

# Ar 等离子体处理对 GaAs 纳米线发光特性的影响

高美<sup>1</sup>, 李浩林<sup>1</sup>, 王登魁<sup>1\*</sup>, 王新伟<sup>2</sup>, 方铤<sup>1</sup>, 房丹<sup>1</sup>, 唐吉龙<sup>1</sup>, 王晓华<sup>1</sup>, 魏志鹏<sup>1</sup>

<sup>1</sup>长春理工大学高功率半导体激光国家重点实验室, 吉林 长春 130022;

<sup>2</sup>长春理工大学材料科学与工程学院, 吉林 长春 130022

**摘要** 采用 Ar 等离子体处理 GaAs 纳米线,通过光致发光测试研究了等离子体偏压功率对 GaAs 纳米线发光性能的影响。在不同测试温度和不同激发功率密度下,研究了发光光谱各个发光峰的来源和机制。研究表明:随着功率增加,GaAs 自由激子发光逐渐消失,束缚激子发光强度先减小后增大;当功率增加到 200 W 时,出现施主-受主对(DAP)发光。通过对比不同样品在 283 °C 下的发光光谱,得到了等离子体处理过程中 GaAs 纳米线的结构变化:当处理功率较小时,Ar 等离子体在消除表面态的同时将空位缺陷引入 GaAs 中;当处理功率较大时,GaAs 的晶体结构遭到破坏,形成施主类型的缺陷,出现 DAP 发光。

**关键词** 光谱学; GaAs 纳米线; Ar 等离子体处理; 光致发光; 缺陷; 偏压功率

中图分类号 O472+.3; O433.4

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201946.0211005

## Effects of Ar Plasma Treatment on Photoluminescence Properties of GaAs Nanowires

Gao Mei<sup>1</sup>, Li Haolin<sup>1</sup>, Wang Dengkui<sup>1\*</sup>, Wang Xinwei<sup>2</sup>, Fang Xuan<sup>1</sup>, Fang Dan<sup>1</sup>,  
Tang Jilong<sup>1</sup>, Wang Xiaohua<sup>1</sup>, Wei Zhipeng<sup>1</sup>

<sup>1</sup>State Key Laboratory of High Power Semiconductor Laser, Changchun University of Science and Technology, Changchun, Jilin 130022, China;

<sup>2</sup>School of Materials Science and Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun, Jilin 130022, China

**Abstract** GaAs nanowires are treated with Ar plasma, and the effects of the bias power of plasma on the photoluminescence properties of the GaAs nanowires are studied by the photoluminescence test. The source and mechanism of each photoluminescence peak in photoluminescence spectra are studied at different temperatures and different excitation powers. The experimental results show that the free exciton emission of GaAs gradually disappears and the bound exciton emission decreases first and then increases with the increase of the power. When the power increases to 200 W, the donor-acceptor pair (DAP) emission appears. Comparing the photoluminescence spectra of different samples at 283 K, we obtain the structural changes of GaAs nanowires during plasma treatment. When the processing power is low, the Ar plasma eliminates the surface state and introduces a vacancy defect in GaAs; when the processing power is high, the crystal structure of GaAs is destroyed, and the DAP emission appears.

**Key words** spectroscopy; GaAs nanowires; Ar plasma treatment; photoluminescence; defects; bias power

**OCIS codes** 160.6000; 240.6490

收稿日期: 2018-09-19; 修回日期: 2018-10-21; 录用日期: 2018-11-19

基金项目: 国家自然科学基金(61474010, 61504012, 61674021, 61704011)、吉林省科技发展计划(20160519007JH, 20170520117JH, 20170520118JH, 20160204074GX)、吉林省科技厅重大科技招标专项(20160203015GX)、国家重点研发计划(2017YFB0402800)、长春理工大学科技创新基金(XJLJG-2016-11, XJLJG-2016-14)

\* E-mail: wccwss@foxmail.com

# 1 引 言

GaAs 具有电子迁移率高、本征载流子浓度低、发光效率高等优点, GaAs 基红外半导体激光器在激光雷达、激光通信等方面获得了广泛应用<sup>[1]</sup>。近年来, 纳米线因具有强的量子限制作用、便于集成、可以同时作为谐振腔和增益介质等优点, 已成为半导体材料研究的热点。GaAs 纳米线兼具 GaAs 材料和纳米线的优点, 在新型红外激光器器件微型化、集成化方面具有很大的潜在应用价值<sup>[2-3]</sup>。材料优异的发光性能是制备激光器的基础<sup>[4]</sup>, 因此, 开展 GaAs 纳米线发光性能的研究具有重要意义。

GaAs 纳米线生长过程中引入的表面态严重限制了它的发光性能, 为了改善 GaAs 纳米线的发光特性, 表面处理是最有效的方法。GaAs 表面处理的方法主要分为两类: 一类是以硫钝化为代表的湿法钝化, 但是湿法钝化存在反应过程不易控制、钝化后发光强度稳定性较差等缺点<sup>[5-6]</sup>。Tajik 等<sup>[5]</sup>对 GaAs 进行硫钝化, 通过降低表面态和表面重组来提高其发光强度。另一类是以等离子体处理为主的干法钝化, 干法钝化具有反应过程可控、对样品无污染等优点<sup>[7-9]</sup>。等离子体处理过程中产生的高能离子和自由基可以有效改善 GaAs 纳米线的表面特性, 同时该方法没有其他材料的引入, 可以获得高质量的发光<sup>[10-12]</sup>。Zhou 等<sup>[7]</sup>利用了  $N_2$  等离子体预处理钝化, 使 GaAs 表面的光致发光效率提高了 119%。采用氢、氧、氮等离子体处理 GaAs 纳米线材料, 可以提高其红外发光性能<sup>[10, 13-14]</sup>, 但等离子体处理清除表面态的同时, 也会对纳米线的结构造成损伤。Watanabe 等<sup>[9]</sup>利用  $C_3F_8/O_2$  混合气体等离子体处理 GaAs 纳米线后, 对其引起的损伤进行研究, 结果发现, 由腐蚀引起的表面损伤导致其发光性能消失。目前, 对等离子体处理后所引起的 GaAs 纳米线损伤的研究较少, 因此, 本文通过采用具有不同偏压功率的 Ar 等离子体对 GaAs 纳米线进行处理, 对其发光特性随功率的变化进行分析, 并研究等离子体对 GaAs 纳米线的作用机理。

本文采用 Ar 等离子体对 GaAs 纳米线进行表面处理, 在保持处理时间、腔内气压和感应耦合式等离子体(ICP)装置功率一定的条件下, 通过改变偏压功率, 讨论 GaAs 纳米线发光特性的变化。通过变激发功率光致发光和变温光致发光测试, 对处理后各样品发光谱的峰位进行确认, 其中: 1.515 eV 对应的峰位来源于自由激子的发光; 1.483 eV 对应

的峰位的发光机制为受主束缚激子的发光; 1.438 eV 对应的峰位为施主-受主对(DAP)发光; 1.363 eV 对应的峰位为空位相关的缺陷发光。对处理后的样品在 283 °C 下的光谱进行对比分析, 结果发现, 处理后样品高能端的带边发光消失, 在低能端出现了与缺陷相关的发光, 并在功率达到 200 W 时出现了 DAP 发光。结合发光来源及处理后发光峰的变化, 对 Ar 等离子体与 GaAs 纳米线的相互作用进行了分析。

# 2 实 验

采用分子束外延方法在 Si (111) 衬底上自催化生长 GaAs 纳米线。将 Si 衬底在乙醇溶液中超声清洗 5 min 后送入生长室, 设定 Ga 束流强度为  $8.27 \times 10^{-6}$  Pa, As 束流强度为  $2.13 \times 10^{-4}$  Pa, Ga 与 As 束流强度比为 25.8, 生长温度为 620 °C, 经过 60 min 生长后得到 GaAs 纳米线。

将 GaAs 纳米线样品切成大小相同的 4 块, 分别标记为样品 1、样品 2、样品 3 和样品 4。将 4 块样品分别放入 SI500 型射频 ICP 装置中进行 Ar 等离子体处理, 射频功率保持在 180 W, 基片温度为 25 °C, 反应气压为 1 Pa, 通入的 Ar 气体流量为 25 mL/min, 处理时间为 90 s, 采用的偏压功率依次设定为 0, 100, 150, 200 W。采用 MRL-III 型 655 nm 的 He-Ne 激光器作为激发光源对所有样品进行光致发光测试; 采用 1472C 型 InGaAs 探测器进行光信号探测, 探测器温度保持在 -30 °C, 光栅选择 1200 grating/mm, 狭缝宽度为 0.1 mm, 采用 725 nm 的长波通滤光片, 温度测试范围为 283 ~ 573 °C, 激发功率密度变化范围为 20 ~ 400 mW/cm<sup>2</sup>。

# 3 实验结果与讨论

为了研究不同功率的 Ar 等离子体对 GaAs 纳米线发光性质的影响, 对处理后的 GaAs 纳米线在 283 °C 下进行光致发光光谱的测试, 测试结果如图 1 所示, 所用激光器功率密度为 240 mW/cm<sup>2</sup>。从图 1 中可以观察到: 样品 1 的发光峰位于 1.515 eV 及 1.483 eV 处, 分别标记为 E1、E2; 样品 2、3 在 1.363 eV 处出现发光峰, 标记为 E3; 样品 4 在 1.438 eV 处出现新的发光峰, 标记为 E4。可以发现: 在样品 2、3 的光谱中, E1 消失, E2 的峰强随着功率增加而先减小后增大, 峰位略微红移; 而在样品 4 中, E1 和 E2 完全消失, 发光峰完全由 E4 主导, 表明随着处理功率增加, 纳米线的发光机制发生了改

变。为了分析纳米线内部发光机制变化的原因,首先通过变温和变功率光谱对发光来源进行确定。

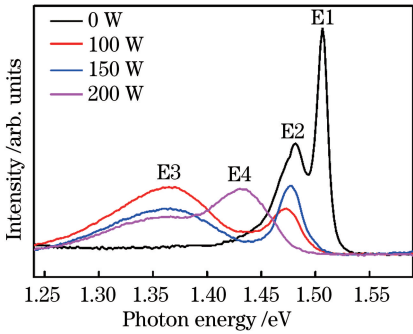


图 1 经不同偏压功率的 Ar 等离子体处理后, GaAs 纳米线的低温光谱

Fig. 1 Low-temperature spectra of GaAs nanowires treated by Ar plasma at different bias powers

首先,对样品 1 分别进行变温和变功率光谱测试,变功率光谱如图 2(a)所示。随着激发功率密度增加,E1 峰位随着功率密度的增加并未发生移动,E2 峰位则随着功率密度的变化发生蓝移。发光的积分强度与激发功率之间存在的关系<sup>[15]</sup>为

$$I = \eta I_0^\alpha, \quad (1)$$

式中: $I$  为光谱的积分强度; $I_0$  为激光辐射功率; $\eta$  为辐射效率; $\alpha$  为判断辐射复合机制的常数。根据  $\alpha$  的大小可对发光的辐射机制进行判断:当  $1 < \alpha < 2$  时,判断发光来自于激子复合;当  $\alpha \approx 2$  时,判断为带边发光;当  $\alpha < 1$  时,判断为杂质或者缺陷的发光。采用(1)式对变功率光谱进行拟合,如图2(b)所示:

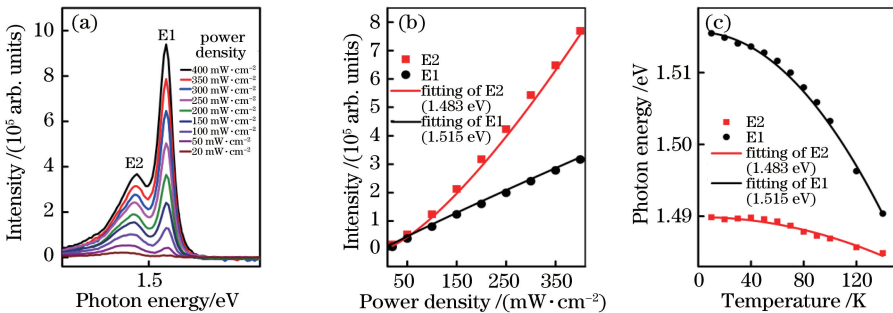


图 2 样品 1 的光谱图。(a) 变功率光谱;(b) E1、E2 峰的变功率拟合;(c) E1、E2 峰的变温拟合

Fig. 2 Spectrograms of sample 1. (a) Variable power spectra; (b) variable power fitting diagrams of peaks E1 and E2; (c) variable temperature fitting diagrams of peaks E1 and E2

接下来对 E3 和 E4 峰的发光来源进行确认。图 3(a)是采用偏压功率为 200 W(样品 4)的 Ar 等离子体处理后,GaAs 纳米线的变功率光谱图。从图中可以看到:随着功率增大,峰位 E3 的强度逐渐增强,峰位位置无明显变化。对峰位 E3 进行变功率拟合,结果如图 3(b)所示,拟合后的  $\alpha$  值小于

拟合得到 E1 发光强度随激发辐射功率变化的指数为 1.484,且峰位位于 1.515 eV 处,因此推断 E1 为自由激子的发光<sup>[16]</sup>;拟合得到 E2 发光强度随激发辐射功率变化的指数为 0.97, $\alpha \approx 1$ <sup>[17]</sup>,因此 E2 也是激子类型的发光。此外,E2 随着功率增大而发生蓝移,这与高功率密度激发下束缚激子离化导致发光蓝移的规律一致,因此,认为 E2 来源于束缚激子的发光。由于 Ga 原子与 As 原子离化能的差异,在 GaAs 中更易形成 Ga 空位,文献中报道的 Ga 空位受主跃迁能量为 1.478 eV,与 E2 峰位相差 5 meV,可认为这种差异是由量子限制效应所引起的<sup>[18]</sup>,且 GaAs 材料通常存在大量 Ga 空位受主缺陷,因此判断其来源为受主束缚的激子发光,束缚能为 32 meV。随着 Ar<sup>+</sup> 的轰击,GaAs 中形成的 Ga 空位引起强的缺陷发光峰,图 2(c)为峰位随温度变化的拟合图,可以看到发光峰位置随温度的变化,采用 Varshni 公式<sup>[19-20]</sup>进行拟合,即

$$E = E_g - \frac{AT^2}{T+B}, \quad (2)$$

式中: $E$  为温度为  $T$  时材料的带隙; $E_g$  为温度为 273 °C 时材料的带隙; $A$  为 Varshni 系数; $B$  为与德拜温度相关的参数。可以发现,E1 峰位的变化与拟合曲线的趋势一致,拟合后的参数分别为  $E_g = 1.516$  eV, $A = 1.1 \times 10^{-3}$  eV/K, $B = 311$  K,与文献 [19]中报道的  $A$  的范围(0.51~1.06 meV/K)及  $B$  的范围(190~671 K)一致,进一步证明了 E1 为自由激子发光。

1,因此判断 E3 属于缺陷类发光<sup>[18]</sup>。Falcão 等<sup>[21]</sup>在对 GaAs 的发光性质进行研究时也测到了 1.370 eV 处的峰位,并将这一峰位归因于供体 (As)-受体 (Si<sub>As</sub>) 重组。在该实验中,这个带没有显示出与激发强度有任何明显的变化,排除了可能的施主-受主重组,因此认为峰位 E3 是由等离

子体轰击产生空位引起的缺陷发光<sup>[22]</sup>。

图 3(c)为 E4 峰的变功率拟合图,拟合后的  $\alpha$  值为 0.13,小于 1,表明 E4 峰也是与缺陷相关的发光。随着功率密度增大,峰位强度逐渐增加,并且峰位出现微蓝移现象<sup>[23]</sup>,这种现象与 DAP 发光现象相似。DAP 发光存在如下关系<sup>[23-25]</sup>:

$$E(r) = E_g - (E_A + E_D) + \frac{e^2}{\epsilon r}, \quad (3)$$

式中: $E(r)$ 为发光能量; $E_g$ 为禁带宽度; $E_A$ 为施主结合能; $E_D$ 为受主结合能; $\epsilon$ 为介电常数; $e$ 为元电荷; $r$ 为施主-受主分离的距离。随着激发功率增加,产生的施主-受主密度增加,使得施主-受主分离的距离减小<sup>[24]</sup>,发光能量增大,DAP 发光峰发生蓝移。计算得到的施主深度为 9 meV,因此峰位 E4 为 DAP 辐射复合发光<sup>[26]</sup>。

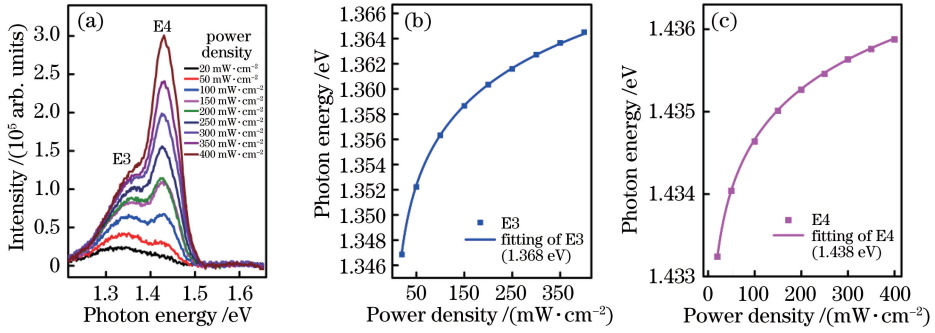


图 3 样品 4 的光谱图。(a)变功率光谱;(b) E3 峰的变功率拟合;(c) E4 峰的变功率拟合

Fig. 3 Spectrograms of sample4. (a) Variable power spectra; (b) variable power fitting diagram of peak E3; (c) variable power fitting diagram of peak E4

基于变温发光谱对 E4 峰的来源进行进一步分析确认,如图 4 所示。从图中可以看到:随着温度升高,发光强度逐渐减小,峰位 E4 发生轻微的蓝移。这是由于在温度较高时,离化能较小的缺陷发生离化,使发光峰位发生蓝移,这与带隙随着温度升高而变窄的规律不同,但与 DAP 发光随温度的变化规律一致。因此,变温发光进一步证明了 E4 是由等离子体轰击引起的 DAP 发光。

处理后的 4 个样品在 283 °C 下发光峰位及强度的变化如图 5 所示。从图中可以看出:在样品 1、2、3 的光谱中,E1 峰消失,E2 峰强度先减小后增加,且峰位没有明显的偏移。这是由于 Ar 等离子体处理时,在 GaAs 中产生 Ga 空位,空位捕获 GaAs 中

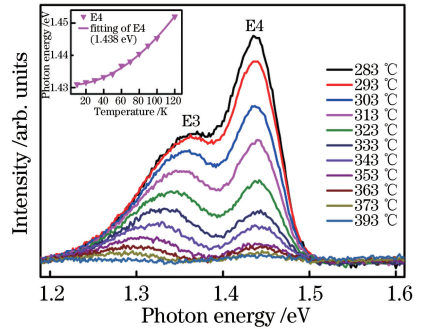


图 4 样品 4 的变温光谱

Fig. 4 Variable temperature spectra of sample 4

的自由激子,形成受主束缚激子,使自由激子发光消失,束缚激子发光增强。Ar 等离子体处理 GaAs 纳

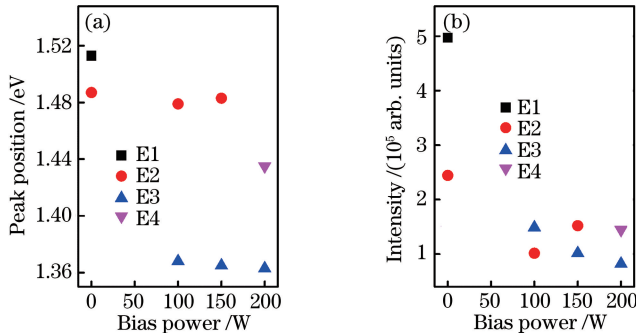


图 5 发光峰位及强度对比图。(a)发光峰位的变化;(b)发光强度的变化

Fig. 5 Comparison diagrams of photoluminescence peaks and intensity. (a) Changes of photoluminescence peaks; (b) changes of photoluminescence intensity

米线偏压功率进一步增加在产生空位缺陷的同时,也使 GaAs 晶格中的 As 原子脱离其位置形成施主缺陷,出现 DAP 发光,即出现 E4 发光峰。此外,Ar 等离子体处理也可以在纳米线表面产生缺陷,形成非辐射复合中心,导致光致发光强度下降。

## 4 结 论

本课题组利用 ICP 发射系统对 GaAs 纳米线表面进行 Ar 等离子体处理,研究了偏压功率对 GaAs 发光性质的影响。通过光致发光测试发现:经 Ar 等离子体处理后,自由激子发光逐渐消失,束缚激子相关的发光强度先减小后增大;当偏压功率进一步增加时,GaAs 纳米线出现与 DAP 相关的发光。这是由于:功率较小的 Ar 等离子体在消除其表面态的同时将 Ga 空位引入到 GaAs 中,使束缚激子的发光强度增加;当功率较大时,As 原子脱离晶格位置,形成施主缺陷,从而获得 DAP 复合发光。通过简单而有效的等离子体处理,分析发光特性随偏压功率的变化,获得了等离子体与 GaAs 纳米线的作用机理以及处理过程中 GaAs 纳米线结构的变化规律。

## 参 考 文 献

[1] Li X Q. Progress of semiconductor lasers and their applications[J]. Journal of Changchun Institute of Optics and Fine Mechanics, 1997, 20(4): 56-63.  
李学千. 半导体激光器的最新进展及其应用[J]. 长春光学精密机械学院学报, 1997, 20(4): 56-63.

[2] Alekseev P A, Dunaevskiy M S, Ulin V P, *et al.* Nitride surface passivation of GaAs nanowires: impact on surface state density[J]. Nano Letters, 2015, 15(1): 63-68.

[3] Tajik N, Chia A C E, LaPierre R R. Improved conductivity and long-term stability of sulfur-passivated n-GaAs nanowires[J]. Applied Physics Letters, 2012, 100(20): 203122.

[4] Saxena D, Mokkapati S, Parkinson P, *et al.* Optically pumped room-temperature GaAs nanowire lasers[J]. Nature Photonics, 2013, 7(12): 963-968.

[5] Tajik N, Peng Z, Kuyanov P, *et al.* Sulfur passivation and contact methods for GaAs nanowire solar cells[J]. Nanotechnology, 2011, 22(22): 225402.

[6] Chang C C, Chi C Y, Yao M Q, *et al.* Electrical and optical characterization of surface passivation in GaAs nanowires[J]. Nano Letters, 2012, 12(9): 4484-4489.

[7] Zhou L, Gao X, Wang Y H, *et al.* Facet passivation of GaAs based LDs by N<sub>2</sub> plasma pretreatment and RF sputtered Al<sub>x</sub>N<sub>y</sub> film coating[J]. Journal of Lightwave Technology, 2013, 31(13): 2279-2283.

[8] Kim H S, Park M S, Kim S H, *et al.* Enhanced open-circuit voltage of InAs/GaAs quantum dot solar cells by hydrogen plasma treatment[J]. Journal of Vacuum Science & Technology B: Nanotechnology and Microelectronics, 2015, 33(4): 041401.

[9] Watanabe A, Ishikawa F, Kondow M. Effects of plasma processes on the characteristics of optical device structures based on GaAs[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2012, 51(5R): 056501.

[10] Bosund M, Mattila P, Aierken A, *et al.* GaAs surface passivation by plasma-enhanced atomic-layer-deposited aluminum nitride[J]. Applied Surface Science, 2010, 256(24): 7434-7437.

[11] Djie H S, Mei T, Arokiaraj J. Photoluminescence enhancement by inductively coupled argon plasma exposure for quantum-well intermixing[J]. Applied Physics Letters, 2003, 83(1): 60-62.

[12] Kasanaboina P K, Ahmad E, Li J, *et al.* Self-catalyzed growth of dilute nitride GaAs/GaAsSbN/GaAs core-shell nanowires by molecular beam epitaxy[J]. Applied Physics Letters, 2015, 107(10): 103111.

[13] Sreekumar R, Mandal A, Chakrabarti S, *et al.* H<sup>-</sup> ion implantation induced ten-fold increase of photoluminescence efficiency in single layer InAs/GaAs quantum dots[J]. Journal of Luminescence, 2014, 153: 109-117.

[14] Djie H S, Arokiaraj J, Mei T, *et al.* Large blueshift in InGaAs/InGaAsP laser structure using inductively coupled argon plasma-enhanced quantum well intermixing[J]. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 2003, 21(4): L1.

[15] Ge X T, Wang D K, Gao X, *et al.* Localized states emission in type-I GaAsSb/AlGaAs multiple quantum wells grown by molecular beam epitaxy[J]. Physica Status Solidi-Rapid Research Letters, 2017, 11(3): 1770314.

[16] Heiss M, Conesa-Boj S, Ren J, *et al.* Direct correlation of crystal structure and optical properties in wurtzite/zinc-blende GaAs nanowire heterostructures[J]. Physical Review B, 2011, 83(4): 045303.

[17] Hua B, Motohisa J, Kobayashi Y, *et al.* Single GaAs/GaAsP coaxial core-shell nanowire lasers[J]. Nano Letters, 2009, 9(1): 112-116.

[18] Ihn S G, Song J I, Kim Y H, *et al.* Growth of GaAs

- nanowires on Si substrates using a molecular beam epitaxy[J]. IEEE Transactions on Nanotechnology, 2007, 6(3): 384-389.
- [19] Vurgaftman I, Meyer J R, Ram-Mohan L R. Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys[J]. Journal of Applied Physics, 2001, 89(11): 5815-5875.
- [20] Varshni Y P. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors[J]. Physica, 1967, 34(1): 149-154.
- [21] Falcão B P, Leitão J P, González J C, *et al.* Photoluminescence study of GaAs thin films and nanowires grown on Si (111) [J]. Journal of Materials Science, 2013, 48(4): 1794-1798.
- [22] Kressel H, Dunse J U, Nelson H, *et al.* Luminescence in silicon-doped GaAs grown by liquid-phase epitaxy[J]. Journal of Applied Physics, 1968, 39(4): 2006-2011.
- [23] Yin Z Y, Tang X H, Lee C W, *et al.* Argon-plasma-induced InAs/InGaAs/InP quantum dot intermixing [J]. Nanotechnology, 2006, 17(18): 4664-4667.
- [24] Rong T Y, Fang D, Gu L B, *et al.* Effect of nitrogen passivation on optical properties of Te-doped GaSb[J]. Acta Photonica Sinica, 2018, 47(3): 63-68.  
容天宇, 房丹, 谷李彬, 等. 氮钝化对 Te 掺杂 GaSb 材料光学性质的影响[J]. 光子学报, 2018, 47(3): 63-68.
- [25] Luckert F, Hamilton D I, Yakushev M V, *et al.* Optical properties of high quality  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin films[J]. Applied Physics Letters, 2011, 99(6): 062104.
- [26] Arab S, Yao M Q, Zhou C W, *et al.* Doping concentration dependence of the photoluminescence spectra of n-type GaAs nanowires [J]. Applied Physics Letters, 2016, 108(18): 182106.