

显微光谱研究半绝缘 GaAs 带边以上 $E_0 + \Delta_0$ 光学性质*

包志华¹⁾ 景为平¹⁾ 罗向东^{1)†} 谭平恒²⁾

1) 南通大学江苏省专用集成电路设计重点实验室, 南通 226007)

2) 中国科学院半导体研究所超晶格国家重点实验室, 北京 100083)

(2006 年 12 月 7 日收到, 2006 年 12 月 19 日收到修改稿)

通过显微光致发光技术和显微拉曼(Raman)技术研究了半绝缘 GaAs (SI-GaAs)晶体的带边附近的发光. 在光荧光谱中, 观察到在高于 GaAs 带边 0.348 eV 处有一个新的荧光峰. 结合 Raman 谱指认此发光峰来源于 GaAs 的 $E_0 + \Delta_0$ 能级的非平衡荧光发射. 同时, 通过研究 $E_0 + \Delta_0$ 能级的偏振、激发光强度依赖关系, 以及温度依赖关系说明 $E_0 + \Delta_0$ 能级与带边 E_0 共享了共同的导带位置 Γ_6 , 同时也说明在 GaAs 中主要是导带的性质决定了材料的光学行为. 同时, 通过与 n-GaAs 和 δ 掺杂 GaAs 相比较, 半绝缘 GaAs 晶体的 $E_0 + \Delta_0$ 能级的发光峰更能反映 GaAs 电子能级高临界点 $E_0 + \Delta_0$ 的能量位置和物理性质. 研究结果说明显微光致发光技术是研究半导体材料带边以上能级光学性质的一种非常有力的研究工具.

关键词: 半绝缘 GaAs, 显微光致发光, 自旋轨道分裂

PACC: 7855E, 7865K, 7840G

1. 引 言

GaAs 材料是一种非常重要并且应用非常广的半导体材料. 人们已经非常详细地研究了 GaAs 晶体的光学性质^[1], 其中 GaAs 能带结构中的一些临界点的确定是 GaAs 晶体光学性质研究的一个重要方面, 比如禁带宽度 E_0 以及能量更高的一些高价临界点 $E_0 + \Delta_0$ 和 E_1 等. 这些临界点的确定对详细研究 GaAs 的能带结构非常重要. 近几十年来, 人们通过各种调制光谱方法来研究半导体能带结构的临界点^[2,3]. 但是, 调制光谱反映更多的是半导体电子态密度的奇点. 而相对应地, 光致发光光谱(或者称为光荧光谱)除了反映半导体晶体的电子态密度外, 还与载流子的热分布有关, 同时测试过程非常简单, 因而同样被广泛地用来研究半导体材料的光学性质^[4,5]. 然而由于半导体材料热载流子弛豫时间非常快, 光致发光光谱并不像调制光谱那样被用来普遍地研究能量远在带边以上的一些电子态. 因而人们很少使用光致发光光谱来研究 GaAs

的自旋轨道耦合能级 $E_0 + \Delta_0$ 以及其他高能临界点的光学性质. 本文通过显微光致发光光谱技术来研究半绝缘 GaAs 晶体远在带边以上的能级, 发现在带边以上三百多毫电子伏特(meV)处观察到了一个新的荧光峰. Raman 散射实验证实该高能峰为 GaAs 导带底到价带自旋轨道分裂能级的光跃迁, 即 $E_0 + \Delta_0$. 通过详细研究 $E_0 + \Delta_0$ 光致发光峰的偏振特性以及变激发强度和变温条件下 $E_0 + \Delta_0$ 光致发光峰的光谱行为说明半导体材料带边以上临界点的光致发光光谱具有与带边本征发光峰类似的光学特性. 其主要原因在于 $E_0 + \Delta_0$ 能级与带边 E_0 共享了共同的导带位置 Γ_6 , 同时也说明在 GaAs 中主要是导带的性质决定了材料的光学行为.

2. 实验过程

本实验所用半绝缘 GaAs 晶体是没有故意掺杂的用于分子束外延生长的 GaAs 衬底. 显微光致发光光谱是在一法国 JY 公司的 Super-LabRam 型显

* 江苏省自然科学基金(批准号: BK2004403)、“六大人才高峰”项目和南通大学校级项目(批准号: 05Z011)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: luoxd00@yahoo.com.cn; luoxd@ntu.edu.cn

微拉曼光谱仪上完成的. 拉曼谱仪配有 50 倍长工作距离显微物镜, 用于从 77 K 到 300K 范围内的变温光致发光光谱测试. 样品温度由英国 Linkam 公司的 TS600 加热台控制, 所用激发光源为一台 He-Ne 激光器.

3. 结果分析与讨论

图 1 给出了用 632.8 nm 激光线激发的半绝缘 GaAs 的显微光致发光光谱(80 K). 位于 1.505 eV 处的发光峰来源于 GaAs 晶体带边 E_0 的发射, 其高能方向的非对称展宽是由于载流子在带边的热占据导致的. 非常有趣的是, 除了带边的发射外, 我们在高于带边 0.348 eV 处观测到在 GaAs 晶体中从未报道过的新的荧光峰. 由于高于 GaAs 晶体带边的杂质能级的态密度很小, 而且高激发能量载流子的弛豫时间非常快, 因此很难观察到 GaAs 晶体带边以上杂质能级的发光峰, 只有通过流体静压力等实验技术, 把杂质能级压到半导体材料的带隙之内才能观察到杂质能级的发光峰. 因此, 此发光峰不可能来自 GaAs 晶体内杂质. 此发光峰位于 632.8 nm 激光线的 Stokes 一侧 900 cm^{-1} 处, 其线型显然不是拉曼峰的标准线型——洛仑兹线型, 因此, 此峰也不可能是拉曼峰. 事实上, 半绝缘 GaAs 里从未报道过能量($\sim 110 \text{ meV}$)如此高的拉曼峰. 考虑到 0.348 eV 在能量上非常接近 GaAs 价带的自旋轨道分裂能量 Δ_0 ^[1], 我们认为此峰最可能来源于 GaAs 晶体导带底到自旋轨道劈裂价带的带顶之间的荧光峰. 同时它的能量位置(1.853 eV)也非常接近调制光谱所测得的 $E_0 + \Delta_0$ 能量^[6].

相对于晶体硅而言, GaAs 的拉曼峰非常弱. 因此, 人们通常在 GaAs 晶体的 $E_0 + \Delta_0$ 能级附近利用与此能级相关的共振拉曼散射增强来观测 GaAs 中的一些微弱拉曼信号^[7]. 从图 1 可以看出, 我们在激光线附近观测到了一非常锐的峰. 此峰就是 GaAs 晶体的一阶纵光学(LO)声子的拉曼峰, 其能量为 36.5 meV. 通常情况下, GaAs 晶体的二阶纵光学(LO)声子的拉曼峰基本观测不到. 由于拉曼的选择定则, 在 2LO 位置附近通常能观察到两个比较强的来源于布里渊区边界横光学(TO)声子的二阶拉曼峰, $2\text{TO}(X)$ 和 $2\text{TO}(L)$ ^[8]. 但是在图 1 中, 在位于激光线 Stokes 一侧 73 meV 处我们也观测到一较强的锐峰, 其能量正好是一阶 LO 声子能量的 2 倍,

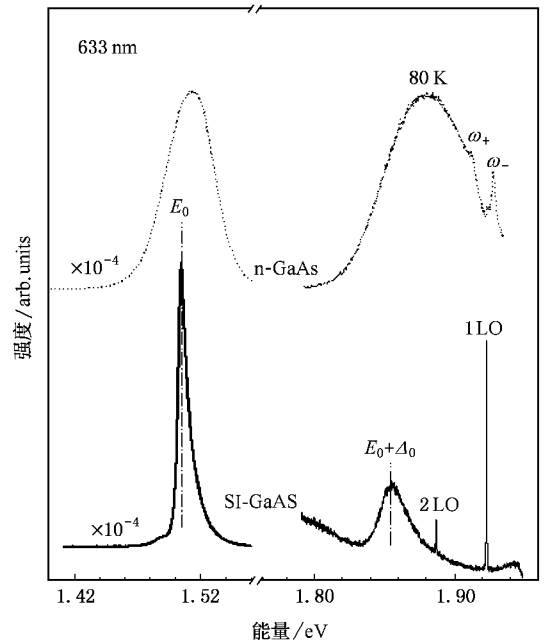


图 1 半绝缘 GaAs 和 n-GaAs 在 77 K 温度下的显微光致发光谱 (高能端的两尖峰为 GaAs 的一阶和二阶 LO 声子的拉曼峰. ω_{\pm} 标出了 n-GaAs 晶体中晶格振动的 LO 声子与等离激元的耦合模)

说明此峰是 GaAs 晶体中二阶纵光学(2LO)声子的拉曼峰(见图上所示). 用较弱的激发光激发时, 我们还观测到了 3LO 声子的拉曼峰. 2LO 和 3LO 拉曼峰的观测说明这些拉曼峰被 GaAs 晶体的某一能级共振增强所导致的. 由于 632.8 nm 激光激发时 3LO 声子正好非常接近新观测到的高能发光峰, 再考虑 GaAs 的能带结构, 我们可以断言在 632.8 nm 激光激发下, GaAs 的 2LO 和 3LO 拉曼峰被其 $E_0 + \Delta_0$ 能级共振增强, 而我们观测到的高能发光峰就是来源于 GaAs 中 $E_0 + \Delta_0$ 能级的荧光发射. 由图 1 中的点划线可以看出, $E_0 + \Delta_0$ 发光峰和带边 E_0 发光峰一样, 具有非对称的线型, 这正说明了我们所观测高能发光峰所具有的能带特性. 光激发产生的载流子弛豫到能带边并在能带边热占据, 从而使得能带边的发光峰具有高能端的带尾.

人们以前曾在 Si- δ 掺杂的 GaAs 晶体中观测到 $E_0 + \Delta_0$ 的非平衡荧光^[9]. 为了比较掺杂 GaAs 晶体和半绝缘 GaAs 晶体的光谱区别, 我们选择了用于 MBE 生长的 n-GaAs 衬底作为对比样品进行研究, 其中 n-GaAs 的电子浓度大约 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. 我们在图 1 中标出了我们在 n-GaAs 晶体中观察到的 LO 声子与等离激元的耦合模 ω_+ 和 ω_- , 它们的频率分

别为 384 cm^{-1} 和 256 cm^{-1} . 从图 1 中的点线谱图可以看出, 相对于半绝缘 GaAs 晶体, n-GaAs 的 E_0 和 $E_0 + \Delta_0$ 发光峰的峰位发生了蓝移, 蓝移量分别为 8 meV 和 30 meV. 但更值得注意的是, 这两个发光峰基本上都具有对称的光谱线型, 这与半绝缘 GaAs 晶体的光谱线型形成了鲜明的对比. 这说明, 与在 n-GaAs 晶体和掺杂 GaAs 晶体相比, 半绝缘 GaAs 的 $E_0 + \Delta_0$ 发光峰更能反映 GaAs 电子能级高临界点 $E_0 + \Delta_0$ 的能量位置和物理性质.

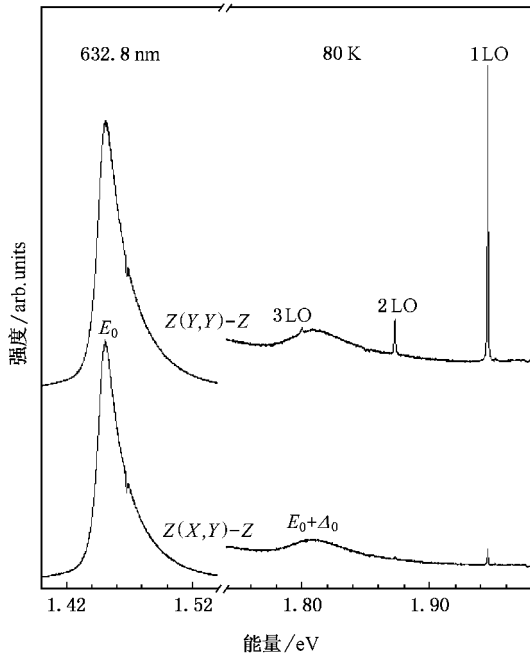


图 2 半绝缘 GaAs 晶体带边以上 $E_0 + \Delta_0$ 能级发光光谱的偏振特性

为了更好地显示 $E_0 + \Delta_0$ 的荧光特性, 图 2 给出了用 632.8 nm 激光线激发的半绝缘 GaAs 的带边 E_0 以及带边以上 $E_0 + \Delta_0$ 能级显微发光光谱的偏振行为. 图中的 X, Y 和 Z 坐标分别对应于晶体的 $[110]$ $[\bar{1}10]$ 和 $[001]$. 从图中可以看出, $E_0 + \Delta_0$ 发光峰与带边 E_0 发光峰的具有几乎完全相同的偏振特性. 图中高能端的一系列锐峰为 GaAs 晶体纵光学 (LO) 声子的一阶, 二阶和三阶拉曼散射峰. 这些拉曼峰在 $Z(X, Y)-Z$ 偏振配置下是拉曼禁戒的. 其中一阶拉曼峰的强度只有在 $Z(Y, Y)-Z$ 偏振配置下强度的 1/20 左右. 以前 Maciel 等人在研究 δ 掺杂 GaAs 样品的光致发光谱时^[10], 曾经把宽的荧光峰指认为样品子带跃迁的拉曼散射, 但电子拉曼散射应该具有与 LO 声子类似的偏振特性, 因此, 图 1

的偏振实验也进一步说明位于 1.853 eV 处的宽峰不是材料中来源于电子跃迁的拉曼散射, 也不是一般的拉曼峰, 而是光致发光峰, 它是来源于 GaAs 中自旋轨道耦合能级 $E_0 + \Delta_0$.

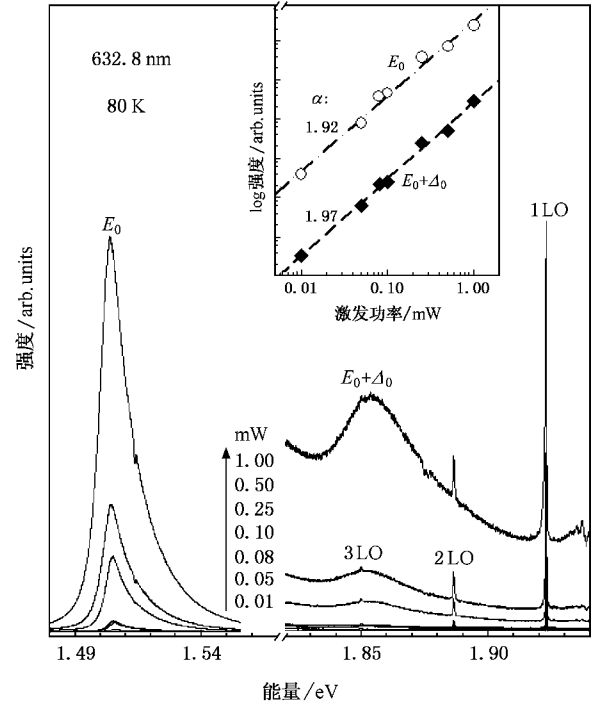


图 3 半绝缘 GaAs 晶体光致发光光谱的激发光能量依赖关系 (插图给出了带边 E_0 和高于带边的 $E_0 + \Delta_0$ 能级发光峰积分强度与激发强度之间的关系)

为了进一步研究带边以上 $E_0 + \Delta_0$ 能级的光学特性, 我们在 LO 声子拉曼散射禁戒的偏振配置 $Z(X, Y)-Z$ 下测量了 80 K 温度时各光致发光峰的激发光强度依赖关系, 结果显示于图 3 中. 入射到样品上的激光功率从 0.01 mW 增加到 1 mW 的过程中, E_0 和 $E_0 + \Delta_0$ 发光峰的发光强度呈非线性增加, 但是, 峰位并没有明显地发生变化 (小于 1 meV), 这说明 1 mW 的激光功率在 80 K 下对样品的热效应是可以忽略的. 图 3 的插图给出了 E_0 和 $E_0 + \Delta_0$ 发光峰的积分强度与激发强度的依赖关系, 光谱积分强度与激发强度的关系画在双对数坐标上. 我们发现, $E_0 + \Delta_0$ 发光峰的积分强度 (I_{PL}) 与激发强度 (P) 遵循形式为 $I_{PL} \propto P^\alpha$ 的指数律关系, 体现在双对数坐标上呈超线性关系, 对应于 E_0 和 $E_0 + \Delta_0$ 发光峰的斜率 α 分别为 1.92 和 1.97, 两者都非常接近于 2. 理论上可以知道^[11], 如果半导体发光是激子发光, 得到的 α 为 1, 如果是自由载流

子发光, 则 α 等于 2, 而如果是杂质或者局域态跃迁, α 小于 1. 这说明 $E_0 + \Delta_0$ 能级的发光与半导体材料带边发光一样, 都是以自由载流子发光为主.

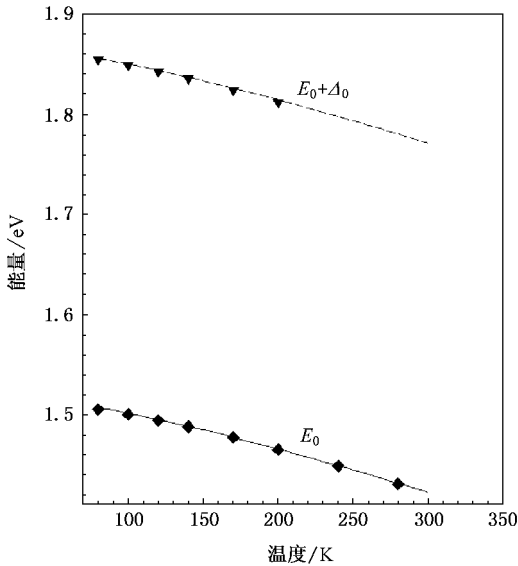


图 4 半绝缘 GaAs 的 E_0 和 $E_0 + \Delta_0$ 能级光致发光光谱的温度依赖关系(实线和虚线分别给出了 GaAs 晶体带边温度行为的理论曲线以及蓝移了能量 Δ_0 后的曲线)

半导体材料光致发光光谱的温度行为是半导体材料非常重要的光学性质之一. 图 4 给出了在 80 K 到 300 K 范围内半绝缘 GaAs 晶体 E_0 和 $E_0 + \Delta_0$ 能级发光峰位的温度依赖关系. 从图上来看, 随着温度的升高, E_0 和 $E_0 + \Delta_0$ 发光峰的能量都发生了红移. 当温度升高到 200 K 以上时, $E_0 + \Delta_0$ 能级的发光峰非常弱, 以至于不能精确地测定其发光峰位, 另外也由于随着温度升高, E_0 发光峰的半宽增加很快, 其较强(相对于 $E_0 + \Delta_0$ 能级而言)的低能边掩盖了 $E_0 + \Delta_0$ 能级弱的发光峰. 这些原因导致 $E_0 + \Delta_0$ 发光峰在温度高于 200 K 时很难被确定, 因此图上没有给出 $E_0 + \Delta_0$ 高于 200 K 的峰位能量. 为了比较, GaAs 晶体带边能量随温度(T)变化的理论曲线^[12]

$$E_0(T) = E_0(0) - \frac{0.0046T^2}{204 + T}$$

也被画在图 4 中(图中的实线). 可以看出, 我们所测的半绝缘 GaAs 晶体带边的温度行为与理论曲线符合得非常好. 把 GaAs 晶体带边能量的理论曲线蓝移 Δ_0 能量以后(如图中虚线所示)发现, 我们所测的半绝缘 GaAs 晶体 $E_0 + \Delta_0$ 能级的温度行为与 GaAs 带边的理论曲线也符合得比较好. 只是当温度逐渐升高时, 实验数据略低于理论曲线, 这是由于自旋轨道分裂能量 Δ_0 也具有微弱的温度依赖关系所致.

从图 3 和图 4 来看, 半绝缘 GaAs 的 E_0 和 $E_0 + \Delta_0$ 的激发强度和温度关系都基本相同, 其缘故需要从跃迁过程来说明. 在 GaAs 的 $E_0 + \Delta_0$ 与带边 E_0 的跃迁过程中, E_0 的跃迁是从导带的 Γ_6 到价带的 Γ_8 , 而 $E_0 + \Delta_0$ 的跃迁是从导带的 Γ_6 到价带的 Γ_7 . 这其中它们的电子都是来源于导带位置 Γ_6 ^[13]. 而实验结果表明它们的荧光性质基本相同. 因此实验结果也能够说明 GaAs 的 E_0 和 $E_0 + \Delta_0$ 的光学性质主要是由导带位置 Γ_6 来决定, 或者说在 GaAs 中, 主要是导带的性质决定了材料的光学行为.

4. 结 论

总之, 我们利用显微光致发光技术细致地研究了半绝缘 GaAs 材料高于 GaAs 带边的能级的荧光特性. 实验发现在高于 GaAs 带边 E_0 能级附近 0.348 eV 处的存在一个荧光发射峰. 该峰被证实为价带自旋轨道分裂能级 $E_0 + \Delta_0$ 的非平衡荧光峰. 研究发现, $E_0 + \Delta_0$ 能级的光致发光光谱与 GaAs 晶体带边发光具有相同的偏振特性, 但却显著不同于声子拉曼散射的偏振性质. $E_0 + \Delta_0$ 能级光致发光的光谱积分强度与激发强度呈超线性关系, 在双对数坐标上的斜率为 1.97, 非常接近 GaAs 晶体带边发光的相应斜率(1.92). 由光致发光谱测得的 $E_0 + \Delta_0$ 能级的温度行为比带边的温度行为基本上一致, 这是由于它们跃迁都是从同一导带位置 Γ_6 而来. 它们之间的差异在于 GaAs 价带自旋轨道分裂能量 Δ_0 具有微弱的温度依赖关系.

- [3] Jin P, Pan S H, Liang J B 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1821 (in Chinese) [金 鹏、潘士宏、梁基本 2000 物理学报 **49** 1821]
- [4] Shen X C 2002 *Semiconductor spectroscopy and optical properties* 2th Edition (Science Press) p276 [沈学础 2002 半导体光谱和光学性质 第 2 版 (科学出版社 第 276 页)]
- [5] Luo X D, Sun B H, Xu Z Y 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2385 (in Chinese) [罗向东、孙炳华、徐仲英 2005 物理学报 **54** 2385]
- [6] Francoeur S, Seong M J, Hanna M C, Geisz J F, Mascarenhas A, Xin H P, Tu C W 2003 *Phys. Rev. B* **68** 075207
- [7] Jiang D S, Sun B Q, Tan P H, Li L H, Pan Z 2001 *J. Infrared Milim. Waves* **20** 11 (in Chinese) [江德生、孙宝权、谭平恒、李连和、潘 钟 2001 红外与毫米波学报 **20** 11]
- [8] Trommer R, Cardona M 1977 *Solid State Commun.* **21** 153
- [9] Mestres N, Cerdeira F, Meseguer F, Ruiz A, Silveira J P, Briones F, Ploog K 1992 *J. Appl. Phys.* **71** 5619
- [10] Maciel A C, Tatham M, Ryan J F, Warlock J M, Nahory R E, Harbison J P, Florez LT 1990 *Surf. Sci.* **228** 251
- [11] Schmidt T, Lischka K, Zulehner W 1992 *Phys. Rev. B* **45** 8989
- [12] Vurgaftman I, Meyer J R, Ram-Mohan L R 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 5815
- [13] Wu S J, Wang D L, Jiang H B, Yang H, Gong Q H, Ji Y L, Lu W 2004 *Chinese Physics* **13** 111

Optical properties of the $E_0 + \Delta_0$ energy level higher than the bandgap of GaAs studied by micro-photoluminescence technique^{*}

Bao Zhi-Hua¹⁾ Jing Wei-Ping¹⁾ Luo Xiang-Dong¹⁾²⁾ Tan Ping-Heng²⁾

1) *Jiangsu Provincial Key Lab of ASIC Design, Nantong University, Nantong 226007, China*

2) *State Key Laboratory for Superlattices and Microstructures, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China*

(Received 7 December 2006 ; revised manuscript received 19 December 2006)

Abstract

Using micro-photoluminescence technique, we observed a new photoluminescence peak about 0.348 eV above the bandgap of GaAs (E_0). By analyzing its optical characteristics, we assigned this peak to the nonequilibrium luminescence emission from the $E_0 + \Delta_0$ bandgap in semi-insulated GaAs, which was further verified by Raman results. The observed polarization, excitation power dependence and temperature dependence of the photoluminescence spectra from the $E_0 + \Delta_0$ energy level were very similar to those from the E_0 of GaAs. This mainly resulted from the common conduction band around Γ_6 that was involved in the two optical transition processes, and indicated that the optical properties of bulk GaAs were mainly determined by the intrinsic properties of the conduction band. Our results demonstrated that the micro-photoluminescence technique is a powerful tool to investigate the high energy states above the fundamental bandgap in semiconductor materials.

Keywords : semi-insulated GaAs, micro-photoluminescence, spin-orbit split-off valence band

PACC : 7855E, 7865K, 7840G

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Jiangsu (Grant No. BK2004403), " The Six Top Talents " of Jiangsu and the Natural Science Foundation of Nantong University (Grant No. 05Z011).

[†] Corresponding author. E-mail : luoxd00@yahoo.com.cn ; luoxd@ntu.edu.cn