

GaAs缺陷态的低温光致发光和载流子弛豫动力学研究

张 澜

天津市量子光学与智能光子学重点实验室, 天津理工大学理学院, 天津

收稿日期: 2025年4月16日; 录用日期: 2025年5月17日; 发布日期: 2025年5月27日

摘要

本研究是基于光致发光(Photoluminescence, PL)和瞬态反射(Transiet Reflection, TR)两种光谱技术, 系统研究了GaAs晶体内部原生缺陷的类型及其对载流子动力学行为的影响机制。通过低温77 K下的PL光谱。识别出位于851 nm (Ga_{As})和924 nm ($\text{Ga}_{\text{As}}^{2-}$)处的两个反位点缺陷特征发光峰, 研究其并构建了相关的光学跃迁模型。进一步利用瞬态反射光谱研究了光激发下GaAs的超快载流子动力学行为。通过室温与低温实验对比, 发现缺陷态会对光生载流子起到非辐射复合的作用, 极大地改变了载流子的弛豫过程且缩短其寿命, 并建立载流子弛豫路径的相应理论模型。该研究结果为揭示GaAs晶体缺陷发光机制以及载流子调控提供了实验依据, 有助于深入理解半导体材料内部缺陷对器件性能和寿命的影响。

关键词

光致发光, Ga_{As} 反位缺陷, 缺陷发光机制, 载流子动力学

Low Temperature Photoluminescence and Carrier Relaxation Dynamics of GaAs Defect States

Lan Zhang

Tianjin Key Laboratory of Quantum Optics and Intelligent Photonics, School of Science, Tianjin University of Technology, Tianjin

Received: Apr. 16th, 2025; accepted: May 17th, 2025; published: May 27th, 2025

Abstract

This study offers a comprehensive exploration of primary defects in GaAs crystals and their impact

文章引用: 张澜. GaAs 缺陷态的低温光致发光和载流子弛豫动力学研究[J]. 材料科学, 2025, 15(5): 1082-1087.
DOI: [10.12677/ms.2025.155113](https://doi.org/10.12677/ms.2025.155113)

on carrier dynamics, employing Photoluminescence (PL) and Transient Reflection (TR) spectroscopy. At 77 K, PL spectroscopy reveals two antisite defect luminescence peaks at 851 nm (Ga_{As}) and 924 nm ($\text{Ga}_{\text{As}}^{2-}$), with related optical transition models established. Transient reflection spectroscopy further examines GaAs carrier dynamics post-photoexcitation. Comparing room-temperature and 77 K experiments shows defect states act as non-radiative recombination centers for photogenerated carriers, altering carrier relaxation and reducing lifetimes. A theoretical model of carrier relaxation pathways is also presented. These results elucidate GaAs defect luminescence mechanisms and carrier regulation, enhancing understanding of how semiconductor material defects affect device performance and longevity.

Keywords

Photoluminescence, Ga_{As} Antisite Defects, Defect Luminescence Mechanism, Carrier Dynamics

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

砷化镓(GaAs)作为一种典型的III-V族化合物半导体，相较于传统的硅、锗等单晶半导体，展现出独特的优势，成为应用广泛的第一代半导体材料。GaAs 是直接带隙半导体，禁带宽度为 1.42 eV，适用于近红外波段工作，凭借优异的光电转换效率，在半导体发光器件领域备受关注；同时，其高载流子迁移率和半绝缘性等特性使得其在高频、高速、低功率集成电路中具有重要应用价值[1] [2]。GaAs 在室温下晶体结构稳定，属于闪锌矿结构[3] [4]。随着对 GaAs 不断深入研究，其内部缺陷的结构和性质受到广泛关注。例如深能级缺陷中心 EL2，对 GaAs 的半绝缘特性和集成电路应用影响显著。由于 GaAs 是多种元素构成，其晶体内部缺陷更加复杂，对器件性能的实际应用影响也更大[5] [6]。常见的原生点缺陷包括 Ga 原子空位(V_{Ga})、As 原子空位(V_{As})、Ga 原子在 As 位置上的反位结构缺陷(Ga_{As})和 As 原子在 Ga 位置上的反位结构缺陷(As_{Ga})等。在本研究中，通过 PL 光谱对 GaAs 晶体中的缺陷类别进行确认并研究了缺陷的发光机理，评估了 GaAs 晶体质量。同时，利用瞬态反射光谱分析了缺陷能级对载流子动力学行为的影响，并建立了弛豫路线模型。通过深入理解 GaAs 内部缺陷的形成原因，分布以及对材料性能的影响，对于提升 GaAs 晶体的质量和器件性能具有重要的指导意义。

2. 实验方法

在这项研究中，使用商用的四英寸 Si 掺杂的 GaAs 单晶样品。低温均在液氮(77 K)环境中进行，使用光学低温恒温器设备进行实验测试。以 532 nm (2.33 eV)激光作为光源，分别在室温 300 K 和 77 K 下进行 PL 光谱测试。瞬态反射光谱是使用自搭建的超快泵浦 - 探测系统在 300 K 和 77 K 下进行测试，激发光源均为 530 nm (2.33 eV)，泵浦通量为 3.93 mJ/cm^{-2} 。

3. 研究结果与讨论

3.1. GaAs 晶体结构表征

图 1(a)为实验所使用的 GaAs 样品实物图，单面抛光，表面光滑。图 1(b)是在原子力显微镜(AFM)下的表面形貌图，可知 GaAs 形貌均匀且粗糙度仅为 0.42 nm，表明其具有优异的表面质量，适合用作光学

表征。图 1(c)是在该 GaAs 晶圆片上收集的 XRD 光谱。从 XRD 光谱中可以清晰观察到(411)和(511)两个衍射峰，这与 PDF 标准卡片上的衍射峰完美对应，并且这两个衍射峰具有强度高和窄半高宽的特点，这是高质量晶体的典型特征。通常(411)晶向的表面具有周期性波纹结构，非常适合用作 AlGaAs/GaAs 量子阱等结构生长的基底[7]。此外，如图 1(d)所示，在 300 K 下对 GaAs 进行的拉曼光谱测试，在 266.1 cm^{-1} 和 288.9 cm^{-1} 处发现了两处典型的拉曼振动峰，分别对应 GaAs 中的光学支格波纵(LO)声子振动模式和光学支格波横(TO)声子振动模式，这些特征峰的出现进一步证实该晶体具有很高的结晶质量[8]。

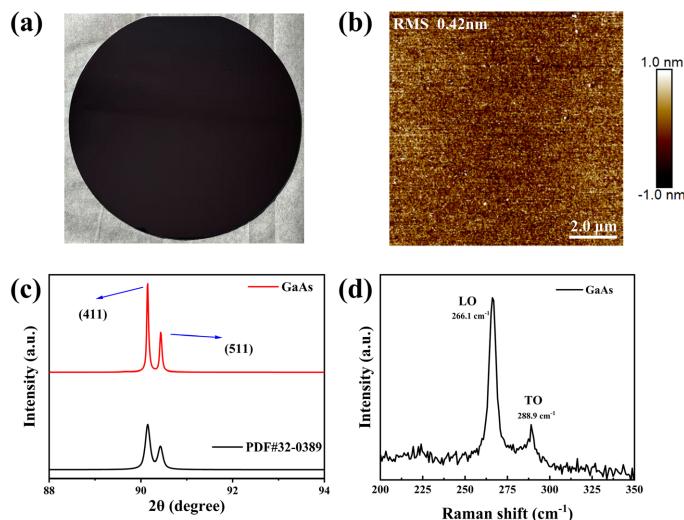


Figure 1. (a) Photograph of GaAs wafer; (b) Surface morphology under AFM; (c) XRD spectra of GaAs(411) surface; (d) Raman spectra of GaAs(411) surface

图 1. (a)GaAs 晶圆片的照片；(b)AFM 下的表面形貌；(c)GaAs(411)面的 XRD 光谱；(d)GaAs(411)面的拉曼光谱

3.2. GaAs 晶体缺陷的光学表征

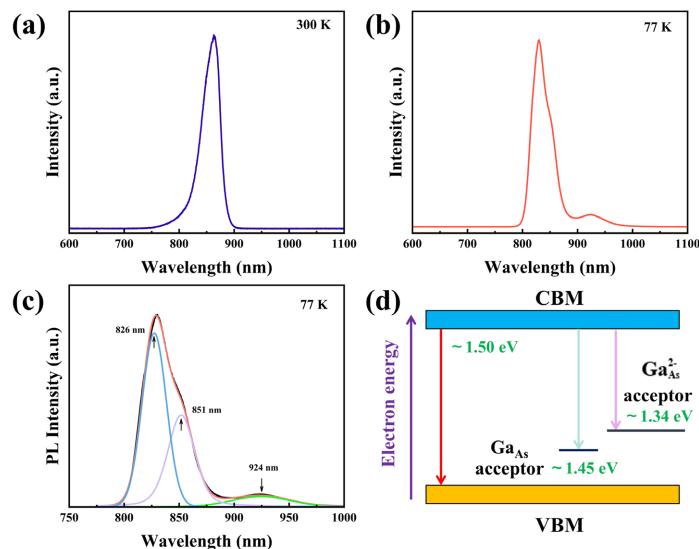


Figure 2. (a) PL spectra at 300 K; (b) PL spectra at 77 K; (c) PL spectra after multi-peak fitting at 77 K; (d) Schematic of the optical leapfrog model of GaAs

图 2. (a)300 K 下的 PL 光谱；(b)77 K 下的 PL 光谱；(c)在 77 K 下多峰拟合后 PL 光谱；(d)GaAs 的光学跃迁模型示意图

图 2(a)所示是 300 K 下的 PL 光谱，在近红外波段具有明显的发射峰，对应室温下 GaAs 的禁带宽度 873 nm (1.42 eV) [9]。图 2(b)是该样品在 77 K 下的 PL 光谱，低温下该样品在 820 至 930 nm 范围内出现宽带发射，这是因为在低温下非辐射复合减少，缺陷态束缚激子的行为变得更加稳定，使得缺陷发光信号增强；同时也表明该 PL 光谱的变化与样品中本征点缺陷相关。为了更好地分辨出这些发光峰的来源，使用高斯函数对该 PL 谱进行多峰拟合。如图 2(c)所示，在 77 K 下的 PL 光谱被拟合为三个发射峰，分别位于 826 nm (1.50 eV)、851 nm (1.45 eV) 和 924 nm 处(1.34 eV)。其中 826 nm 处的发射峰是由 GaAs 带间发射跃迁引起的，因为低温下禁带宽度通常会增大；同时可以观察到带间跃迁(826 nm)的发光强度占据主导地位，可以说明晶体质量良好。根据之前的研究报道，另外两个发射峰可以由两种靠近价带位置的受主缺陷能级发光进行解释，分别为 Ga 原子的反位结构缺陷(Ga_{As})和双受体反位缺陷(Ga_{As}²⁻)。其中 851 nm 处的发光峰是由于自由电子到中性受体能级的复合过程；924 nm 处的发光峰是因为自由电子到电离受体能级的复合过程[10][11]。结合已报道的 DFT 计算[12][13]，可知 Ga_{As} 和 Ga_{As}²⁻ 反位缺陷会在带隙中引入新的能级[14][15]，表现为浅受主能级(分别位于 78/203 meV)且会导致额外的光吸收和光致发光，对材料的发光效率有一定影响。依据以上分析，可以得出该样品光学跃迁的能带示意图，如图 2(d)所示。

3.3. GaAs 晶体的载流子动力学行为

进一步通过超快泵浦 - 探测技术探究 GaAs 材料的载流子运动过程。如图 3(a)~(b)所示，在泵浦通量相同的情况下，分别获取 300 K 和 77 K 下的 TR 光谱的二维等高线图[16]，可以观察到覆盖整个可见光范围的宽激发态信号，这被解释为正光诱导吸收(PIA)信号，其是衡量价带中被激发载流子密度的一个重要指标[17]。此外，可见一个明显的负基态漂白(GSB)信号，该信号源于 GaAs 的带边跃迁，即价带顶(CBM)到导带底(VBM)的跃迁过程；该信号的位置与 PL 发光峰位相对应[18]。同时由于低温下 GaAs 的带隙增大，GSB 信号呈现出明显的蓝移。图 3(c)~(d)是分别从 300 K 和 77 K 下提取的延迟时间为 0.5 ps、1 ps、2 ps、5 ps 和 10 ps 下的 TR 光谱，随着时间的不断推移都表现出相同的动力学变化过程。

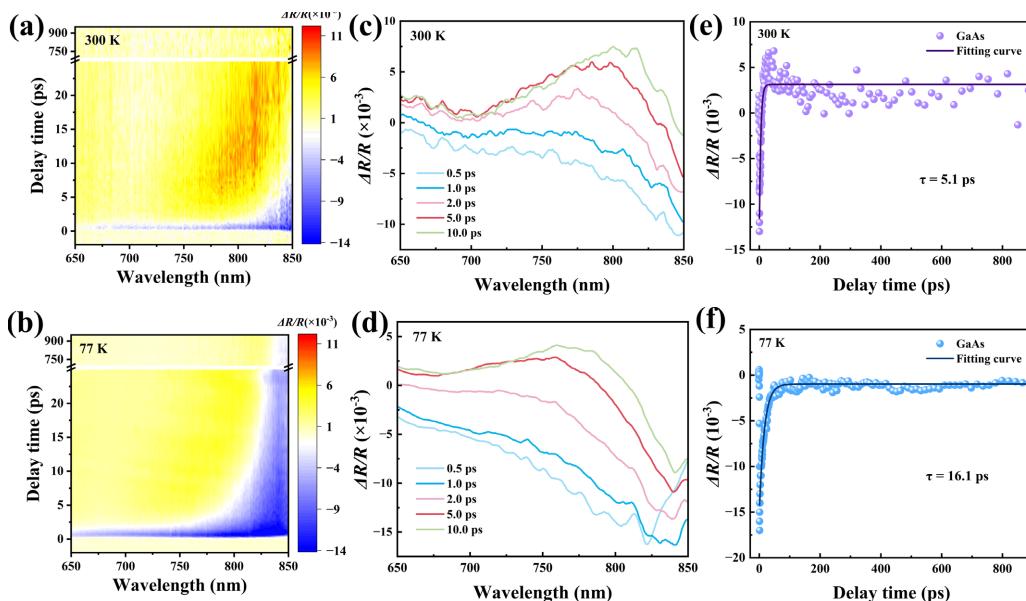


Figure 3. 2D contour plots of transient reflectance spectra: (a) 77 K and (b) 300 K; TR spectra at different delay times: (c) 77 K and (d) 300 K; kinetic decay curves extracted at the GSB signal: (e) 77 K and (f) 300 K

图 3. 瞬态反射光谱的二维等高线图：(a)77 K 和(b)300 K；不同延迟时间下的 TR 谱：(c)77 K 和(d)300 K；在 GSB 处提取的动力学衰减曲线：(e) 77 K 和(f) 300 K

图 3(e)~(f) 是分别从 300 K 和 77 K 下提取的 GSB 信号(带间跃迁)处的衰减动力学曲线, 为了确保分析的一致性, 对两个动力学曲线都采用单指数拟合的方法来确定衰减寿命 τ 。其衰减寿命 τ 对应于载流子从价带激发至导带高能级后, 快速弛豫至导带底, 进而与价带中空穴发生复合的过程。通过拟合得出在 300 K 下的衰减寿命是 5.1 ps, 而在 77 K 下的衰减寿命是 16.1 ps。

对比发现 77 K 下的载流子衰减寿命远长于室温下, 结合低温下 PL 光谱中对缺陷态分析, 对载流子衰减寿命延长的原因可作如下分析: (1) 依据低温 PL 光谱中带间跃迁发光峰出现蓝移这一现象, 推断在 77 K 下材料中的电子与原子核之间相互作用增强, 宏观上体现为带隙增大。这意味着电子从导带跃迁至价带时, 需要跨越更大的能量差和更远的复合路径, 从而使得辐射复合相对降低, 衰减寿命随之延长。(2) 在室温下, 晶格中原子热振动剧烈, 声子数量较多, 载流子在复合过程中与声子频繁发生碰撞散射, 能量损失效率较快, 更容易发生电子 - 空穴复合, 其载流子寿命衰减较快。而在低温下, 晶格间热振动较弱, 声子数量减少, 载流子与声子的碰撞概率变低, 复合过程中能量损失较低, 载流子衰减寿命得以变长[19] [20]。(3) PL 光谱证实该样品中存在两种靠近价带位置的受主缺陷能级, 这些缺陷能级可以充当非辐射复合中心, 电子可与其受主缺陷能级处的空穴进行复合, 这会极大加快载流子的复合速率, 进而显著缩短载流子寿命。而在低温下, 载流子的热运动相对缓慢, 导致其被缺陷能级捕获的概率降低, 通过缺陷发生非辐射复合的几率也减小, 最终使得载流子寿命变长。综上所述, 可以得出室温下该 GaAs 样品被光激发后内部载流子动力学行为的具体过程, 如图 4 所示。

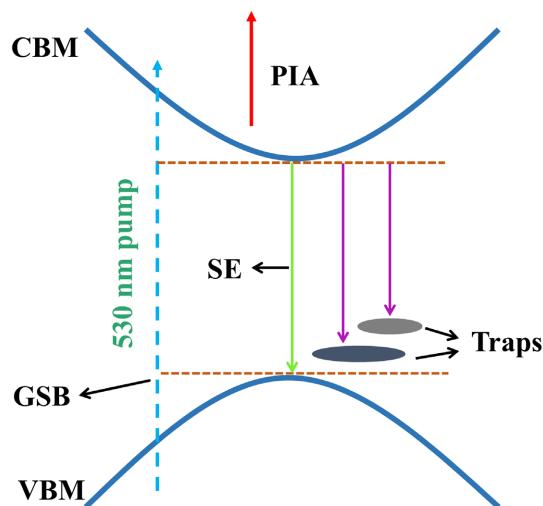


Figure 4. Diagram of the carrier excitation mechanism under 530 nm laser stimulation
图 4. 在 530 nm 激光激发下的载流子跃迁机制图

4. 结语

综上所述, 本文对 GaAs 晶体中的本征点缺陷进行了系统性研究, 通过低温 PL 光谱观测到了反位结构缺陷 Ga_{As} 和双受体反位缺陷 $\text{Ga}_{\text{As}}^{2-}$, 进一步分析缺陷态发光机制并建立了光学跃迁模型。通过瞬态反射光谱测试, 对比发现低温下的载流子衰减寿命远长于室温状态。通过分析缺陷能级与载流子运动行为之间的相互作用, 表明受主缺陷能级会显著影响热载流子复合的速率。本文对半导体器件在实际应用中的研发与优化具有一定指导意义: 在器件设计阶段, 通过精准调控材料缺陷特性进而优化器件的载流子传输与复合过程。在器件制备环节, 通过降低缺陷带来的性能损耗, 提升器件的整体性能表现, 有望推动 GaAs 在光电子器件、高频通信器件等领域取得新的技术突破。

参考文献

- [1] Zhang, Z., Haggren, T., Li, J., Wang, J., Fang, Q., Tan, H.H., et al. (2023) High-Performance Flexible GaAs Nanofilm UV Photodetectors. *ACS Applied Nano Materials*, **6**, 9917-9927. <https://doi.org/10.1021/acsanm.3c01875>
- [2] Chae, H.U., Shrewsbury, B., Ahsan, R., Povinelli, M.L. and Kapadia, R. (2024) GaAs Mid-IR Electrically Tunable Metasurfaces. *Nano Letters*, **24**, 2581-2588. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.3c04687>
- [3] Chadi, D.J. (1987) Atomic Structure of GaAs(100)-(2 × 1) and (2 × 4) Reconstructed Surfaces. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, **5**, 834-837. <https://doi.org/10.1116/1.574366>
- [4] Hjort, M., Lehmann, S., Knutsson, J., Timm, R., Jacobsson, D., Lundgren, E., et al. (2013) Direct Imaging of Atomic Scale Structure and Electronic Properties of GaAs Wurtzite and Zinc Blende Nanowire Surfaces. *Nano Letters*, **13**, 4492-4498. <https://doi.org/10.1021/nl402424x>
- [5] Dugar, P., Kumar, M., T. C., S.K., Aggarwal, N. and Gupta, G. (2015) Carrier Relaxation Dynamics in Defect States of Epitaxial GaN/AlN/Si Using Ultrafast Transient Absorption Spectroscopy. *RSC Advances*, **5**, 83969-83975. <https://doi.org/10.1039/c5ra10877b>
- [6] Fukumoto, K., Yamada, Y., Koshihara, S. and Onda, K. (2015) Lifetimes of Photogenerated Electrons on a GaAs Surface Affected by Nanostructural Defects. *Applied Physics Express*, **8**, Article ID: 101201. <https://doi.org/10.7567/apex.8.101201>
- [7] Kapon, E., Tamargo, M.C. and Hwang, D.M. (1987) Molecular Beam Epitaxy of GaAs/AlGaAs Superlattice Heterostructures on Nonplanar Substrates. *Applied Physics Letters*, **50**, 347-349. <https://doi.org/10.1063/1.98196>
- [8] Ketterer, B., Heiss, M., Livrozet, M.J., Rudolph, A., Reiger, E. and Fontcuberta i Morral, A. (2011) Determination of the Band Gap and the Split-Off Band in Wurtzite GaAs Using Raman and Photoluminescence Excitation Spectroscopy. *Physical Review B*, **83**, Article ID: 125307. <https://doi.org/10.1103/physrevb.83.125307>
- [9] Kusch, P., Breuer, S., Ramsteiner, M., Geelhaar, L., Riechert, H. and Reich, S. (2012) Band Gap of Wurtzite GaAs: A Resonant Raman Study. *Physical Review B*, **86**, Article ID: 075317. <https://doi.org/10.1103/physrevb.86.075317>
- [10] Huang, J., Shang, L., Ma, S., Han, B., Wei, G., Liu, Q., et al. (2020) Low Temperature Photoluminescence Study of GaAs Defect States. *Chinese Physics B*, **29**, Article ID: 010703. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/ab5fb8>
- [11] Suezawa, M. and Sumino, K. (1994) Optical Excitation and Thermal Recovery of the 78 meV/203 meV Acceptors in GaAs. *Journal of Applied Physics*, **76**, 932-941. <https://doi.org/10.1063/1.357771>
- [12] Du, Y.A., Sakong, S. and Kratzer, P. (2013) As Vacancies, Ga Antisites, and Au Impurities in Zinc Blende and Wurtzite GaAs Nanowire Segments from First Principles. *Physical Review B*, **87**, Article ID: 075308. <https://doi.org/10.1103/physrevb.87.075308>
- [13] Escaño, M.C., Balgos, M.H., Nguyen, T.Q., Prieto, E.A., Estacio, E., Salvador, A., et al. (2020) True Bulk As-Antisite Defect in GaAs(110) Identified by DFT Calculations and Probed by STM/STS Measurements. *Applied Surface Science*, **511**, Article ID: 145590. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145590>
- [14] Singh, C.N., Uberuaga, B.P., Tobin, S.J. and Liu, X. (2023) Impact of Radiation-Induced Point Defects on Thermal Carrier Decay Processes in GaAs. *Acta Materialia*, **242**, Article ID: 118480. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.118480>
- [15] Schultz, P.A. (2016) Discriminating a Deep Gallium Antisite Defect from Shallow Acceptors in GaAs Using Supercell Calculations. *Physical Review B*, **93**, Article ID: 125201. <https://doi.org/10.1103/physrevb.93.125201>
- [16] Di Cicco, A., Polzoni, G., Gunnella, R., Trapananti, A., Minicucci, M., Rezvani, S.J., et al. (2020) Broadband Optical Ultrafast Reflectivity of Si, Ge and GaAs. *Scientific Reports*, **10**, Article No. 17363. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-74068-y>
- [17] Panahandeh-Fard, M., Yin, J., Kurniawan, M., Wang, Z., Leung, G., Sum, T.C., et al. (2014) Ambipolar Charge Photogeneration and Transfer at GaAs/P3HT Heterointerfaces. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **5**, 1144-1150. <https://doi.org/10.1021/jz500332z>
- [18] Deng, G., Qian, Y. and Rao, Y. (2019) Development of Ultrafast Broadband Electronic Sum Frequency Generation for Charge Dynamics at Surfaces and Interfaces. *The Journal of Chemical Physics*, **150**, Article ID: 024708. <https://doi.org/10.1063/1.5063458>
- [19] Prabhakar, R.R., Moehl, T., Friedrich, D., Kunst, M., Shukla, S., Adeleye, D., et al. (2022) Sulfur Treatment Passivates Bulk Defects in Sb₂Se₃ Photocathodes for Water Splitting. *Advanced Functional Materials*, **32**, Article ID: 2112184. <https://doi.org/10.1002/adfm.202112184>
- [20] Zaumseil, J. (2021) Luminescent Defects in Single-Walled Carbon Nanotubes for Applications. *Advanced Optical Materials*, **10**, Article ID: 2101576. <https://doi.org/10.1002/adom.202101576>