 中的深能级发光

(1.13 和 1.04eV)存在着略微的移动,这种差异可能是由于 GaAs 与 Si 之间的大晶格失配率和它们热膨胀系数的不同所导致的应力引起的。

4 结论

上面我们在 Si 衬底上生长的 GaAs 样品中已经测量到 5 个深能级发光峰:A(1.13eV),B(1.04eV),C(0.93eV),D(0.84eV)和 E(0.78eV),根据发光峰 A 和 B 随温度的变化关系,详细地研究了 1.13 和 1.04eV 发光带的发光特性,并获得一些重要的特征参数.由它们的发光特性,证实 1.13eV 发光可能来源于硅施主-镓空位受主对($\text{Si}_{\text{Ga}}-\text{V}_{\text{Ga}}$)之间的跃迁,其它发光带的来源需进一步研究。

参 考 文 献

- [1] A. T. Macrander, G. P. Schwartz and G. J. Gaultier, *J. Appl. Phys.*, 1988, **64**(12): 6727—6733.
- [2] S. Zemon, S. K. Shastri, P. Norris *et al.*, *Solid State Commun.*, 1986, **58**(7): 457—460.
- [3] W. Stolz, F. F. G. Guimaraes and K. Ploog, *J. Appl. Phys.*, 1988, **63**(2): 492—499.
- [4] Y. Huang, P. Y. Yu, M. N. Charasse *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**(3): 192—194.
- [5] 滕 达, 庄蔚华, 梁基本等, *半导体学报*, 1990, **11**(7): 515—520.
- [6] J. E. Fouquet, R. R. Saxena and G. A. Patterson, *IEEE J. Quantum Electron.*, 1989, **25**(5): 1025—1034.
- [7] A. A. Bonapasta, B. Bonanni, M. Capizzi *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 1993, **73**(7): 3326—3331.
- [8] F. Piazza, L. Pavesi, M. Henini *et al.*, *Semicond. Sci. Technol.*, 1992, **7**(12): 1504—1507.
- [9] G. Marrakchi, A. Kalboussi, G. Bremond *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 1992, **71**(7): 3325—3329.
- [10] E. Depaetere, D. Vignaud and J. L. Farvacque, *Solid State Commun.*, 1987, **64**(12): 1465—1468.
- [11] M. Suemitsu, K. Terada, M. Nishijima *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1992, **31**(12A): L1654—1656.
- [12] R. E. Viturro, M. R. Melloch and J. M. Woodall, *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**(24): 3007—3009.
- [13] J. Windscheif, H. Ennen, U. Kaufmann *et al.*, *Appl. Phys.*, 1983, **A30**(1): 47—49.
- [14] P. W. Yu, *Solid State Commun.*, 1982, **43**(12): 953—956.
- [15] P. W. Yu, *Phys. Rev.*, 1984, **B29**(4): 2283—2285.
- [16] E. W. Williams, *Phys. Rev.*, 1968, **168**(3): 992—928.
- [17] S. Y. Chiang and G. L. Pearson, *J. Lumin.*, 1975, **10**(5): 313—322.
- [18] H. J. Guislain, L. D. Wolf and P. Clauws, *J. Electron. Mater.*, 1978, **7**(1): 83—108.
- [19] Z. G. Wang, C. J. Li, S. K. Wan *et al.*, *J. Cryst. Growth*, 1990, **103**(1—4): 38—45.

Temperature Dependence of Deep-Level Photoluminescence in GaAs Epilayers Grown on Si by Metal-Organic Chemical Vapour Deposition

Zhao Jialong, Gao Ying, Liu Xueyan and Su Xi'an

(Changchun Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021)

Liang Jiachang

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

Gao Hongkai, Gong Ping and Wang Haibin

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

Received 31 December 1993, revised manuscript received 23 April 1994

Abstract The deep-level photoluminescence spectra of GaAs epilayers grown on Si by metal-organic chemical vapour deposition (MOCVD) were measured at different temperatures. The temperature dependence of 1.13 and 1.04 eV photoluminescence (PL) bands on the PL intensity, Peak energy, and half width is studied systematically, and their activation energies, Huang and Rhys factors, vibrational phonon energies and Frank-Condon shifts are obtained. The origins of the PL Bands are discussed.

PACC: 7855, 7155, 7865, 8115H