

# 在 Si 衬底上异质外延 GaAs 薄膜变激发强度的近红外光致发光\*

高 瑛 赵家龙 刘学彦 苏锡安

(中国科学院长春物理研究所, 长春 130021)

梁家昌

(中国民航学院, 天津 300300)

高鸿楷 龚 平 王海滨

(中国科学院西安光学精密机械研究所, 西安 710068)

**摘 要** 通过对用 MOCVD(金属有机物化学气相沉积)方法在 Si 衬底上生长的 GaAs 外延薄膜, 用不同激发强度下的近红外光致发光研究了液氮温度下峰值能量为 1.13 eV 和 1.04 eV 两个带谱的发光特性, 表明这两个带均属于施主-受主对复合发光。由于发光带中存在着电子-声子耦合, 所以应在施主-受主对复合发光能量表示式中计及 Frank-Condon 位移, 从而对复合发光能量表示式进行修正。通过对复合发光带能量随激发强度变化的实验曲线和理论表达式的拟合, 确定了峰值为 1.13 eV 与 1.04 eV 这两个发光带深施主-受主对的束缚能之和分别为 0.300 eV 和 0.401 eV。

**关键词** 近红外光致发光, 深能级, 异质外延 GaAs/Si 薄膜。

## 1 引 言

众所周知, 硅的价格低廉并具有优越的机械和导热性, 易于拉制大块单晶, 因此已成为制作大规模集成电路最成熟的基质材料。近年来, 微电子和光电子相融及材料生长技术的发展, 在 Si 衬底上异质外延 III-V 化合物半导体, 例如 GaAs 等受到极大的重视, 它为光电子集成电路的实现展示了新途径。人们已用红外吸收、光致发光、阴极射线发光以及退火效应研究过 GaAs 外延膜的光电特性<sup>[1~4]</sup>。本文用变激发强度的近红外光致发光光谱研究了用金属有机物化学气相沉积方法在 Si 衬底上异质外延 GaAs 薄膜的深能级及其发光特性, 这是了解和利用这类异质外延膜的光电特性, 制作光电器件的重要基础。

\* 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基金资助课题。

收稿日期: 1994 年 2 月 14 日; 收到修改稿日期: 1994 年 5 月 21 日

## 2 实 验

### 2.1 样品制备

采用两步生长法获得 Si 衬底上异质外延的 GaAs 单晶薄膜。所用 Si 衬底晶向为(100)偏向(110) $4^\circ$ , 装炉前用  $\text{NH}_4\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  溶液先后加热清洗, 然后用 HF 腐蚀 1~2 min, 用去离子水冲洗后烘干, 装入反应室。

在高温 1000  $^\circ\text{C}$  下, 通  $\text{AsH}_3$  处理 10 min, 再降温到 400~450  $^\circ\text{C}$ , 生长 GaAs 过渡层, 其厚度约为 25 nm, 再升温到 700  $^\circ\text{C}$ , 用金属有机物化学气相沉积方法生长 GaAs 单晶薄膜。典型的生长工艺: 三甲基镓(TMG-10  $^\circ\text{C}$ ), 10 ml/min;  $\text{AsH}_3$ (10%), 150 ml/min;  $\text{H}_2$  流量 2.5 l/min, 所得样品的厚度分别为 1.2  $\mu\text{m}$ , 1.5  $\mu\text{m}$  和 3  $\mu\text{m}$ , 通过电化学 C-V 曲线获得非掺杂最低电子浓度为  $2.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 。X 射线双晶衍射回摆曲线的半峰宽为 200 多弧 s, 即三个样品都在 200~300 弧 s 范围内。

### 2.2 变激发强度近红外光致发光光谱的测量

实验样品和生长条件如前所述。变激发强度的近红外光致发光测量是在液氮温度下, 利用 He-Ne 激光器产生的 632.8 nm 作激发光源来完成的, 激发光通过透镜在控温(控温误差  $\leq \pm 0.5^\circ\text{C}$ ) 支架上的样品处聚焦, 用中性减光板来调节激发光的强度, 其强度变化范围为  $10^{-2} \sim 10^2 \text{ W/cm}^2$ , 用 M $\Delta$ P-2 型光栅(300 lines/mm)单色仪对样品的光致发光进行分光(对波长的测量误差  $\leq \pm 1 \text{ nm}$ ), 经 EG&G 锁相放大器增强信号后, 用液氮冷却的 EO-817L 型 Ge 探测器接收, 最后用 X-Y 记录仪记录。探测器的光谱响应曲线用两个真空热电偶修正, 为补偿环境温度的微小起伏, 采用对称连接<sup>[5]</sup>。

## 3 结果与讨论

图 1 是 GaAs/Si 异质外延膜在液氮温度下的近红外光致发光光谱, 激发光强度为 1.0  $\text{W/cm}^2$ 。从图中可看出, GaAs 外延膜的发光光谱是由五个高斯型发光带叠加形成的。它们的峰值分别为 1.13 eV(称作 A 发光带, 其半高宽度 FWHM = 0.10 eV), 1.04 eV(称作 B 发光带, 其 FWHM = 0.15 eV), 0.93 eV(称作 C 发光带, 其 FWHM = 0.10 eV), 0.84 eV(称作 D 发光带, 其 FWHM = 0.08 eV), 及 0.78 eV(称作 E 发光带, 其 FWHM = 0.08 eV)。

作者已从变温(从 14 至 300 K)的近红外光致发光光谱得到了 GaAs 外延膜中 A 与 B 发光带的 Frank-Condon 位移能分别为  $90 \pm 2 \text{ meV}$  与  $86 \pm 2 \text{ meV}$ , 即

$$(\Delta_{FC})_A = (90 \pm 2) \text{ meV}, \quad (\Delta_{FC})_B = (86 \pm 2) \text{ meV} \quad (1)$$

这表明在 A 与 B 发光带中都存在电子-声子耦合作用。

图 2 表示 GaAs 样品中 A 与 B 发光带在液氮温度下的发光强度与激发强度的关系, 对这两个发光带来说, 近红外光致发光强度是与激发强度成正比的。

图 3 表示在液氮温度下, A、B 这两个发光带的发光峰值随激发强度而改变的情况。Zachs<sup>[6]</sup> 等已表明, 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 3 所示的实验曲线可用 Zachs 等所给出的下述关系式来拟合:

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

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

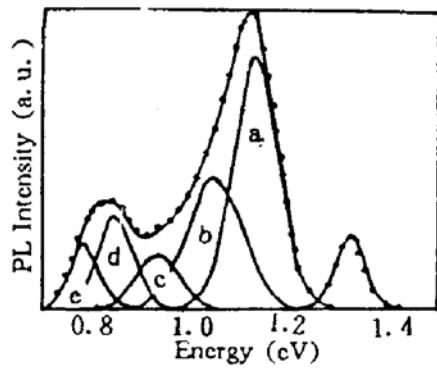


Fig. 1 Photoluminescence spectrum of GaAs epilayer grown on Si at temperature 77 K and excitation intensity  $1.0 \text{ W/cm}^2$

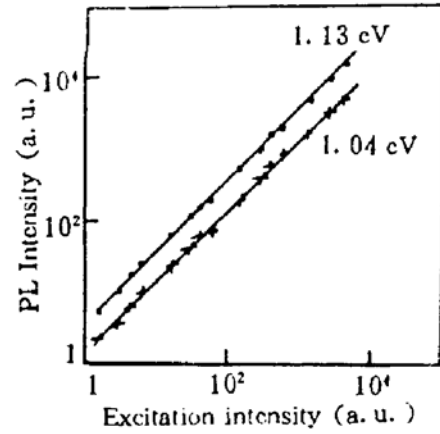


Fig. 2 Excitation intensity dependence of 77K PL intensity of A and B emissions in GaAs epilayer

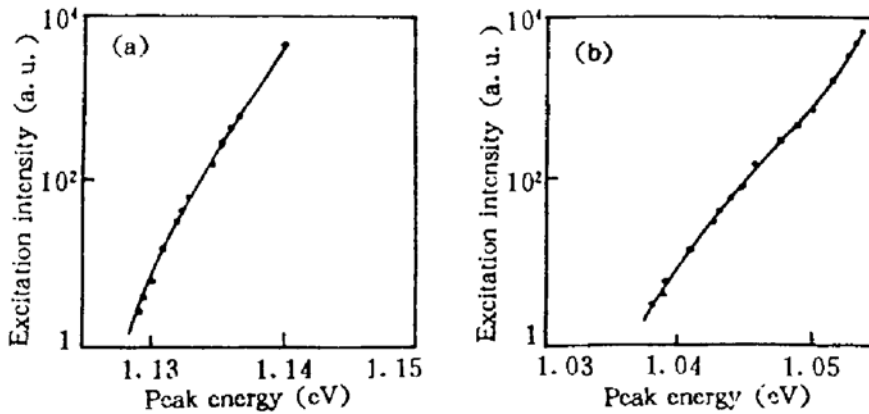


Fig. 3 Excitation intensity dependence of the peak energy for A and B emissions of GaAs epilayer at 77K

$$h\nu_{\infty} = E_g - (E_d + E_a) \quad (3)$$

$h\nu_{\infty}$  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,  $(E_d + E_a)$  代表导带下的施主能级与价带上的受主能级的能量之和。文献[7]已报道, 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:

$$h\nu = E_g(T) - (E_d + E_a - \frac{e^2}{\epsilon r}) - \Delta_{FC} \quad (4)$$

式中  $-e^2/\epsilon r$  为施主-受主对的库仑能,  $E_g(T)$  为样品温度为  $T$  时且为完全有序相中的带隙值, 对于 GaAs,  $E_g(T)$  可表成<sup>[8]</sup>

$$E_g(T) = E_g(0) - aT^2/(b + T) \quad (5)$$

式中  $E_g(0) = 1.517 \text{ eV}$ ,  $a = 5.6 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$ ,  $b = 226 \text{ K}$ 。因而在计及 Frank-Condon 位移能之时, (3)式应修改成

$$h\nu_{\infty} = E_g - (E_d + E_a) - \Delta_{FC} \quad (6)$$

用(2)式去拟合图 3(a) (对于 GaAs/Si 样品中的 A 峰)及图 3(b) (对于 GaAs/Si 样品中的 B 峰)得

$$\begin{aligned} (h\nu_{\infty})_A &= 1.117 \pm 0.002 \text{ eV}, & (h\nu_B)_A &= 1.169 \pm 0.002 \text{ eV} \\ (h\nu_{\infty})_B &= 1.019 \pm 0.002 \text{ eV}, & (h\nu_B)_B &= 1.092 \pm 0.002 \text{ eV} \end{aligned} \quad (7)$$

再把(1), (5)及(7)式(这时  $T = 77\text{K}$ )代入(6)式中得到

$$(E_d + E_a)_A = 0.300 \pm 0.004 \text{ eV}, \quad (E_d + E_a)_B = 0.401 \pm 0.004 \text{ eV} \quad (8)$$

这表明, 在 GaAs/Si 样品中, 与发光峰 A (在 77 K 时的峰值能量为 1.13 eV) 对应的施主-受主对深能级束缚能之和为  $0.300 \pm 0.004 \text{ eV}$ , 而与发光峰 (在 77 K 时的峰值能量为 1.04 eV) 对应的施主-受主对深能级束缚能之和则为  $0.401 \pm 0.004 \text{ eV}$ , 它们所对应的能级的位形坐标示如图 4。

## 4 结 论

1) 对于深施主-受主对复合发光带, 由于存在着电子-声子耦合所产生的 Frank-Condon 位移, 因而在有序相中的复合发光带的峰值能量应修正成本文中的(4)式和(6)式所示; 对于部分有序相中复合发光带的峰值能量表示式, 已在文献[7]给出。

2) 通过测量 GaAs/Si 样品在不同激发强度下的近红外光致发光谱, 得到 77 K 时峰值能量为 1.13 eV 和 1.04 eV 的发光谱带, 它们所对应的施主-受主对的深能级束缚能之和分别为 0.300 eV 与 0.401 eV。

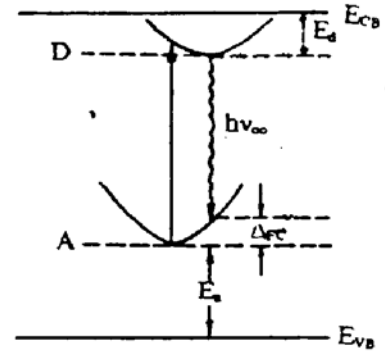


Fig. 4 Schematic diagram of configuration coordination model of DAP luminescence with electron-phonon coupling

## 参 考 文 献

- [1] K. Watanate, H. Yamazaki, Annealing effect on the electrical properties of heavily C-doped P<sup>+</sup> GaAs. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **59**(4): 434~436
- [2] F. Piazza, L. Pavese, M. Henini *et al.*, Effect of As overpressure on Si-doped (111)A GaAs grown by molecular beam epitaxy: a photoluminescence study. *Semicond. Sci. Technol.*, 1992, **7**(12): 1504~1507
- [3] R. E. Viturro, M. R. Melloch, J. M. Woodall, Optical emission properties of semi-insulating GaAs grown at low temperature by molecular beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**(24): 3007~3009
- [4] I. Ohbu, M. Takahama, K. Hiruma, Defects in low-temperature-grown annealed at 800 °C. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **61**(14): 1679~1681
- [5] 高 瑛, 赵家龙, 刘学彦等, MOCVD 法生长 Ga<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>P 外延层的近红外光致发光与温度的依赖关系. *光学学报*, 1992, **12**(10): 897~901
- [6] E. Zachs, A. Halperin, Dependence of the peak energy of the pair-photoluminescence band on excitation intensity. *Phys. Rev.*, 1972, **B6**(8): 3072~3075
- [7] J. C. Liang, Y. Gao, J. L. Zhao, Correlation between deep-level photoluminescence and ordered structure in Ga<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>P epilayers. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1993, **12**(6): 355~356
- [8] C. K. Kim, P. Lautenschlager, M. Cardona, Temperature dependence of the fundamental energy gap in the GaAs. *Solid State Commun.*, 1986, **59**(12): 797~802

## Near-Infrared Photoluminescence with Different Excitation Intensity of Heteroepitaxial GaAs Layers Grown on Si Substrates

Gao Ying    Zhao Jialong    Liu Xueyan    Su Xi'an

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

Liang Jiachang

(*Civil Aviation Institute of China, Tianjin 300300*)

Gao Hongkai    Gong Ping    Wang Haibin

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

(Received 14 February 1994; revised 21 May 1994)

**Abstract** With the heteroepitaxial GaAs layers grown on Si substrates, We have studied the excitation intensity dependence of the near-infrared photoluminescence (NIPL) related to the peak energy (77 K) at 1.13 eV (A band) and 1.04 eV (B band) present in GaAs epitaxial layers grown by MOCVD. They can be explained by the recombination luminescence of the donor-acceptor pair. Taking the Frank-Condon shift into account, the energy expression with electron-lattice coupling effect is revised for deep donor-acceptor pair. According to the experimental results, the sum of binding energies both  $E_a$  and  $E_d$  has been fitted, that is 0.300 eV and 0.401 eV, corresponding to A band and B band in NIPL spectra.

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