文章编号:1000-7032(2021)05-0629-06

Si 掺杂对 GaAs 纳米线发光特性的影响

李 想1, 亢玉彬1, 唐吉龙1*, 方 铉1, 房 丹1, 李科学1,

王登魁1,林逢源1,楚学影2,魏志鹏1

(1. 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; 2. 长春理工大学 理学院, 吉林 长春 130022)

摘要:采用分子束外延技术(MBE)在Si(111)衬底上生长了非掺杂和Si掺杂砷化镓(GaAs)纳米线(NWs)。 通过扫描电子显微镜(SEM)证实了生长样品的一维性;通过X射线衍射(XRD)测试和拉曼光谱(Raman)证 实了掺杂GaAs纳米线中Si的存在;通过光致发光(PL)研究了非掺杂和Si掺杂GaAs纳米线的发光来源,掺 杂改变了GaAs纳米线的辐射复合机制。掺杂导致非掺杂纳米线中自由激子发光峰和纤锌矿/闪锌矿(WZ/ ZB)混相结构引起的缺陷发光峰消失。

关 键 词:光谱学; GaAs 纳米线; Si 掺杂;光致发光;分子束外延 中图分类号: 0472⁺.3 **文献标识码:** A **DOI**: 10.37188/CJL.20210059

Effect of Si Doping on Photoluminescence Properties of GaAs Nanowires

LI Xiang¹, KANG Yu-bin¹, TANG Ji-long^{1*}, FANG Xuan¹,

FANG Dan¹, LI Ke-xue¹, WANG Deng-kui¹, LIN Feng-yuan¹, CHU Xue-ying², WEI Zhi-peng¹

(1. State Key Laboratory of High-power Semiconductor Laser, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China;

 School of Science, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China) * Corresponding Author, E-mail: jl_tangcust@163.com

Abstract: Undoped and Si-doped gallium arsenide(GaAs) nanowires(NWs) were carried out on Si (111) substrates by molecular beam epitaxy (MBE). The one-dimensional properties of the nanowires were confirmed by scanning electron microscopy (SEM). The presence of Si in doped GaAs NWs was confirmed by X-ray diffraction(XRD) and Raman spectroscopy. The luminescence source of undoped and Si doped GaAs NWs was studied by photoluminescence(PL). The PL results showed that doping changed the radiation recombination mechanism of GaAs NWs. Compared with undoped NWs, the doping results that in the free exciton emission peak and the defect-related emission peak of wurtzite and zinc blende mixed structure disappear simultaneously.

Key words: spectroscopy; GaAs nanowires; Si doping; photoluminescence; MBE

1引言

由于Ⅲ-V 族材料比 Si 具有更高的载流子迁

移率和吸收系数,因此Ⅲ-V族化合物半导体被广 泛认为是下一代电子器件取代 Si 的更有前途的 候选材料^[1-2]。GaAs 纳米线作为一种重要的

收稿日期: 2021-02-09;修订日期: 2021-02-20

基金项目: 国家自然科学基金(61674021,11674038,61704011,61904017,11804335,12074045); 吉林省教育厅项目(JJKH20200763KJ)资助 Supported by National Natural Science Foundation of China(61674021,11674038,61704011,61904017,11804335,12074045); Project of Education Department of Jilin Province(JJKH20200763KJ)

Ⅲ-V族化合物半导体材料,具有较高的光电转换 效率和适中的直接带隙,因此在光电探测器^[34]、 场效应晶体管^[56]、纳米激光器^[7]等各种光电子 器件中得到了广泛的应用。尽管目前的 GaAs 纳 米线器件已经表现出了良好的性能,但是随着对 下一代器件性能要求的不断增长,还需要提高其 应用精度。

众所周知,杂质引入对于提高一维纳米光电 器件的性能起着至关重要的作用。GaAs 纳米线 具有大的表体比和高表面态密度,使得纳米线中 载流子更趋向于填充表面态,表面态作为载流子 非辐射复合中心,显著降低了器件的性能^[8-9]。 最近,Sager 制备了锌掺杂 GaAs 纳米线(N型)来 抑制这一现象^[10],N型掺杂导致能带向上弯曲并 形成电子的势垒。Ali 等报道了 Be 掺杂 GaAs 纳 米线(P型)导致能带向下弯曲^[11],形成了限制空 穴的势垒。势垒可以抑制载流子向纳米线表面传 输,因此掺杂可以降低表面态对器件的不利影响, 从而提高器件的性能。另外,Si 是具有多型掺杂 行为的Ⅳ族元素,Si 掺杂 GaAs 纳米线可能表现 出 N 型或 P 型掺杂行为^[12]。N 型或 P 型掺杂都 可以形成势垒以此来提高器件性能。因此,研究 Si 掺杂 GaAs 纳米线的性质具有重要意义。目 前,对Si掺杂GaAs纳米线的电学性质已有较多 的研究[13-14],而对其发光机理的研究较少,因此 本文主要研究 Si 掺杂 GaAs 纳米线的光学性质。

本文采用分子束外延(MBE)生长技术并利 用气-液-固(VLS)生长机制在Si(111)衬底上生 长非掺杂和Si掺杂GaAs纳米线。通过光致发光 对其光学性质进行表征,分析了非掺杂和Si掺杂 GaAs纳米线的发光机理,对进一步的材料生长和 器件设计具有指导意义。

2 实 验

实验采用 DCA P600 型号 MBE 系统在 Si (111)衬底上外延生长非掺杂 GaAs 纳米线和 Si 掺杂 GaAs 纳米线。生长之前要先对衬底进行预 处理以去除其表面杂质或有机物。首先,将衬底 在乙醇溶液和去离子水中均超声清洗 5 min。然 后,用氮气枪将衬底表面的水吹干。为了去除衬 底表面残留的水和有机物,Si(111)衬底需要经历 以下几个脱气步骤。首先,将衬底送入 MBE 的进 样室(1.33×(10⁻⁶~10⁻⁷) Pa(10⁻⁸~10⁻⁹ Torr)),

使用卤素灯照射衬底,使其温度达到 200 ℃并持 续2 h;然后,将衬底转移到 MBE 的预处理室 (1.33×10⁻⁸ Pa(10⁻¹⁰ Torr)),在400 ℃下加热2 h;最后,将即将进行纳米线生长的衬底送至生长 室,在750 ℃下进行 30 min 的脱气处理。处理完 成后,采用 VLS 生长机制、自催化的生长方式在 Si(111)衬底上进行非掺杂 GaAs 纳米线的生长, 生长温度为 600 ℃,Ga 束流压为 8.25×10⁻⁶ Pa (6.2×10⁻⁸ Torr), V/Ⅲ束流比为 25.8,生长时 间为 1 h。同样的条件下,控制 Si 源炉温度在 1 280 ℃生长 Si 掺杂 GaAs 纳米线。

采用扫描电子显微镜(SEM)对样品的形貌 进行表征;采用 D8 Focus 型 X 射线衍射仪测试获 得样品的 XRD 图;采用 LabRAM HR Evolution, HORIBA 光谱仪在室温下对样品进行拉曼光谱测 试。利用 iHR550 光谱仪对样品进行了光致发光 测试,采用 InGaAs 探测器探测光信号,探测器工 作温度保持在 – 30 °C。在 10 ~ 100 K 的温度范 围和 20 ~ 300 mW/cm² 的激发功率密度范围内进 行了光致发光测试。

3 结果与讨论

图 1(a) 显示的是非掺杂 GaAs 纳米线 SEM 图像,图1(b)显示的为Si掺杂GaAs纳米线SEM 图像,利用粒径分布统计得到非掺杂和 Si 掺杂 GaAs 纳米线的长度分别为 4.41 µm 和 4.36 µm, 直径均为90 nm。通过 SEM 图像证实了生长样品 的一维性。图 2(a) 显示的是非掺杂和 Si 掺杂 GaAs 纳米线的 XRD 图,其中 Si 衬底的衍射峰 Si(111)和Si(222)对应的角度分别为28.5°和 58.9°, GaAs 纳米线的衍射峰 GaAs(111) 和 GaAs (220)对应的角度分别为 27.3°和 45.4°。Si 掺杂 后的 GaAs(111) 和 GaAs(220) 衍射峰强度明显较 低,这是Si掺杂导致晶格质量下降引起的,证明 了 Si 在纳米线中的掺杂^[15]。通过对掺杂前后的 样品进行拉曼光谱测试,进一步分析样品的成分。 拉曼光谱结果如图 2(b) 所示, GaAs 纳米线存在 横向光学(TO)声子、纵向光学(LO)声子以及纤 锌矿结构特有的 E2 声子,对应峰位分别为 268.5, 291.7,258.6 cm⁻¹,这与文献报道的数值吻合较 好^[16-17]。Si 掺杂 GaAs 纳米线主要存在 TO、LO 两个模式,对掺杂前后 GaAs 纳米线的拉曼光谱 图进行了归一化处理,结果显示 Si 掺杂 GaAs 纳





图 1 GaAs 纳米线 SEM 图像。(a)非掺杂 GaAs 纳米线 SEM 图像,插图为局部放大图;(b)Si 掺杂 GaAs 纳米线 SEM 图像,插图为局部放大图。

Fig. 1 SEM image of the GaAs NWs. (a) SEM image of the undoped GaAs NWs, the inset is partial image enlarged. (b) SEM image of the Si-doped GaAs NWs, the inset is partial image enlarged.



图 2 非掺杂 GaAs 纳米线和 Si 掺杂 GaAs 纳米线的 XRD 图和 Raman 光谱。(a) XRD 图像;(b) Raman 光谱。 Fig. 2 XRD image and Raman spectra of undoped and Si-doped GaAs NWs. (a) XRD image. (b) Raman spectra.

米线的 LO 峰强度减弱,这与文献报道的 Si 掺杂 对 LO 峰的影响趋势一致^[18]。Si 掺杂 GaAs 纳米 线中 E2 声子消失,证明了掺杂后纳米线中纤锌 矿(WZ) 结构消失,同样 Raman 光谱也证明了 GaAs 纳米线实现了 Si 的有效掺杂。

为了研究掺杂对 GaAs 纳米线发光特性的影响,进行了光致发光光谱测试。图 3显示的是非掺杂 GaAs 纳米线和 Si 掺杂 GaAs 纳米线在 10 K 下的归一化光谱对比图。从图中观察到,非掺杂 GaAs 纳米线的发光峰位于 1.519 eV 和 1.494 eV 处,分别标记为 P1 和 P2;Si 掺杂 GaAs 纳米线的 发光峰位于 1.457 eV 和 1.496 eV 处,分别标记 为 P3 和 P4。掺杂导致 P1、P2 峰消失,发光由 P3、P4 峰主导,掺杂后 PL 光谱的半峰宽明显展 宽。通过 PL 光谱半峰宽可计算 Si 掺杂 GaAs 纳 米线的载流子浓度,关系式为^[19]:

 $FWHM = (3.84 \times 10^{-14})n^{2/3}$, (1) 其中 FWHM 为 PL 的半峰宽, n 为载流子浓度。 由图 3 可知, Si 掺杂 GaAs 纳米线的半峰宽为 0.115 eV,由公式(1)计算得到 Si 掺杂 GaAs 纳米 线中载流子浓度为 5.18×10¹⁸ cm⁻³。掺杂前后 纳米线的 PL 发光峰峰位发生改变, 且掺杂后 GaAs 纳米线半峰宽展宽, 这些现象表明 Si 掺杂 改变了 GaAs 纳米线的发光机制。为了对掺杂前 后 GaAs 纳米线的发光来源进行确认, 接下来对 非掺杂 GaAs 纳米线和 Si 掺杂 GaAs 纳米线进行 了变温变功率 PL 光谱测试。

首先对非掺杂 GaAs 纳米线进行变功率 PL 的测试,如图4(a)所示。从图中可以看出,随着 激发功率密度的升高,P1 峰位并未发生移动,PL 峰强度与激发功率的关系可以用来确定发光峰位 的来源,发光峰的积分强度与激发功率之间存在 如下关系^[20-21]:

$$I = \eta I_0^{\gamma}, \qquad (2)$$

其中,I为光谱的积分强度, I_0 为激光辐射功率, η 为辐射效率, γ 为判断辐射复合机制的常数。根 据 γ 的大小可对发光的辐射机制进行判断:当1 < γ < 2 时,发光来自于激子复合;当 γ ≈ 2 时,发光 源于带边发光;当 γ < 1 时,为杂质或者缺陷的发 光。采用公式(2)对非掺杂 GaAs 纳米线变功率

光谱进行拟合,如图4(b)所示,拟合得到的P1峰 的 γ 值为 1.416. 目峰位位于 1.519 eV. 因此推断 P1 为自由激子的发光^[22],得到 P2 峰的 γ 值为 0.9,因此证明 P2 是与缺陷相关的发光。图 2(b) 中 Raman 光谱测试结果证明非掺杂 GaAs 纳米线 中存在 WZ 结构特有的 E2 声子,证明 P2 是纤锌 矿/闪锌矿(WZ/ZB)混相结构引起的缺陷发光 峰,这与文献报道的1.494 eV 附近处为 WZ/ZB 混相相关的峰的结论符合^[23]。图 4(c) 显示的是 激发功率密度为300 mW/cm² 的变温光谱,随着 温度的升高,P1 峰峰位发生红移,这与Ⅲ-V半导 体材料带隙随温度升高红移的规律一致,是晶格 振动导致的^[24]。图 4(d) 为 P1 发光峰位随温度 变化的拟合图,采用 Varshni 公式进行拟合^[22]:



- 图 3 10 K 下非掺杂 GaAs 纳米线和 Si 掺杂 GaAs 纳米线 归一化光谱
- Fig. 3 Normalize PL spectra of undoped and Si-doped GaAs NWs at 10 K

其中, E_a 是温度为T时材料的带隙, E_0 是温度为 0 K时的带隙, α 是 Varshni 系数, β 是与德拜温度 相关的参数。拟合后的参数分别为 E_0 =1.5198 eV,



(3)

图 4 非掺杂 GaAs 纳米线的 PL 光谱。(a) 10 K 下变功率图;(b) 变功率 PL 光谱拟合曲线;(c) 变温 PL 光谱;(d) PL 峰 变温拟合曲线。

Fig. 4 PL spectra of undoped GaAs NWs. (a) Power-dependent PL spectra at 10 K. (b) Fitting of power-dependent PL spectra. (c) Temperature-dependent PL spectra. (d) Fitting of temperature-dependent PL spectra.

 $\alpha = 4.56 \times 10^{-4} \text{ eV/K}, \beta = 305.7 \text{ K}$ 。与文献报 道的 $E_0((1.517 \pm 0.004) \text{ eV}), \alpha(4.8 \times 10^{-4} \sim$ 6.2×10⁻⁴ eV/K) 和 β((225 ± 89) K) 范围一 致^[25],进一步证明 P1 峰是自由激子的发光。

接下来对掺杂 GaAs 纳米线进行变功率 PL 光谱测试,以对其发光来源进行判断,Si 掺杂

GaAs 薄膜材料可能会形成与 Si 受主杂质相关的 施主受主对(DAP)和带-受主的发光^[26]。图5(a) 为Si 掺杂 GaAs 纳米线变功率 PL 光谱, 插图为 P3、P4 的变功率拟合图,拟合得到的γ值分别为 0.54 和 0.65, 证明 P3、P4 均是与掺入的 Si 杂质 相关的复合发光。从图 5(b)可以看出,P3 峰位随着 激发功率密度的升高发生蓝移,这与 DAP 的发光规 律一致, DAP 的发光存在如下关系^[27]:

$$h\nu = E_{\rm g} - (E_{\rm D} + E_{\rm A}) + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon r},\qquad(4)$$

其中, $h\nu$ 表示 DAP 的发光能量, E_{g} 为禁带宽度, E_{D} 和 E_{A} 分别表示施主和受主的电离能, ε_{0} 为真 空介电常数, ε 为相对介电常数, r 为施主-受主分 离的距离。等式的最后一项代表施主和受主之间 相互的库伦作用,随着激发功率的提高,施主和受 主的密度增加,从而减小了施主-受主分离的距 离,导致库伦作用增强,进而增大发光能量,使 DAP发光峰位发生蓝移,因此证明 P3 是与 Si 受 主杂质相关的 DAP发光。P4 峰位随着激发功率 密度的提高不发生移动,且带-受主的发光应在 DAP 的高能侧,因此 P4 是与 Si 受主杂质相关的 带-受主复合发光。



图 5 Si 掺杂 GaAs 纳米线的 PL 光谱。(a)变功率图,插图为变功率拟合图;(b) P3、P4 峰位随激发功率变化图。 Fig. 5 PL spectra of Si-doped GaAs NWs. (a) Power-dependent PL spectra image, the inset is the fitting of power-dependent PL spectra. (b) P3 and P4 peak position at various power density.

4 结 论

本文采用分子束外延技术,利用 VLS 生长机 制在 Si(111)衬底上生长了非掺杂和 Si 掺杂 GaAs 纳米线。通过形貌表征证实了非掺杂和 Si 掺杂 GaAs 纳米线的一维性;XRD 结果显示 Si 掺 杂使得 GaAs(111)和 GaAs(220)强度减弱;Raman 光谱测试结果显示 Si 掺杂使得 LO 峰强度减弱,证明了 Si 的有效掺杂;通过 PL 测试分析了掺杂前后纳米线的发光来源,非掺杂 GaAs 纳米线存在两个发光峰,其中 P1 为自由激子发光,P2 为 WZ/ZB 混相引起的缺陷发光,Si 掺杂 GaAs 纳米 线的发光峰 P3 为与 Si 受主杂质相关的 DAP 发光,P4 为与 Si 受主杂质相关的带-受主发光。

参考文献:

- [1] DEL ALAMO J A. Nanometre-scale electronics with Ⅲ-V compound semiconductors [J]. *Nature*, 2011,479(7373): 317-323.
- [2] DE ARQUER F P G, ARMIN A, MEREDITH P, et al. Solution-processed semiconductors for next-generation photodetectors [J]. Nat. Rev. Mater., 2017,2(3):16100-1-16.
- [3] ZHU X T, LIN F Y, ZHANG Z H, et al. Enhancing performance of a GaAs/AlGaAs/GaAs nanowire photodetector based on the two-dimensional electron-hole tube structure [J]. Nano Lett., 2020, 20(4):2654-2659.
- [4] ZHU X T,LIN F Y, CHEN X Y, et al. Influence of the depletion region in GaAs/AlGaAs quantum well nanowire photodetector [J]. Nanotechnology, 2020,31(44):444001-1-6.
- [5] KASAI S, ASAI T. Stochastic resonance in schottky wrap gate-controlled GaAs nanowire field-effect transistors and their networks [J]. Appl. Phys. Express, 2008,1(8):083001-1-3.
- [6] ULLAH A R, MEYER F, GLUSCHKE J G, et al. P-GaAs nanowire metal-semiconductor field-effect transistors with nearthermal limit gating [J]. Nano Lett., 2018, 18(9):5673-5680.
- [7] SAXENA D, MOKKAPATI S, PARKINSON P, et al. Optically pumped room-temperature GaAs nanowire lasers [J]. Nat. Photonics, 2013,7(12):963-968.

- [8] WOO R L, XIAO R, KOBAYASHI Y, et al. Effect of twinning on the photoluminescence and photoelectrochemical properties of indium phosphide nanowires grown on silicon (111) [J]. Nano Lett., 2008,8(12):4664-4669.
- [9] PARKINSON P, JOYCE H J, GAO Q, et al. Carrier lifetime and mobility enhancement in nearly defect-free core-shell nanowires measured using time-resolved terahertz spectroscopy [J]. Nano Lett., 2009,9(9):3349-3353.
- [10] SAGER D, GUTSCHE C, PROST W, et al. Recombination dynamics in single GaAs-nanowires with an axial heterojunction:n-versus p-doped areas [J]. J. Appl. Phys., 2013,113(17):174303-1-5.
- [11] ALI H,ZHANG Y Y,TANG J, et al. . High-responsivity photodetection by a self-catalyzed phase-pure p-GaAs nanowire [J]. Small, 2018,14(17):1704429-1-9.
- [12] HIJAZI H, MONIER G, GIL E, et al. Si doping of vapor-liquid-solid GaAs nanowires:n-type or p-type? [J]. Nano Lett., 2019,19(7):4498-4504.
- [13] HAN N, YANG Z X, WANG F Y, et al. Modulating the morphology and electrical properties of GaAs nanowires via catalyst stabilization by oxygen [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2015,7(9):5591-5597.
- [14] BUSSONE G, SCHÄFER-EBERWEIN H, DIMAKIS E, et al. Correlation of electrical and structural properties of single asgrown GaAs nanowires on Si (111) substrates [J]. Nano Lett., 2015, 15(2):981-989.
- [15] IHN S G, RYU M Y, SONG J I. Optical properties of undoped, Be-doped, and Si-doped wurtzite-rich GaAs nanowires grown on Si substrates by molecular beam epitaxy [J]. Solid State Commun., 2010,150(15-16):729-733.
- [16] KETTERER B, UCCELLI E, FONTCUBERTA I MORRAL A. Mobility and carrier density in p-type GaAs nanowires measured by transmission Raman spectroscopy [J]. Nanoscale, 2012,4(5):1789-1793.
- [17] ZARDO I, CONESA-BOJ S, PEIRO F, et al. Raman spectroscopy of wurtzite and zinc-blende GaAs nanowires: polarization dependence, selection rules, and strain effects [J]. Phys. Rev. B, 2009,80(24):245324-1-11.
- [18] SIGNORELLO G, KARG S, BJÖRK M T, et al. . Tuning the light emission from GaAs nanowires over 290 meV with uniaxial strain [J]. Nano Lett., 2013,13(3):917-924.
- [19] ARAB S, YAO M Q, ZHOU C W, et al. Doping concentration dependence of the photoluminescence spectra of n-type GaAs nanowires [J]. Appl. Phys. Lett., 2016,108(18):182106-1-5.
- [20] BERGMAN L, CHEN X B, MORRISON J L, et al. Photoluminescence dynamics in ensembles of wide-band-gap nanocrystallites and powders [J]. J. Appl. Phys., 2004,96(1):675-682.
- [21] 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]. Phys. Status Solidi-Rapid Res. Lett., 2017, 11(3):1700001-1-5.
- [22] VURGAFTMAN I, MEYER J R, RAM-MOHAN L R. Band parameters for Ⅲ-V compound semiconductors and their alloys [J]. J. Appl. Phys., 2001,89(11):5815-5875.
- [23] 王鹏华,唐吉龙,元玉彬,等. GaAs 纳米线晶体结构及光学特性 [J]. 物理学报, 2019,68(8):087803-1-7.
 WANG P H, TANG J L, KANG Y B, et al.. Crystal structure and optical properties of GaAs nanowires [J]. Acta Phys. Sinica, 2019,68(8):087803-1-7. (in Chinese)
- [24] MANOOGIAN A, WOOLLEY J C. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors [J]. Can. J. Phys., 1984,62(3):285-287.
- [25] GRILLI E, GUZZI M, ZAMBONI R, et al. . High-precision determination of the temperature dependence of the fundamental energy gap in gallium arsenide [J]. Phys. Rev. B, 1992, 45(4):1638-1644.
- [26] BRIONES F, COLLINS D M. Low temperature photoluminescence of lightly Si-doped and undoped MBE GaAs [J]. J. Electron. Mater., 1982,11(4):847-866.
- [27] LUCKERT F, HAMILTON D I, YAKUSHEV M V, et al. Optical properties of high quality Cu₂ZnSnSe₄ thin films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011,99(6):062104-1-3.



李想(1994 –),男,吉林榆树人,硕 士研究生,2016 年于大连民族大学 获得学士学位,主要从事半导体材 料表征方面的研究。 E-mail: 416944265@qq.com



唐吉龙(1977 -),男,吉林长春人,博 士,副研究员,博士研究生导师,2011 年于长春理工大学获得博士学位,主 要从事半导体材料外延生长与器件方 面的研究。

E-mail: jl_tangcust@163.com