

半绝缘砷化镓中与 EL2 缺陷有关的 局域模振动吸收研究*

宋春英 葛惟银 江德生 许振嘉

(中国科学院半导体研究所, 北京)

一、引言

由于 Si-GaAs 材料在技术上的极端重要性, 决定其半绝缘性质的 EL2 能级^[1]成为最受关注的深能级之一。近几年来, 人们通过大量实验(包括光电容^[2]、光电流^[3]、光致发光^[4]和光吸收^[5])观察到了 EL2 这个本征深中心的奇特的光淬灭效应。为了解释这种现象, 人们普遍接受了由 Vincent 等^[6]提出的包含大晶格弛豫的亚稳态的位形坐标模型。但由于所观察的各种光淬灭实验中被检测的都是各种电子态(包括导带和价带)之间的跃迁, 而在这些跃迁中 EL2 能级无论作为初态还是终态, 都是以其基态介入的, 所以迄今未见对亚稳态直接观测的报道。本文所发现的一对局域模振动吸收峰则可以证明分别与 EL2 的基态和亚稳态相关联, 从而第一次使得对 EL2 亚稳态的直接观测成为可能; 这不但确凿无疑地肯定了 EL2 亚稳态的存在, 而且对深入探索其基态和亚稳态相互转化的动力学过程, 以及 EL2 中心的微观结构和晶格弛豫, 都具有明显的重要意义。

二、实验

本实验所测量的样品包括 LEC 不掺杂和 HB 掺 Cr 的 Si-GaAs 单晶材料, 有关数据列于表 1。测量工作主要在 Bruker 公司 IFS-115 傅里叶变换红外光谱仪上进行, 同时也使用同一公司的 IFS-113V 和 Nicolet 公司的 FTS-170SX 傅里叶变换光谱仪做了样品光照条件的比较实验。10—80K 温度下的测量采用了 Air-Product 公司小型致冷恒温器, 80—300K 的温度变化则利用 Oxford 公司 CF204 低温恒温器。在 IFS-115 光谱仪上光照条件的改变是通过一组红外滤光片对光源滤光, 并附加以单色光(WDG-1 强光单色仪)在样品侧面沿光谱仪光路的垂直方向进行照射来实现的, 如图 1 所示。

表 1 测量样品的有关参数*

编号	生长方式	坩埚	$\rho(\Omega \cdot \text{cm})$	$n(\text{cm}^{-3})$	$N_{\text{EL2}}(\text{cm}^{-3})$
1	LEC	SiO ₂	1.31×10^8	-2×10^7	9.83×10^{18}
6	LEC	SiO ₂	4×10^7	-3×10^7	2.26×10^{18}
3	HB(掺 Cr)	SiO ₂ (舟)	未测	未测	未定

* ρ, n 分别为电阻率和电子浓度, N_{EL2} 由光吸收方法测量。

本文 1987 年 2 月 6 日收到。

* 国家自然科学基金资助项目。

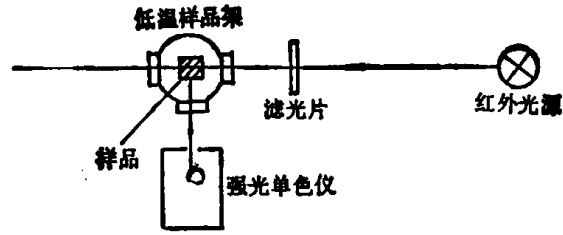


图1 实验装置示意图

三、结 果

在 80K 的低温下从表 1 所列三个不同条件下制备的高阻 GaAs 样品中都观测到峰值分别

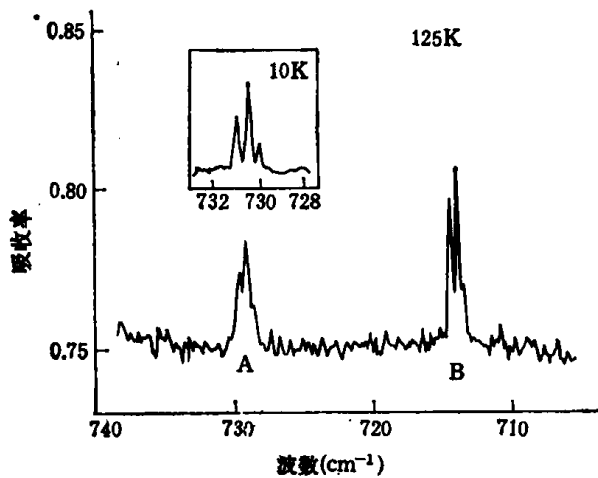


图2 A, B 峰的频率位置与精细结构

$T = 125\text{K}$, 分辨率为 0.125cm^{-1} . A, B 峰精细结构的峰值分别为 729.7cm^{-1} , 729.2cm^{-1} , 728.7cm^{-1} 和 714.5cm^{-1} , 714.0cm^{-1} , 713.5cm^{-1} . 插图为 $T = 10\text{K}$ 时 A 峰的精细结构, 从中可更清楚地看到 A 峰的分裂. 总峰宽 $\Delta = 1.15\text{cm}^{-1}$, 精细结构中单峰的半高宽为 $\sim 0.25\text{cm}^{-1}$, 峰峰高比约为 1:3:2

位于 730cm^{-1} 和 714cm^{-1} 的一对吸收峰 A 和 B, 虽然不同样品的峰值吸收系数有所差异, 但是其频率位置和精细结构相同, 见图 2. A 和 B 的相对强度随光照历史和温度 T 的不同而改变. 几种典型条件下的变化为

(1) $T \leq 80\text{K}$, 对光谱仪光源加 $h\nu < 0.7\text{eV}$ 的低通滤光片 (Ge 晶片)、无附加单色光照: 仅出现 A 峰, 且长时间稳定.

(2) $T \leq 80\text{K}$, 对光谱仪光源加 $h\nu < 1.06\text{eV}$ 的低通滤光片 (Si 晶片), 无附加单色光照: 开始时出现 B 峰(同 (1) 相比较, 可知在 $0.7\text{eV} < h\nu < 1.06\text{eV}$ 范围内的光照使 A 很快转化为 B), 尔后逐步转回 A 峰, 约 1h 后完全恢复为 A 峰; 在恢复过程中 A, B 峰的总积分面积基本不变, 如图 3 所示.

(3) $T \leq 80\text{K}$, 对光谱仪光源加 $62\text{meV} \leq h\nu \leq 99\text{meV}$ (即 $500\text{cm}^{-1} \leq \bar{\nu} \leq 800\text{cm}^{-1}$) 的带通滤光片, 同时附加 $h\nu = 1.18\text{eV}$ 的单色光照: 未加单色光照之前与 (1) 相同, 即仅出现 A 峰; 单色光照使 A 峰迅速转变为 B 峰, 且不可逆转, 这一点与 (2) 的情形不同. 此外, 当改变附加单色光照的波长时, 发现能够使 A 转变为 B 的光照能量阈值为 $h\nu = 0.75\text{eV}$, 但以 1.18eV 能量的光照下 $A \rightarrow B$ 的转变速度最快.

(4) 与 (3) 相同的条件, 但改变样品温度: 当 A 峰在 1.18eV 的光照下转变为 B 峰后, 只有当温度升高到 $T \geq 140\text{K}$ 、并停止光照后, 才开始部分地向 A 峰恢复; 在 140K 温度以下即使停止光照也保持为 B 峰的吸收; 而当 $T \geq 200\text{K}$ 时, 则完全恢复为 A 峰.

(5) $130\text{K} \leq T \leq 200\text{K}$, 对光谱仪光源加 Si 滤光片: 在不同的初始条件下, 观测到 A, B 峰强度在不同的比例下相对稳定地共存的现象.

(6) $T \geq 200\text{K}$: 无论怎样的光照条件和初始条件, 均只可能出现 A 峰.

此外, 图 4a 示出 A 峰和 B 峰的频率移动 ($-\Delta\omega_{\text{loc}}$, 见下文) 随温度的变化关系.

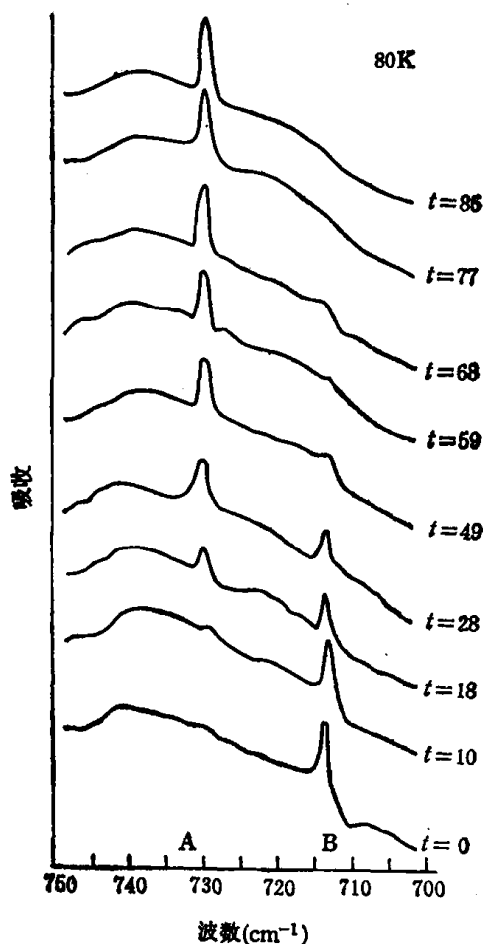


图3 1*样品在80K、硅滤光片滤光的条件下 A、B峰吸收强度转换的情况
t 的单位为 min

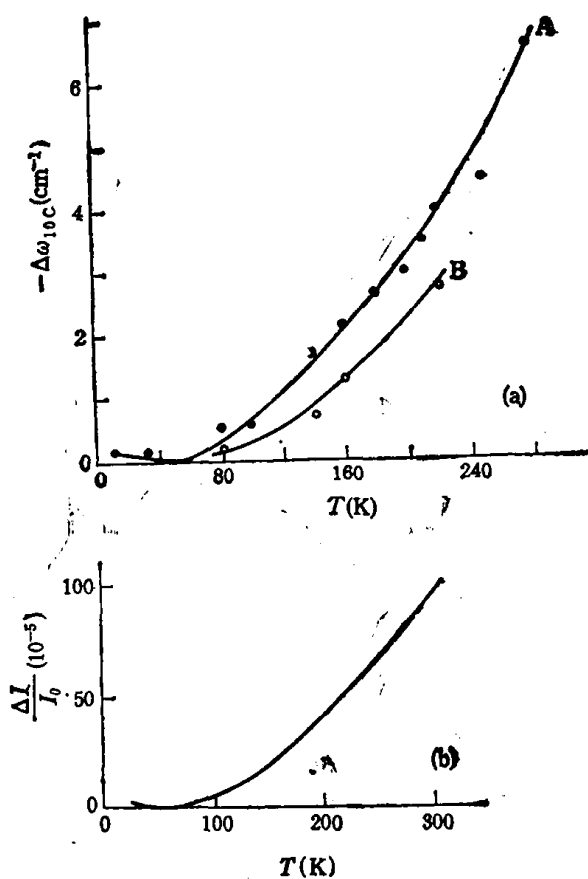


图4
(a) A、B 峰的频率位移随温度的变化曲线;(b) GaAs 中相对线膨胀 $\Delta l/l_0 = [l(T) - l_0]/l_0$ 随温度变化的曲线

四、讨 论

1. 从 A、B 两峰吸收强度相关、总积分面积基本不变, 以及具有相同的精细结构和相同的频移-温度关系, 可以断定它们来自同一缺陷。

2. A、B 峰反映的是振动态跃迁而不是电子态跃迁, 理由是:

i) 这样浅的电子态跃迁 (730cm^{-1} 相当于 $\Delta E \sim 90\text{meV}$) 不可能在室温下观测到。

ii) A、B 峰的频移曲线符合局域模振动频率随温度变化的规律。在准简谐近似的范围内, 局域模振动频率 ω_{loc} 随体积 V 的变化呈线性规律, 即

$$-\Delta\omega_{\text{loc}} \propto \omega_{\text{loc}} \gamma_{\text{loc}} \left(\frac{\Delta V}{V} \right), \quad (1)$$

式中 γ_{loc} 是格吕内森常数。图 4b 中示出 GaAs 体积随温度变化的曲线。可以看出这条曲线与图 4a 所示 A、B 峰频率随温度变化的曲线十分相近。

iii) A、B 峰的精细结构也反映出局域模振动吸收的特征。精细结构估计是缺陷最近邻 Ga 原子同位素 (Ga^{69} 和 Ga^{71}) 的不同构形所引起的; 其高、低频两侧峰值频率之比为 1.0013, 正是 GaAs 中局部模振动同位素分裂的典型值。

3. A、B 峰分别是与同一缺陷的两种不同振动电子态 (基态和激发态) 相关联的局域模振

动吸收所引起的。这两种状态具有相同的对称性（因此所对应的吸收峰具有相同的精细结构），相同的荷电值，但在各自的平衡位置具有不同的电子能级和位形坐标。相应的局域模声子能量不同，分别为 90.6meV (730cm^{-1}) 和 88.5meV (714cm^{-1}) (80K)，这反映出该振动中心与局域模声子的耦合有非线性项作用。同时，从 B 峰向 A 峰恢复所需要的升温条件反映出这两个能级之间存在着明显的位形势垒，与 Vincent 等^[6]对 EL2 基态和亚稳态建议的情况一致。A、B 峰相互转化的动力学过程可以由两能级上电子占据数 N_A 和 N_B 的动态方程

$$\begin{cases} N_A = A_1 e^{-\beta_1 t} + A_2 e^{-\beta_2 t} + A_3, \\ N_B = B_1 e^{-\beta_1 t} + B_2 e^{-\beta_2 t} + B_3 \end{cases} \quad (2)$$

予以解释，式中 β_1, β_2 和 A_i, B_i ($i=1,2,3$) 由各种不同条件下与两个能级相关的光离化截面、光照强度和波长，以及热转移速率等参数所决定。

4. 从 A、B 峰的波数位置，对比间隙氧 O_i 在 GaAs 中对应的局部模振动频率 $\nu=845\text{cm}^{-1}$ ，以及氧和砷的质量比，估计引起这一对吸收峰的缺陷中心很可能主要是 As_i 。 As_i 的最近邻可以看成两个 Ga 原子，而 A、B 峰的精细结构都可看成 Ga^{69} （丰度 $\sim 60\%$ ）和 Ga^{71} （丰度 $\sim 40\%$ ）的同位素效应。统计计算表明，在这种情况下，精细结构中三个分裂峰的强度比为 $1:3:2.25$ ，与实验测得的 $1:3:2$ 十分接近。

五、结 论

根据实验结果和讨论，可以肯定我们所发现的 A 峰和 B 峰这两个局域模振动吸收，所对应的正是通常由光淬灭效应所识别的 EL2 缺陷中心的基态和亚稳态；并进一步估计引起振动的缺陷中心与 As_i 有关，这似乎支持了 Bourgoin^[7] 关于 EL2 中心由 $As_{Ga} \cdot As_i$ 构成的建议。为了进一步确定缺陷中心的微观组态，我们将继续研究不同测量条件下以及不同生长条件下制备的高阻 GaAs 中 A、B 峰出现的规律。尽管如此，我们认为对 A 峰和 B 峰的观测研究不但第一次直接提供了关于 EL2 中心的亚稳态的信息，而且对于探索 EL2 缺陷的微观结构，也提供了比电子顺磁共振 (EPR) 实验更有价值的信息。

致谢：感谢黄昆教授富有启发性的指导。

参 考 文 献

- [1] Martin, G. M., Mitonneau, A. and Mircea, A., *Electron. Lett.*, 13(1977), 191.
- [2] Mitonneau, A. and Mircea, A., *Solid State Commun.*, 30(1979), 157.
- [3] Peka, G. P., Brodovoi, V. A., Mishova, I. I. and Mirets, L. Z., *Sov. Phys. Semicond.*, 12(1978), 540.
- [4] Leyral, P., Vincent, G., Nouailhat, A. and Guillot, G., *Solid State Commun.*, 42(1982), 67.
- [5] Martin, G. M., *Appl. Phys. Lett.*, 39(1981), 747.
- [6] Vincent, G., Bois, D. and Chantre, A., *J. Appl. Phys.*, 53(1982), 3643.
- [7] Stievenard, D. and Bourgoin, J. C., *J. Appl. Phys.*, 59(1986), 3: 743.