

LEC GaAs 中缺陷的光致发光研究*

陈廷杰 吴灵犀 王占国 何宏家 林兰英

(中国科学院半导体研究所, 北京)

1988年11月21日收到

本文用 4.2K 光致发光研究了 LEC GaAs 的热感生缺陷。热退火时样品分别为无包封, 包封或用一个未掺杂的 SI-GaAs 片覆盖。退火温度为 650—850°C, 退火在不同气氛下进行(真空, H₂, N₂, H₂ + N₂ 或 H₂ + As₂)。

与缺陷有关的发光带有 1.443eV, 1.409eV 和 0.67eV 发光带。1.443eV 发光带不仅在富 Ga 的 GaAs 中出现, 而且在富 As 的热稳定性好的 SI-GaAs 晶体并经过 850°C (在 H₂ 中)热退火的样品中也观测到此发光带。这可能是在退火过程中促进反位缺陷 GaAs 的形成。1.443eV 发光带与 GaAs 有关。GaAs 晶体在 H₂ 中退火后 1.409eV 峰很强, 但在真空中退火未探测到此发光带。文中提出它可能是热退火时氢原子扩散到 GaAs 晶体中并与某些缺陷结合成络合物的新观点。

主题词: GaAs, 缺陷, 光致发光

一、引言

半绝缘 (SI) GaAs 是微波电路、超高速数字集成电路和光电子器件的重要基础材料。高压液封 Czochralski (LEC) 方法最适合于生长大直径高质量的 SI-GaAs 单晶。许多研究表明, 某些缺陷, 尤其是深中心(例如熟知的 EL2 能级)控制着 SI-GaAs 的半绝缘性质。这些缺陷能级在器件工艺的热过程中要发生变化。因此, 研究这些缺陷能级的起因, 本质与行为, 无疑对于控制 GaAs 材料与器件的质量有重要意义。

GaAs 单晶的生长是在高温下而且往往在富 As 或富 Ga 条件下进行的, 各种缺陷是不可避免的。许多学者对于 GaAs 中的缺陷已经进行过大量的工作, 然而对于某些缺陷的认识还有待深化。

本工作通过不同条件的热处理, 试图对识别 GaAs 中缺陷提供一些有用的信息。本文用光致发光方法着重研究 GaAs 中 1.443eV, 1.409eV 和 0.67eV 发光带的性质。

二、实验方法

大部分样品是用高压液封 Czochralski 法沿着〈100〉方向生长的不掺杂 GaAs 单

* 国家自然科学基金资助项目。

晶。由不同的 As/Ga 原子配比的熔体生长的晶体具有不同的特性。热稳定性良好的 Si-GaAs 是在稍为富 As 的熔体中生长的。

样品经过机械和化学抛光,然后进行热处理。热处理的温度为 650--850°C。为了比较,样品分别在 H₂, H₂ + N₂ 及 H₂ + As₂ 气氛中退火。在退火过程中,有些样品是裸露的,有些样品用 SiO₂ 包封,有些样品用一个不掺杂的 Si-GaAs 片覆盖着。

样品的光致发光测量装置如[1]所述。样品直接浸泡于液氮中(4.2K)。用 Ar⁺ 激光器(Spectrum Physics 165)的 5145 Å 线激发样品,样品发出的荧光用光栅单色仪分光。浅能级的发光用双光栅单色仪 GDM-1000 分光,并用光电倍增管 C31034C 接收,深能级的发光用单光栅单色仪 H25 分光,并用 Ge 探测器和 PbS 光敏电阻探测器接收,经锁相放大器放大后,记录在记录仪上。

三、实验结果与讨论

Si-GaAs 的典型光致发光谱如图 1 和图 2 所示。它包括:1)带边发射 1.513eV 带,它由自由激子和各种束缚激子组成。2) 1.493eV 带及其 LO 声子伴线(1.457eV),它是来自导带中电子与受主碳的空穴的复合跃迁^[2,3]。3) 1.443eV 发射带,它与缺陷有关。4) 1.409eV 发射带,它强烈依赖于退火条件。5) 0.67eV 发射带,它是深中心发光,与 EL2 有关。

关于带边发射和碳受主发射带已经研究得较多,也较清楚。本文着重研究的是与各种缺陷有关的 1.443eV, 1.409eV 和 0.67eV 发射带。

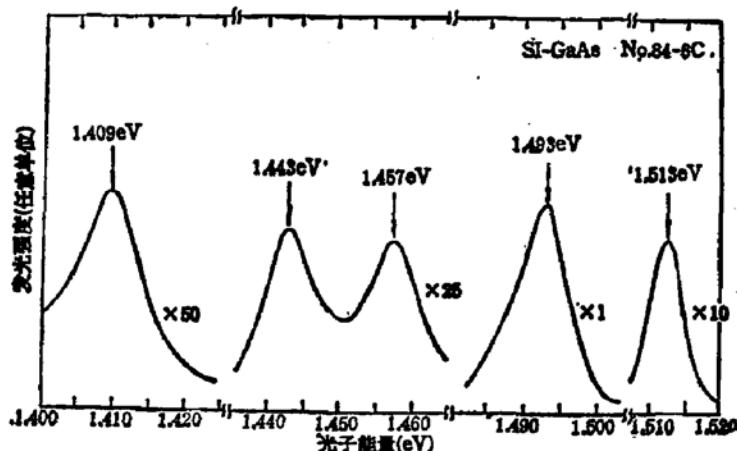


图 1 Si-GaAs 浅能级光致发光谱

1. 1.443eV 发射带

国外文献报道,这一发射带一般只出现于由富 Ga 溶体生长的 GaAs 单晶中,在富 As 的 Si-GaAs 样品中不出现此峰^[4]。在我们的实验中,弱富 As 溶体生长的 GaAs 样品也不出现此峰。在某些热稳定性很好的富 As 的 Si-GaAs 晶体,在 H₂ 气流中,经过 850°C 退火 20 分钟后,观测到 1.443eV 发射带。各种退火条件对 Si-GaAs 光致发光谱的影响如图 3 所示。

图 3 中谱线(1)为热稳定性很好的样品(No. 54-6C),在 H₂ 气流中,样品无包封,

经 850°C 退火 20 分钟后, 出现很强的 1.443eV 发射带。谱线(2)为与(1)同一编号的样品, 但在 10% H₂ + 90% N₂ 气流中, 样品无包封, 经 850°C 退火 20 分钟后, 1.443eV 峰稍弱。谱线(3)为与(1)、(2)同编号的样品, 但样品表面用 SiO₂ 包封, 在 H₂ 气流中, 经 850°C 退火 20 分钟后, 1.443eV 峰很弱。谱线(4)为同一编号的样品, 样品表面无包封, 在 H₂ + As₂ 气流中, 经 850°C 退火 20 分钟后, 不出现 1.443eV 峰。谱线(5)为热稳定性差的样品 (NO. 84-9b), 在 H₂ 气流中, 样品表面无包封, 经 850°C 退火 20 分钟后, 不出现 1.443eV 发射带。

由以上实验结果可以看出, 富 As 的 SI-GaAs 晶体中要出现 1.443eV 发射带必须同时具有两个条件: 1) 原始晶体具有良好的热稳定性; 2) 在 H₂ 或 N₂ + H₂ 气流中退火。

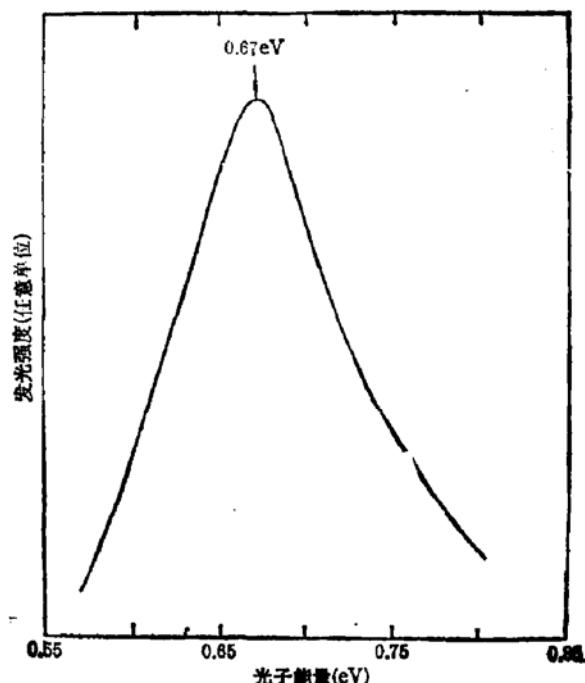


图 2 SI-GaAs 深能级光致发光谱

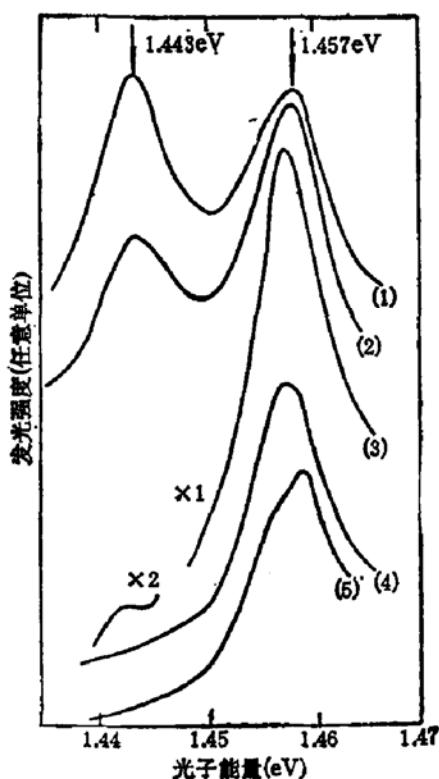


图 3 退火条件及 SI-GaAs 晶体原始情况对 1.443eV 发射带的影响

- (1) 热稳定性良好的样品 (NO. 84-6c) 在 H₂ 气流中, 无包封, 850°C, 退火 20'
- (2) 样品同(1), 在 10% H₂ + 90% N₂ 气流中, 无包封, 850°C, 退火 20'
- (3) 样品同(1), 在 H₂ 气流中, SiO₂ 包封, 850°C 退火 20'
- (4) 样品同(1), 在 H₂ + As₂ 气流中, 无包封, 850°C 退火 20'
- (5) 热稳定性差的样品 (NO. 84-9b), 在 H₂ 气流中, 无包封, 850°C 退火 20'

关于 1.443eV 发射带的本质, Yu 等人认为它是双受主 Ga_{As} ^[4]。这一种反位缺陷容易在富 Ga 熔体生长的 GaAs 晶体中产生。这是容易理解的, 因富 Ga 熔体生长的 GaAs 晶体存在超化学配比的 Ga, 这些 Ga 有些占在 Ga, 也有一定几率占在 As 位而形成 Ga_{As} 。而富 As 熔体生长的 GaAs 晶体中不存在超化学配比的 Ga, 因而不存在(或极少量) Ga_{As} , 所以观察不到 1.443eV 发射带。

如果认为 1.443eV 发射带与 Ga_{As} 有关, 那么, 根据我们的实验结果, 热稳定性好的样品在退火过程中形成足够浓度的 Ga_{As} 。在退火过程中产生一些空位(由于 As 原子由样品表面逸出), 这些空位越多, 有利于 Ga_{As} 的形成, 图 3 中(1)的样品是在 H_2 气流中退火, As 的逸出多, 1.443eV 峰也强, 图 3 中(3)的样品表面用 SiO_2 包封, 大大降低 As 的逸出, 因而 1.443eV 峰也弱得多。样品在退火过程中 As 从表面逸出而留下一些空位, 体内的 As 和 Ga 原子同时向外扩散, 有些 Ga 占据 V_{As} 形成 Ga_{As} 。实验结果表明, 热稳定性好的样品有利于 Ga_{As} 的形成, 这可能是由于热稳定性好的样品 EL2 能级浓度较高, 退火时部分 EL2 中心损失^[5,6], EL2 能级与 As_{Ga} 有关, 它的减少是由于 As_{Ga} 的 As 逸出, 留下空位 V_{Ga} 。看来 V_{Ga} 与 V_{As} 的同时存在也许是促成体内 Ga 原子扩散而形成 Ga_{As} 的原因。

2. 1.409eV 发射带

SI-GaAs 中的 1.409eV 发射带强烈依赖于退火温度和气氛。退火条件对 1.409eV 发射带的影响如表 1 和表 2 所示。

表 1 退火温度对 1.409eV 发射带强度的影响(退火气氛为氢气, 样品表面无包封)

样 品 号	退火温度($^{\circ}\text{C}$)		归一化强度 $\frac{I_{1.409}}{I_{1.443}}$	
84-6c	650	750	0.024	0.31
84-7b	650	750	0.025	0.16
84-7c	650	750	0.07	0.41
84-8c	650	750	0.02	0.15

由表 1 和表 2 可见退火条件对 1.409eV 发射带强度的影响:

- 1) 样品在氢气中(裸露)退火时, 随着退火温度的升高, 1.409eV 发射带的峰强迅速增强(当退火温度高于 650°C 时)。
- 2) 在 H_2 中加入 As_2 , 使得 1.409eV 发射带强度减弱。
- 3) 在真空中退火, 未探测到 1.409eV 发射带。
- 4) 在 N_2 中退火, 1.409eV 发射带很弱。
- 5) 在 H_2 中退火, 但样品表面用 SiO_2 包封, 1.409eV 发射带也很弱。

由上面实验结果看出, 样品退火时表面直接与 H_2 接触的, 1.409eV 发射带最强, 样品表面包封或 H_2 中加入其它气氛, 使 H_2 的比例减小, 都会减弱 1.409eV 发射带的强度。

表 2 退火条件对1.409eV 发射带强度的影响

样品号	As/Ga 原子比	退火温度 (°C)	退火时间 (分)	退火气氛	归一化强度 $I_{1.409}/I_{1.511}$	注
84-6c	1.036	850	20	H ₂	0.78	*
		850	20	H ₂ + N ₂	0.45	**
		850	20	H ₂ + As	0.23	***
		850	20	H ₂	0.03	****
		800	30	N ₂	0.02	
		800	30	N ₂	0.02	*
84-6b	1.036	670	60	真空	未探测到	*
84-8b	0.999	670	60	真空	未探测到	*

* 样品表面无包封。

** 样品反扣在石英片上。

*** 样品表面用 SiO₂ 包封。

**** 样品表面用一个未掺杂的 Si-GaAs 片覆盖着。

关于 1.409eV 发射带的本质已经被许多学者所研究, 看法十分不同。有的认为它与 V_{As} 有关^[7], 有的认为与 V_{As} 的络合物 [V_{As}-Si_{As}]^[8,9] 或 [V_{As}-C_{As}]^[10] 有关。有的则认为与 Mn_{Ga} 有关^[11]。

我们认为 1.409eV 发射带的起因是复杂的, 它可能是多种起因。但它绝不是单纯由 V_{As} 引起的, 如果单纯由 V_{As} 引起的, 那么在真空中退火应该有大量 V_{As} (由于 As 的逸出而形成 V_{As}), 但我们的实验结果表明在真空中退火未检测到 1.409eV 发射带。

1.409eV 发射带可能包含多种来源。我们提出 1.409eV 发射带另一种可能的起因, 它是由于氢原子与某种缺陷络合引起的。而氢原子是在退火过程中扩散进晶体的。

Hughes 等人报道, Si-GaAs 在氢气中退火损失大量的 EL2 中心, 如果样品在 N₂ 中退火, EL₂ 中心的浓度没变化, 并认为在退火中氢原子扩散进 GaAs 中^[12]。氢可能在样品退火过程中扩散进 GaAs 中的观点与我们上述的看法是一致的。至于氢在 GaAs 中究竟是与 V_{As} 或 V_{Ga} 或其它缺陷络合, 这有待进一步实验去研究它。

3. 0.67eV 发射带

GaAs 的深能级发射带强度很弱, 而 PbS 光敏电阻探测器的探测灵敏度低, 较难探测。然而, 在一些原生及退火的 Si-GaAs 中, 都可明显观测到 0.67eV 发射带(图 2)。为了比较, 我们还测量了高纯 LPE-GaAs 样品, 未观测到深能级发射带, 但在 LPE-GaAs: Ga₂O₃ 的样品中(其电子浓度 n 为 $8.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) 观测到另一深能级发射带 0.64eV。Yu 等人在富 As 的及掺氧的 GaAs 中分别测到 0.68eV 和 0.63eV 发射带^[12]。其结果与我们观测的相一致。

究竟哪一个发射带对应于 EL2 能级? 这是一个很有意义的问题。这可由光学方法和电学方法分别得到的光猝灭特性和弛豫特性相比较而得出结论。一般认为 0.68eV 与 EL2 能级有关^[12,13], 也有人认为 0.645eV 或 0.65eV 对应于 EL2 能级的跃迁^[14,15]。我们认为 0.67eV 能级与 EL2 对应, 因为 0.64eV 能级只在掺氧的 GaAs 中观测到。

现在普遍认为, EL2 能级至少与 As_{Ga} 有关。样品在退火过程中, As 从 GaAs 表

面逸出,因而也降低 As_{Ga} 的浓度,从而影响 0.67eV 发射带的强度。我们试图观测不同退火温度和退火时间对 0.67eV 发射带强度的影响。但由于 PbS 探测器的灵敏度太低,实验尚未成功。

四、结 论

1.443eV 发射带不仅存在于富 Ga 熔体生长的 GaAs 中,在富 As 熔体生长的热稳定性良好的 SI-GaAs 并经过 850°C 退火(在 H_2 或 $H_2 + N_2$ 气流中)也观测到此发射带。它们由于热处理过程中产生大量 $V_{A\cdot}$ 与 $V_{Ga\cdot}$, 体内的 Ga 原子向外扩散, 其中部分 Ga 原子占据砷空位 $V_{A\cdot}$ 而形成 $Ga_{A\cdot}$ 。1.443eV 发射带与 $Ga_{A\cdot}$ 或其络合物有关。

1.409eV 发射带强度强烈依赖于退火条件。当 GaAs 样品裸露在 H_2 气流中退火时,此峰强度最强。样品表面包封 SiO_2 或覆盖石英片,或者在 H_2 中加入 N_2 ,都会大大减弱此发射带强度。在真空中退火,未探测到此发射带。1.409eV 发射带可能有多种起因。其中一种可能的起因是:退火过程中氢扩散进 GaAs 晶体,它与某种缺陷(例如 $V_{A\cdot}$ 或 $V_{Ga\cdot}$)结合形成络合物,此络合物引起 1.409eV 发射带。

0.67eV 发射带可在原生与退火的 SI-GaAs 中观测到,它与 EL2 能级有关。与氧有关的能级为 0.64eV 发射带。

本工作所用的 SI-GaAs 样品为本所一室 GaAs 晶体生长组提供的,作者对他们表示衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] 陈廷杰,孙伯康,物理,10,417(1981);Chin. Phys., 2,642(1982).
- [2] D. J. Ashen, P. J. Dean, D. T. J. Hurle, J. B. Mullin, A. M. White and P. D. Greene, J. Phys. Chem. Solids, 36, 1041(1975).
- [3] 陈廷杰,吴灵犀,徐寿定,孟庆惠,于岷,李永康,半导体学报,3,169(1982).
- [4] P. W. Yu, Phys. Rev., B27, 7779(1983).
- [5] S. Makram-Ebeid, D. Gautard, P. Devilland and G. M. Martin, Appl. Phys. Lett., 40, 161(1982).
- [6] B. Hughes and C. Li, 1983 Gallium Arsenide and Related Compounds 1982 (Inst. Phys. Conf. Ser. 65) p. 57.
- [7] M. Otsubo, H. Miki and S. Mitsui, Jpn. J. Appl. Phys., 16, 1957(1977).
- [8] T. Itoh and M. Takeuchi, Japan. J. Appl. Phys., 16, 227(1977).
- [9] E. V. K. Rao, J. Appl. Phys., 49, 3458(1978).
- [10] W. Y. Lum, J. Appl. Phys., 49, 3333(1978).
- [11] S. H. Xin, C. E. C. Wood, D. Desimone, S. Plamateer and L. F. Pastman, Electronics Lett., 18, 3(1982).
- [12] P. W. Yu, Solid State Commun., 43, 953(1982).
- [13] P. Omling, L. Samuelson and H. G. Grimmeiss, Proceeding of the 17th Intern. Conf. on the Phys. of Semiconductors, 1984, San Francisco, p. 751.
- [14] A. Mircea-Roussel and S. Makram-Ebeid Appl. Phys. Lett., 38, 1007(1981).
- [15] P. Leyral, G. Vincent, A. Nouailhat and G. Guillot, Solid State Commun., 42, 67(1982).

Photoluminescence of Defects in LEC GaAs

Chen Tingjie, Wu Lingxi, Wang Zhanguo, He Hongjia and Lin Lanying

(*Inst: use of Semiconductors, Academia Sinica*)

Abstract

Photoluminescence of thermal annealing-induced defects in GaAs was investigated at 4.2K. Annealing treatments on the samples of capless, encapsulated or covered with an undoped LEC SI-GaAs wafer were carried out in the temperature interval 650—850°C in different ambience (vacuum, H₂, N₂, H₂ + N₂ or H₂ + As₂)

Three emission bands related to defects have been observed at 1.443 eV, 1.409 eV and 0.67 eV in SI-GaAs. The emission band at 1.443 eV has been found not only in Ga-rich as-grown GaAs, but also in some slightly As-rich SI-GaAs samples, which had been annealed in hydrogen atmosphere at 850°C and have excellent thermal stability. The experimental results support the suggestion that 1.443 eV band is associated with Ga_{As}. The intensity of 1.409 eV band is very strong when the GaAs was annealed in hydrogen atmosphere. However, it is undetected for the samples annealed in vacuum. We propose a new model suggesting that the emission band at 1.409 eV is probably associated with a complex of some kind of defects and hydrogen atoms, which are diffused into the crystals during the heat treatment.

KEY WORDS GaAs, Defect, Photoluminescence