

量子限制受主远红外电致发光器件的制备与测量*

刘 静 郑卫民[†] 宋迎新 初宁宁 李素梅 丛伟艳

(山东大学威海分校空间科学与物理学院, 威海 264209)

(2009 年 7 月 6 日收到; 2009 年 8 月 6 日收到修改稿)

采用分子束外延技术生长 GaAs/AlAs 三量子阱,并在中间的 GaAs 阱中 δ -掺杂浅受主杂质 Be 原子,制作出量子限制受主远红外 Terahertz 原型电致发光器件. 实验上测量得到 4.5 K 时器件的电致发光谱(EL)和电传输特性(I - V 曲线). 在 EL 发射谱中清楚地观察到 222 cm^{-1} 处宽的尖峰,这来源于 Be 受主奇宇称激发态到其基态的辐射跃迁,而非辐射弛豫过程则使发射谱的信号很弱. 另外在 I - V 曲线中 0.72 和 1.86 V 的位置出现两个共振隧穿现象,分别对应于中间 δ -掺杂量子阱受主能级 $1s_{3/2}(\Gamma_6 + \Gamma_7)$ 到左边非掺 GaAs 量子阱中 HH 带,及右边非掺杂 GaAs 量子阱中 HH 重空穴带到中间掺杂 GaAs 量子阱中 Be 受主杂质原子奇宇称激发态 $2p_{5/2}(\Gamma_6 + \Gamma_7)$ 能级的共振隧穿.

关键词: 量子限制效应, 电致发光, 共振隧穿效应, δ -掺杂 GaAs/AlAs 三量子阱

PACC: 7155G, 7860F, 7980, 7320D

1. 引 言

太赫兹(terahertz, THz)波是指频率在 0.1—10 THz(波长为 3000—30 μm)范围内的电磁波,介于微波和可见光之间,属于远红外波段. THz 波由于其瞬态性(飞秒)、宽带性、相干性和低能性等独特性能,在通信(宽带通信)、雷达、电子对抗、电磁武器、天文学、医学成像(无标记的基因检查和细胞水平的成像)、无损检测和安全检查等领域有深远的影响^[1,2]. 因此如何产生大功率、高能量、高效率且能在室温下稳定运行的太赫兹辐射源成为人们关注的焦点. 目前产生 THz 波的方法有很多,比如利用 CO_2 激光器光学泵激制作而成的 THz 波气体激光器、利用相干散射制成的自由电子激光器^[3]和浅掺杂的 p -Ge 激光器^[4]等. 但是这些激光有一些固有的缺陷,如效率低、输出功率低、辐射源不连续可调,或者需要低温冷却以保证激光条件等.

近年来,随着半导体薄膜生长技术的进步,精确控制生长纳米级厚度的半导体薄膜已经成为现实. 因此,利用一定的半导体生长工艺或射频转换技术如分子束外延(MBE)或金属有机化学气相沉积技术(MOCVD)制备的量子结构成为人们关注的

焦点. 这种结构制成的 THz 发光器是以量子限制半导体结构中载流子在电场下的单极注入和子带间的辐射跃迁为基础产生 THz 频率的辐射. 例如太赫兹量子阱光电探测器、远红外光电探测器、短波长量子级联激光器等^[5-10]. 在半导体量子阱中掺杂杂质,通过选取不同的阱/垒宽度以及掺杂浓度和位置,可以使其内部子带带间跃迁发射的频率在 THz 范围内. 近年来, Harrison 等^[11-13]提出将金属铍(Be)原子 δ -掺杂到 GaAs/AlAs 多量子阱的新型结构,在 GaAs/AlAs 量子阱中 Be 受主杂质原子子带间的光学跃迁频率在 THz 范围,并且不同阱宽频率具有可调性^[14-16]. 因此,上述结构对 THz 远红外发光器和探测器的制作极为有利^[17,18].

已经有研究报道了利用反射光谱(photoreflectance, 简记为 PR)和反射电学谱(electroreflectance, 简记为 CER)的方法研究 Be 原子 δ -掺杂到 GaAs/AlAs 多量子阱结构的光学和电子态性质^[19,20]. 从实验和理论上研究了 GaAs:Be 体材料及掺杂量子阱结构的光致发光谱(PL 谱),及基于受主内部子带间跃迁的远红外吸收谱^[21,22],由此了解结构内部的辐射复合机制. 但是对外加电场下量子阱子能带的光学跃迁和非平衡载流子的弛豫过程研究甚少. 本文首先介绍 δ -掺杂多量子阱

* 国家自然科学基金(批准号:60776044)和山东省自然科学基金(批准号:2006ZRA10001)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: wzheng@sdu.edu.cn

THz 远红外发光器件的结构和制备过程, 然后测量器件的电致发光谱(EL)和电传输特性(I - V), 并对实验结果进行讨论.

2. 器件结构与制备

制备 δ -掺杂 GaAs/AlAs 多量子阱远红外发光器件之前, 首先利用分子束外延(MBE)设备生长用于制备发光器件的样品, 样品结构如图 1 所示. 先在半绝缘(100)GaAs 衬底上生长一层厚度为 300 nm 的 p^+ -GaAs:Be 缓冲层(即: 在 GaAs 体材料中均匀掺杂受主 Be 原子, 掺杂的体密度为 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), 该层为器件以后电注入载流子提供充足的空穴来源, 同时也避免金属接触时衬底对器件光学性质的影响. 然后在缓冲层上生长远红外发光器的主体部分. 在三个 10 nm 的 GaAs 量子阱层之间都夹杂着两层 5 nm AlAs 势垒层. 中间的量子阱与其两侧的不同, 在它的量子阱层中央 δ -掺杂着 Be 受主杂质单原子层, 其掺杂面密度为 $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. 两侧的两个量子阱层中均未掺杂任何杂质. 最后在最上面未掺杂的 GaAs 量子阱层上再生长一层厚度为 200 nm 的 p^+ -GaAs:Be 盖帽层, 用来连接金属电极, 实现 Ohm 接触. 样品的每层生长都在精确配比条件下利用低温生长技术进行, 并且量子阱界面无间断, 确保了 Be 原子 δ 掺杂层的扩散可以被忽略^[23].

200 nm p^+ -GaAs:Be
10 nm GaAs
5 nm AlAs
10 nm GaAs (Be δ -掺杂)
5 nm AlAs
10 nm GaAs
300 nm p^+ -GaAs:Be
GaAs 衬底

图 1 远红外发光器件样品结构图

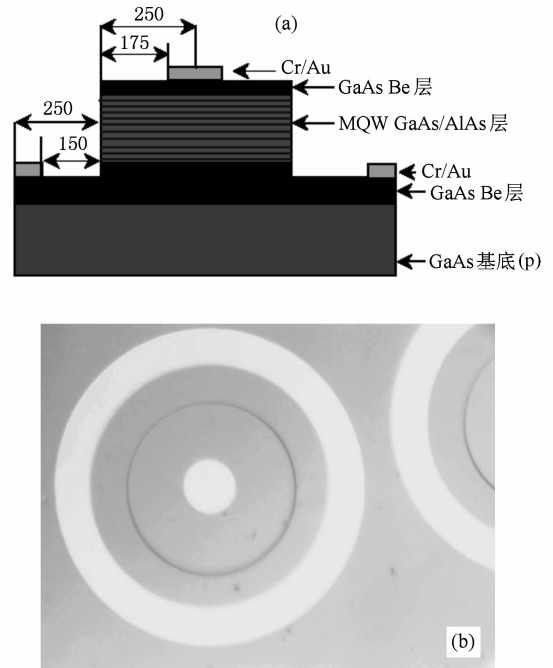


图 2 GaAs/AlAs 多量子阱电注入远红外原型发光器件 (a) 横截面简图(单位/ μm), (b) 器件的实物图

其次, 在超净化间中利用上述生长的量子阱样品, 制备 δ -掺杂 GaAs/AlAs 多量子阱远红外原型发光器. 具体制作工艺过程如下: (1) 分割, 将 MBE 设备生长的阱圆片样品分割成小块样品; (2) 脱脂, 将分割后的小块样品按次序先后用三氯乙烯、丙酮、甲醇进行超声清洗, 之后在去离子水中冲洗, 冲洗完后用 N_2 气吹干, 放入样品盒; (3) 刻蚀出圆台 (mesa), 在室温下利用光刻方法, 在样品上定义一个半径为 250 μm 的圆面积, 之后将其放在由磷酸、双氧水和去离子水的混合溶液 ($\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 3 : 1 : 50$) 中进行腐蚀, 样品被腐蚀的速度为每秒 2 nm, 腐蚀出的圆台高度为 390 nm, 如图 2 (a) 所示; (4) 制备底部电极, 在室温下利用光刻方法, 定义出底部电极的位置、形状和面积大小, 要镀电极部分的表面被暴露出来, 其他部分均被光刻胶覆盖, 然后利用磁控溅射镀膜设备, 在被腐蚀的 p^+ -GaAs:Be 缓冲层表面上溅射 Cr/Au 金属层作为 p 型接触的正电极; (5) 制备圆台顶部电极, 在室温下利用光刻方法, 在圆台的顶部定义出电极位置和面积大小, 在溅射 Cr/Au 电极之前, 先用盐酸水溶液 ($\text{HCl} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$) 去除已暴露出的待镀电极表面上的氧化层, 其余部分均被光刻胶覆盖, 盐酸水溶液无法腐蚀; (6) 电极接触金属化, 为了使电极接触成为 Ohm

接触,对已镀好电极的器件在 N_2 气的保护下进行退火,退火温度 $150\text{ }^\circ\text{C}$,退火时间为 2 h ; (7) 焊线,利用超声焊线设备对器件上电极进行焊接引线. 制作出 δ -掺杂 GaAs/AlAs 多量子阱电注入远红外 THz 原型发光器件,如图 2(b) 所示.

3. 器件的测量与讨论

3.1. 电致发光光谱

上述制备器件的电致发光谱通过一台改进过的红外 Fourier 光谱仪测得. 首先设计制作了一个由液 He 冷却的低温光学杜瓦,杜瓦的窗口由聚乙烯材料制成. 被测量的 δ -掺杂 GaAs/AlAs 多量子阱远红外发光器放入并固定在光学杜瓦中,杜瓦的内腔被抽成真空. 通过光学杜瓦接线柱,在发光器件的两端施加一个 500 kHz 的低频方形脉冲偏压,其目的是在器件的测量过程中最大限度地减少对器件的加热. 从器件发出来的光,透过杜瓦的窗口,入射到一个离轴 (off-axis) 90° 的抛物面的反射镜上,经抛物面镜面反射后以平行光束进入 Fourier 变换光谱仪. Fourier 光谱仪和抛物面反射镜部分都处在一个被抽成真空的密封金属箱中,以防水蒸气的吸收对测量光谱的影响. 在 Fourier 变换光谱仪中,所用的分束片是多层宽带分束片,探测器是由液 He 冷却的 Si 电热辐射探测器 (bolometer),其光谱探测范围是 $50\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. 图 3 给出了在 4.5 K 低温下,所加偏压为 2.0 V 时器件的电致发光光谱.

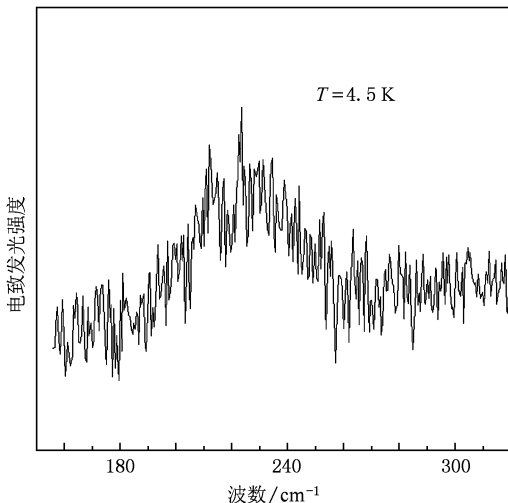


图 3 在 $T=4.5\text{ K}$, $V=2.0\text{ V}$ 偏压下,器件的电致发光光谱

从图 3 中可以清楚地看到在 222 cm^{-1} 处有一个宽而弱的肩峰,这个电致发光峰位置恰与文献 [24] 中所报道的量子阱宽为 10 nm GaAs/AlAs 多量子阱中央 δ -掺杂 Be 杂质受主的远红外吸收谱中类-D 吸收峰的位置一致,并且它们都是宽的肩峰. 因此,我们断定这个电致发光峰在电场作用下,来自掺杂在 GaAs/AlAs 量子阱中 Be 受主奇宇称激发态 $2p_{3/2}(\Gamma_6 + \Gamma_7)$ 到其基态 $1s_{3/2}(\Gamma_6 + \Gamma_7)$ 之间的跃迁. 电致发光峰是一个宽峰,这是由于 δ -掺杂在量子阱中央的 Be 受主原子层在量子阱中央周围的扩散而造成的. 一般说来,掺杂在量子阱中的施主或受主在量子阱中的掺杂位置不同,所受的量子阱限制势作用也不相同. 通常位于量子阱中央的施主或受主所受到的量子阱限制效应最强,因此处于量子阱中施主或受主的能级结构的分裂情况不仅与量子阱宽度有关,也与施主或受主处在量子阱中的位置有关^[25]. 所以在电致发光的谱线中所观察到宽的发光峰,实际上是扩散在量子阱中央周围的所有受主各自从激发态 $2p_{3/2}(\Gamma_6 + \Gamma_7)$ 到基态 $1s_{3/2}(\Gamma_6 + \Gamma_7)$ 跃迁的集体贡献结果. 在对 GaAs/Al_xGa_{1-x}As 多量子阱中 Be 受主掺杂样品的远红外吸收光谱和透射光谱的测量中^[26,27],没有观察到来自多量子阱中导带子能级之间的跃迁吸收峰. 在对 GaAs/AlAs 多量子阱中央 Be 受主 δ -掺杂样品的 PL 谱的测量中^[14],清楚地看到了 794 nm 处重自由激子的复合发光峰 ($X_{CB1-HH1}$),但这超出了远红外发光器件的 EL 谱范围. 除了掺杂受主 Be 外,在施加 2 V 电压下还没有观察到来自多量子阱中导带子能级间的跃迁对 EL 谱的明显影响. 除此之外,实验测量的电致发射谱的信号很弱,这可能有两个原因. 其一,在器件的制备过程中由于要进行化学腐蚀过程,可能使器件的表面和侧面变得非常粗糙,器件发出的部分光被散射掉而未被抛物镜面收集进入光谱仪. 其二,由于在器件的制备过程中造成了过多缺陷,使一些处于 Be 受主激发态 $2p_{3/2}(\Gamma_6 + \Gamma_7)$ 上的空穴没有通过辐射跃迁到达 $1s_{3/2}(\Gamma_6 + \Gamma_7)$ 基态,而是通过非辐射弛豫过程到了基态,降低了器件的发光效率.

3.2. 电流-电压曲线测量

将被测量的红外发光器件放入由液氮冷却的光学杜瓦中,通过 HP4156A 半导体参数分析仪器,在恒定电压操作模式下,对发光器件在 4.5 K 低温

下进行电流-电压特征曲线测量,其实验测量结果如图 4(a) 所示.

从图 4(a) 中可以清楚地看到,随着施加偏压的增加,在 0.6 V 之前器件电流不变,几乎为零.但 0.6 V 之后随施加偏压的进一步增加,器件电流开始曲线上升,并且分别在 0.72 V 和 1.86 V 两处出现了隧道共振贯穿现象.即随着施加偏压的进一步增大电流突然下降,出现负微分电阻效应(NDR 现象^[28]).我们认为 0.72 V 处的 NDR 现象归因于器件样品中 δ -掺杂受主中间量子阱中,受主 $1s_{3/2}(\Gamma_6 + \Gamma_7)$ 基态与相邻左边未掺杂量子阱中重空穴带 HH 之间的共振跃迁.对器件施加直流偏压,此时电场方向平行于多量子阱的生长方向,在外电场势的作用下 GaAs/AlAs 多量子阱系统价带结构发生倾斜,如图 4(b) 所示.在施加偏压为 0.72 V 时,左边未掺杂 GaAs 量子阱中 HH 重空穴带与中间 δ -掺杂量子阱的受主 $1s$ 能级在能量上发生了对齐,满足了两能带之间发生共振隧穿的条件.对于在 1.86 V 处发生的第二个负微分电阻现象,我们认为它源于右边未掺杂 GaAs 量子阱中 HH 带上的空穴对中间 δ -掺杂 GaAs 量子阱中 Be 受主 $2p_{5/2}(\Gamma_6 + \Gamma_7)$ 激发态能级的空穴共振隧穿注入.随着施加偏压的继续增大,量子阱系统的价带更加倾斜,当偏压增大到 1.86 V 时,右边非掺杂 GaAs 量子阱中基态 HH 与中间 δ -掺杂量子阱中受主的 $2p_{5/2}(\Gamma_6 + \Gamma_7)$ 激发态在能量上满足了产生共振隧穿的条件,HH 上的空穴载流子通过隧穿注入到受主 $2p_{5/2}(\Gamma_6 + \Gamma_7)$ 激发态上.然而隧穿到 δ -掺杂 GaAs 量子阱中受主 $2p_{5/2}(\Gamma_6 + \Gamma_7)$ 激发态上的空穴载流子,由于处于受主激发态上不够稳定,所以一部分空穴载流子将通过辐射跃迁到受主 $1s_{3/2}(\Gamma_6 + \Gamma_7)$ 基态上,同时发出上述电致发光谱中所测量到的受主远红外光;另一部分空穴载流子,由于在器件制备过程中可能导致一些缺陷的出现和量子阱中折叠声学声子的存在^[26],将通过一些非辐射弛豫过程到达 $1s_{3/2}(\Gamma_6 + \Gamma_7)$ 基态上,因此降低了量子器件的发光效率.这也是以后改善与提高器件发光效率

应该注意的问题.

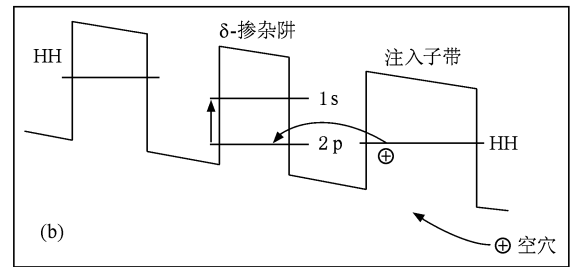
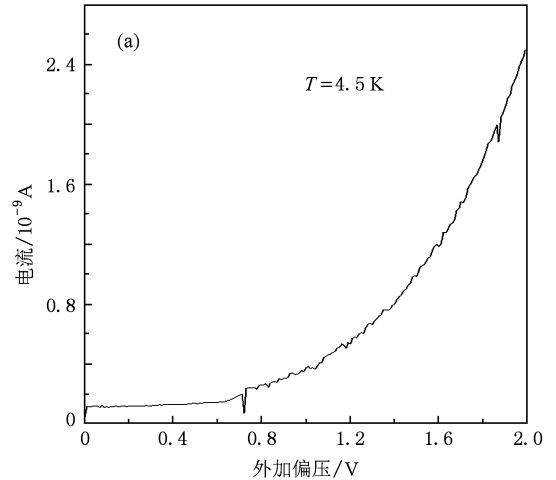


图 4 三量子阱原型远红外发光器件 (a) 温度 4.5 K 时器件的 I - V 关系曲线, (b) 加偏压后电注入该器件的价带简图

4. 结 论

我们采用 MBE 技术生长 GaAs/AlAs 三量子阱,并在中间的 GaAs 阱中 δ -掺杂浅受主杂质 Be 原子,通过分割、脱脂、刻蚀、电极金属化及退火等工艺过程制作出量子限制受主杂质远红外 THz 电致发光器件.实验测量了 4.5 K 低温下器件的电致发光谱和 I - V 关系曲线,观察到了受主 $2p_{5/2}(\Gamma_6 + \Gamma_7)$ 激发态到 $1s_{3/2}(\Gamma_6 + \Gamma_7)$ 基态电致发光信号.分析了影响器件发光效率的部分因素,为今后进一步改善和提高器件的发光效率提供了可靠的理论依据.

[1] Ma S H, Shi Y L, Xu X L, Yan W, Yang Y P, Wang L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4091 (in Chinese) [马士华、施宇蕾、徐新龙、严伟、杨玉平、汪力 2006 物理学报 **55** 4091]

[2] Zhang X B, Shi W 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4984 (in Chinese) [张显斌、施卫 2008 物理学报 **57** 4984]

[3] Lafaye D G, Boucaud P, Julien F H, Prazeres R, Glotin F,

- Ortega J M, Thierry-Mieg V, Planel R 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 3197
- [4] Muravjov A V, Withers S H, Pavlov S G, Shastin V N, Peale R E 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 3512
- [5] Zhang T Y, Zhao W 2008 *Chin. Phys. B* **17** 4285
- [6] Xu G Y, Li A Z 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 500 (in Chinese) [徐刚毅、李爱珍 2007 物理学报 **56** 500]
- [7] Lin G J, Zhou Z W, Lai H K, Li C, Chen S Y, Yu J Z 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4137 (in Chinese) [林桂江、周志文、赖虹凯、李成、陈松岩、余金中 2007 物理学报 **56** 4137]
- [8] Ting D Z, Chang Y C, Bandara S V, Gunapala S D 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 073510
- [9] Mujagić E, Austerer M, Schartner S, Nobile M, Hoffmann L K, Schrenk W, Strasser G, Semtsiv M P, Bayrakli I, Wienold M, Masselink W T 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 033104
- [10] Williams B S, Callebaut H, Kumar S, Hu Q, Reno J L 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 1015
- [11] Harrison P, Halsall M P, Zheng W M 2002 *Mater. Sci. Forum* **384—385** 165
- [12] Harrison P, Kelsall R W 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 7135
- [13] Halsall M P, Harrison P, Wells J P R, Bradley I V, Pellemans H 2001 *Phys. Rev. B* **63** 155314
- [14] Zheng W M, Halsall M P, Harmer P, Harrison P, Steer M J 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 6039
- [15] Orlova E E, Harrison P, Zhang W M, Halsall M P 2005 *Semiconductors* **39** 67
- [16] Zheng W M, Halsall M P, Harmer P, Harrison P, Steer M J 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 735
- [17] Seliuta D, Čechavičius B, Kavaliauskas J, Krivaite G, Grigelionis I, Balakauskas S, Valušis G, Sherliker B, Sherliker B, Halsall M P, Lachab M, Khanna S P, Harrison P, Linfield E H 2008 *Acta Phys. Pol. A* **113** 909
- [18] Huber R, Kaindl R A, Schmid B A, Chemla D S 2005 *Phys. Rev. B* **72** 161314
- [19] Čechavičius B, Kavaliauskas J, Krivaite G, Seliuta D, Valušis G, Halsall M P, Steer M J, Harrison P 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 023508
- [20] Čechavičius B, Kavaliauskas J, Krivaite G, Seliuta D, Širmulis E, Devenson J, Valušis G, Sherliker B, Halsall M P, Steer M J, Harrison P 2005 *Acta Phys. Pol. A* **107** 328
- [21] Kundrotas J, Čerškus A, Valušis G, Lachab M, Khanna S P, Harrison P, Linfield E H 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 123108
- [22] Holtz P O, Sundaram M, Doughty K, Merz J L, Gossard A C 1989 *Phys. Rev. B* **40** 12338
- [23] Missous M 1995 *J. Appl. Phys.* **78** 4467
- [24] Zheng W M, Halsall M P, Harrison P, Steer M J 2006 *Sci. China Ser. G* **49** 702
- [25] Masselink W T, Chung C Y, Morkoc H 1985 *Phys. Rev. B* **32** 5190
- [26] Zheng W M, Halsall M P, Harrison P, Wells J P R, Bradley I V, Steer M J 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 3719
- [27] Reeder A A, McCombe B D, Chambers F A, Devane G P 1988 *Phys. Rev. B* **38** 4318
- [28] Xia J B, Huang K 1988 *Acta Phys. Sin.* **37** 1 (in Chinese) [夏建白、黄昆 1988 物理学报 **37** 1]

Preparation and measurement of far-infrared electroluminescence emitter based on quantum confined acceptors^{*}

Liu Jing Zheng Wei-Min[†] Song Ying-Xin Chu Ning-Ning Li Su-Mei Cong Wei-Yan

(The School of Space Science and Physics, Shandong University at Weihai, Weihai 264209, China)

(Received 6 July 2009; revised manuscript received 6 August 2009)

Abstract

GaAs/AlAs triple-quantum-well samples were grown by molecular beam epitaxy, and the middle GaAs quantum-well layer was delta-doped at the well centre with Be shallow acceptors. Then the far-infrared Terahertz prototype emitter was fabricated using the samples. Electroluminescence (EL) and current-voltage characteristics (I - V) were measured at 4.5 K. In the EL spectrum, a wide peak was observed clear 222 cm^{-1} , which is attributed to the Be acceptor's radiative transitions from the excited odd-parity states to the ground state. Nevertheless, the emission signal was weakened by non-radiative relaxation processes. In the I - V curve, the negative differential resistance characteristic at the position of 0.72 and 1.86 V was also observed clearly. This is attributed to the resonant tunneling between Be acceptor $1s_{3/2}(\Gamma_6 + \Gamma_7)$ energy level in the middle quantum-well and the HH1 band in the left-side non-doping quantum-well, as well as the resonant tunneling between the HH band in the right-side non-doping quantum-well and Be acceptor $2p_{3/2}(\Gamma_6 + \Gamma_7)$ energy level.

Keywords: quantum confinement, electroluminescence, resonant tunneling effect, delta-doped GaAs/AlAs quantum wells

PACC: 7155G, 7860F, 7980, 7320D

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60776044) and the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (Grant No. 2006ZRA10001).

[†] Corresponding author. E-mail: wmzheng@sdu.edu.cn