

退火损伤对 Er 注入 GaAs 和 Yb 注入 InP 发光的影响*

曹望和 张联苏

(中国科学院长春物理研究所,长春,130021)

1989年10月18日收到

本文报道了 GaAs:Er、InP:Yb 发光样品的二次离子质谱、X-射线双晶衍射测量结果及其与 Er 离子的表面成份的关系。分析讨论了退火损伤对 GaAs:Er 和 InP:Yb 发光的影响以及 Er^{3+} 复合体发光中心模型。

主题词 稀土离子、GaAs 和 InP、光致发光、发光中心

一、引言

由于半导体中稀土离子的 $4f$ 电子壳层外面的 $5s^25p^6$ 电子的屏蔽作用, $4f$ 能级上的电子跃迁都产生尖锐发射光谱。轻掺杂 Yb、Gd 的半导体能明显提高电学性能, 特别是掺 Yb、Er 的 InP 和 GaAs 不仅开辟了 1.0 、 1.54 、 $2.94\mu\text{m}$ 红外波段而且这两种材料的器件制造工艺目前已趋成熟, 因而在光电器件、光通讯和医疗事业中有着广阔的应用前景, 引起了人们极大的兴趣。近十年来欧洲许多国家、美国、日本等国相继开展了这方面的研究。研究手段由离子注入 (I^+) 扩展到 LPE、MBE 和 MOCVD。研究内容由稀土发光中心的 PL 发光到 EL 发光, 直到 InGaAsP:Er 作有源层的 $1.54\mu\text{m}$ 单纵模激光器^[1]。我们采用简单易行的 I^+ 手段研究 GaAs:Er、InP:Yb 的发光过程。稀土发光中心的形成在 I^+ 工作中取决于高温退火工艺。本文重点分析讨论在高温退火时产生的空位缺陷对稀土发光中心的影响。

二、实验

Yb^+ 和 Er^+ 在室温 350keV 下注入 GaAs 和 InP 中, 注入量为 $5 \times 10^{14}\text{cm}^{-2}$ 。然后在 750 — 850°C 范围在通有 Ar 气的开口炉中用不同工艺将 GaAs:Er、InP:Yb、InP:Er 各等时退火 15 分钟。 77K 时用 He-Ne 激光器 6328\AA 线激发样品, 液氮冷却 Ge 探测器接收进行 PL 测量。再用 SIMS 和 X-射线双晶衍射仪测量 Er 离子成份在 GaAs:Er 的表面分布和 GaAs:Er、InP:Yb、InP:Er 回摆曲线。

* 国家自然科学基金资助课题。

三、结果和讨论

1. GaAs:Er

图1是GaAs:Er样品用不同退火工艺750°C等时退火15分钟后77K下所测的PL谱。GaAs:Er-1#是在表面溅射一层1000Å的 Si_3N_4 之后放入平板石墨舟中退火；GaAs:Er-2#是用GaAs晶片覆盖平板石墨舟退火；GaAs:Er-3#是在表面溅射一层1000Å Si_3N_4 之后放在瞬间能产生恒定As压或P压的特制石墨舟中退火。从图1看出，GaAs:Er-1#样品PL谱中，在 $1.5\mu\text{m}$ 附近没有出现 $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 特征发光峰。展现的是0.9— $1.6\mu\text{m}$ 范围内的弱而无特征结构的宽带，这个宽带随激发光功率的增加而增强。在 $1.54\mu\text{m}$ 特征发光处不仅未观察到 Er^{3+} 尖锐发光峰反而呈下降趋势。为了弄清样品中是否含有 Er^{3+} ，通过SIMS对样品表面进行了 Er 离子成份测量。只发现了注入进的 $^{166}\text{Er}^+$ 而未观察到 Er^{3+} 信号，如图2所示。图2中 $1.55\mu\text{m}$ 代表两次重复测点之间的距离。根据两次重复测试可看出 Er^+ 在样品中分布是较均匀的。注入的 Er^+ 在750°C退火过程中未活化成 Er^{3+} ，可能是由于退火过程中As穿过1000Å Si_3N_4 挥发产生大量 V_{A} 空位， V_{A} 又与 Er^+ 或其它杂质或缺陷形成复合体发光中心的结果。

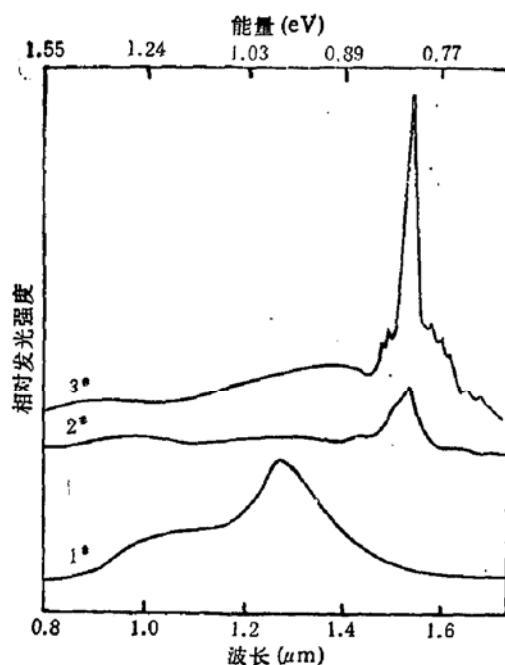


图1 经三种不同工艺退火之后 GaAs:Er 样品的 77K PL 谱

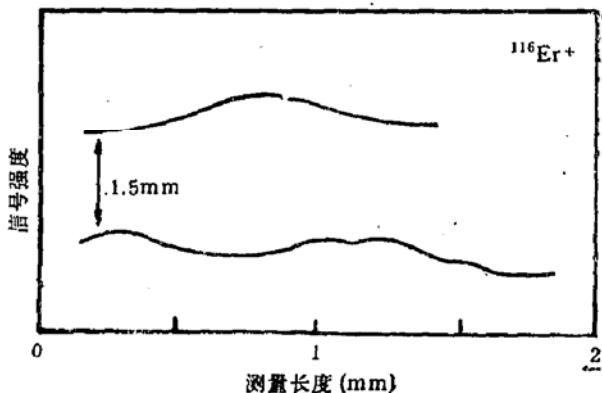


图2 用 SIMS 法测量的 GaAs:Er-1# 样品表面 Er^+ 离子成份及其强度的关系

GaAs:Er-2#样品的PL谱呈现了 $\text{Er}^{3+} 1.54\mu\text{m}$ 发光带，不过这个带比较弱也不尖锐。但是足以证明这时样品已有一定数量的 Er^{3+} 复合体发光中心。说明样品上面覆盖GaAs晶片对阻止 V_{A} 的产生起了一定作用。

GaAs:Er-3#由于有效地抑制了As原子的挥发阻止了 V_{A} 的产生，所以在GaAs:Er-3#样品PL谱中0.9— $1.6\mu\text{m}$ 范围的弱宽带消失了，相应展现了 $\text{Er}^{3+} 1.54\mu\text{m}$ 特征

发光峰，而且比 GaAs:Er-2# 样品又强又尖。这说明 GaAs:Er-3# 样品中大部 Er⁺ 在退火过程中被活化成了 Er³⁺ 并占据了 Ga³⁺ 格点构成了 Er³⁺ 复合体发光中心^[2]。虽然在 0.8—1.45 μm 范围内仍有一个台阶形弱带，但是这是 Er³⁺ 在 III-V 族半导体基质中 PL 谱的特征^[3,4]。因为 Er³⁺ 很容易与缺陷（微量残存注入缺陷或固有缺陷）或基质中其它有害杂质形成 Er³⁺ 复合体，而这些复合体又往往是一些弱发光中心。这种发光中心又能经受住高温退火而保留下来^[3]。所以，即使退火很好的 GaAs:Er 发光样品也都或多或少或强或弱的呈现这种特性^[4]，见图 3。

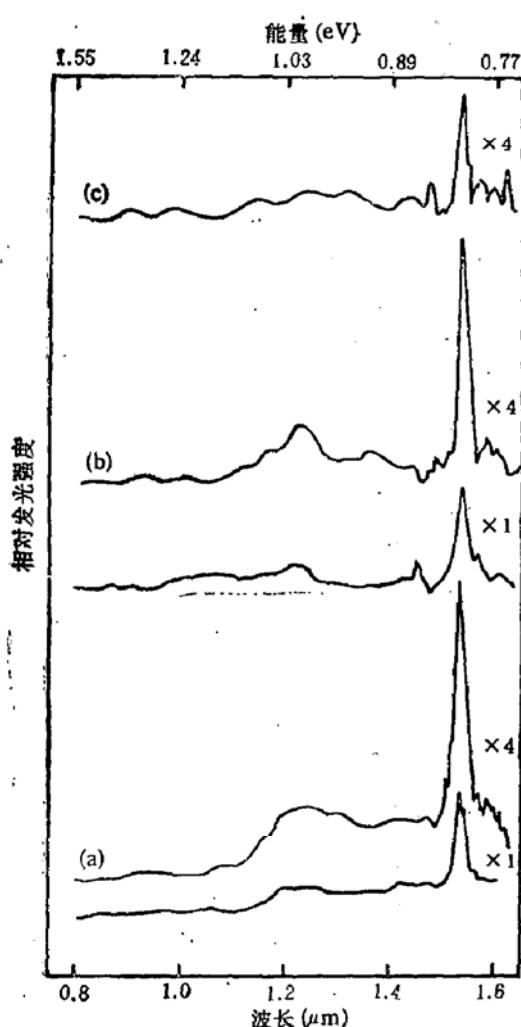


图 3 n-GaAs:Er 在不同温度等时退火后 PL 谱
(a)、(b)、(c) 分别为 750、800、850°C PL 谱

图 4 显示了图 3 中相应 GaAs:Er 样品 750, 800, 850°C 等时退火后测得的 X-射线双晶衍射回摆曲线。从图 4 中看出所有回摆曲线都呈现了一个峰。这是由于注入层太薄及 Er³⁺ 容易俘获少量 V_A 等缺陷而难于得到晶格完好的注入层的原因。并且发现它们的回摆曲线有共同点，即所有回摆曲线 C(C₁—C₃) 点以上是对称的，C 点以下不再对称。这种不对称性表现在所有回摆曲线小角一侧（左侧）峰底的曲率都比大角一侧大。较大或较小杂质置换晶格原子时都造成很大的晶格形变^[5,6]。Er³⁺ 半径明显大于 Ga³⁺ 半径，那么 GaAs 掺 Er³⁺ 后必然

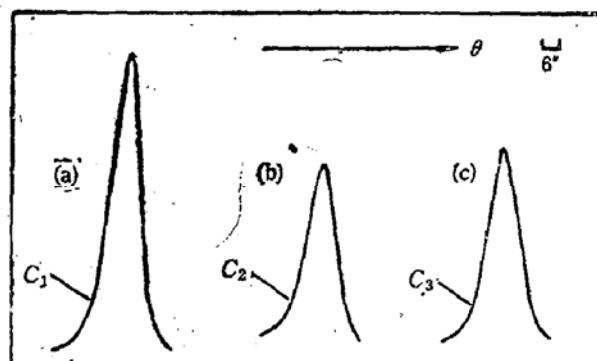


图 4 图 3 中相应 n-GaAs:Er 发光样品测得回摆曲线。
(004) 衍射，CuK_{α1} 辐射。
(a)、(b)、(c) 分别为 750、800、850°C 退火样品回摆曲线。

由于晶格畸变而使晶格常数大于 GaAs 衬底晶格常数^[6]；再根据 θ 角变化方向，可认为回摆曲线左侧 C 点以下曲率大是注入层峰和衬底层峰叠加的结果。

2. Er³⁺ 复合体发光中心模型

由于稀土离子在发光体中形成的发光中心是激活剂离子替代基质离子形成的缺陷——杂质缺陷型发光中心。又根据 GaAs:Er PL 谱的分析，一般认为 Er³⁺ 的发光中心是 Er³⁺ 在 GaAs 中取代 Ga³⁺ 格点^[7] 形成小于 Td 对称但结构不明确的复合体^[8]。我们

设想这个复合体的结构如图 5 中 (c) 所示。模型是这样提出的: 注入 GaAs 基质中 Er^{3+}

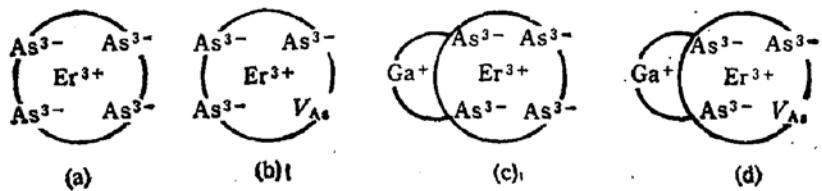


图 5 Er^{3+} 在 GaAs 中复合体发光中心模型

未退火时大部分处于 GaAs 的间隙处, 极少部分处于格点处或近格点处。在高温退火过程中原来的 Er^{3+} ($4f^{12}5s^25p^66s^1$) 上的 $6s^1$ 和 $4f^{12}$ 上的各一个电子由于获得能量发生电离而变成 Er 离子的稳态 Er^{3+} ($4f^{11}5s^25p^6$)。电离出来的电子又很可能被晶体中的 Ga^{3+} 捕获而变成 Ga^{2+} 或 Ga^+ , 因 Ga 离子的稳态只有 Ga^+ 和 Ga^{3+} , 所以实际上 Ga^{3+} 大部分变成了 Ga^+ 。在这过程中一旦 Er^{3+} 和 Ga^{3+} 发生电荷转移并达到价态平衡时, 由于 Er^{3+} 半径大于 Ga^+ 半径同时又满足成键要求, Er^{3+} 则占据 Ga^{3+} 格点而 Ga^+ 则退居间隙位置, 使各自处于能量稳定状态, 从而形成 Er^{3+} 复合体发光中心, 如图 5(c) 所示。晶体中产生的 Ga^+ 当然可以跑到其它地方, 但是更可能处于 Er^{3+} 邻近间隙处, 所以 Er^{3+} 复合体发光中心不可能是图 5(a) 所示结构。在高温退火过程中如不设法阻止 As 原子挥发, 必将产生 V_{As} , 这时 V_{As} 处的晶格必呈正电性, 如图 5(b) 所示。正电位的存在必然妨碍 Er^{3+} 和 Ga^{3+} 之间的电荷转移, 更不可能产生 Er^{3+} 复合体发光中心。即使形成了如图 5(c) 所示结构, 也会由于 V_{As} 的产生而呈图 5(d) 所示结构因而使发光中心遭受破坏。用这个模型可以解释图 1 中 GaAs:Er 的发光现象: GaAs:Er-1# 由于样品只覆盖了 1000\AA 的 Si_3N_4 而未采取过 As 压措施仍产生大量 V_{As} , 故而完全观察不到 Er^{3+} 复合体发光中心的 PL 谱; GaAs:Er-2# 样品只是覆盖了 GaAs 单晶片, 由于对 V_{As} 的产生有一定的抑制作用, 故而观察到了 Er^{3+} 复合体发光中心的微弱发光; GaAs:Er-3# 样品由于对 V_{As} 的产生采取了严格防范措施, 使 GaAs 晶体中的大部分 Er^{3+} 形成了 Er^{3+} 复合体发光中心, 故而观察到了 Er^{3+} 很强的尖锐发光峰。

用这个模型还可以解释图 3 中的发光现象和图 4 中的回摆曲线。(一) GaAs:Er 在 750°C 退火过程中, 由于注入基质中 Er^{3+} 激活成了 Er^{3+} 并形成了大量 Er^{3+} 复合体发光中心, 所以出现 Er^{3+} $1.54\mu\text{m}$ 特征发光峰, 这时 PL 强度最强说明这时形成的发光中心数目最多。(二) GaAs:Er 在 800°C 退火过程中, 由于 GaAs:Er 晶体获得了更多能量, 一方面对 Er^{3+} 热电离出 2 个电子有利。另一方面晶格中 Ga^{3+} 和 As^{3-} 也更易于热激发产生 V_{Ga} 和 V_{As} , 不过主要是 V_{As} 。同时 Er^{3+} 复合体中的 Ga^+ 也可能因获得足够的能量脱离复合体变成了图 5(a) 所示结构。这种热平衡的总结果使发光中心数目降低, 因而低于 750°C 退火的 PL 强度。(三) GaAs:Er 在 850°C 退火过程中, 当处于热力学平衡状态时, V_{Ga} 和 V_{As} 的热平衡常数 $K(T)^{(1)}$ 为:

$$K(T) = A \exp(-\Delta E/kT) \quad (1)$$

A 是随温度缓慢变化的常数, ΔE 为空位缺陷激发的激活能, k 为波尔兹曼常数, T 为绝对温度。从(1)式中看出 $K(T)$ 随温度 T 的上升增加很快, 故而将产生更多的 V_{Ga} 和

V_{Ga} , 以及更多的 Ga^+ 远离 Er^{3+} 。结果使大量的 Er^{3+} 复合体发光中心因 V_{As} 、 V_{Ga} 的形成及 Ga^+ 的迁移遭到破坏。所以 850℃ 退火后的 GaAs:Er PL 峰强度相当弱, 以致信号不放大几乎分辨不出 $Er^{3+} 1.54\mu m$ 的特征发光峰。(四) 由于 GaAs:Er 晶体在 750—800℃ 温度范围内退火后都存在各种缺陷形成的 Er^{3+} 复合体, 所以 GaAs:Er 晶体经高温退火难于得到比较好的晶格点阵。因而测得的回摆曲线基本上看不见注入层峰的踪迹, 只是在峰底略有变化。

3. InP:Yb

图 6 显示了 InP:Yb 样品在不同退火工艺 800℃ 等时退火后 PL 谱。这是为验证 V_P 空位对 InP:Yb 中 Yb^{3+} 发光的影响而进行的条件实验。InP:Yb-1#、InP:Yb-2# 和 InP:Yb-3# 800℃ 等时退火的工艺条件与图 1 的 GaAs:Er-1#、2#、3# 相似。唯一的区别是 InP:Yb-2# 盖的是 InP 单晶片, InP:Yb-3# 提供的是恒定 P 压。从图 6 InP:Yb-1# PL 谱中看出, 光谱中不仅无 Yb^{3+} 信号踪迹也无任何特征结构状。InP:Yb-2# 样品 PL 谱虽然在 $1.04\mu m$ 处有一小尖峰, 但是太弱而难于辨认。尽管它与图 1 中 GaAs:Er-2# 样品对 V_P 产生采取了完全等效措施, 但 GaAs:Er-2# 样品中 Er^{3+} PL 谱清晰可见并有足够的强度。这说明 V_P 对 InP:Yb 中 Yb^{3+} 发光的影响比 V_{As} 对 GaAs:Er 中 Er^{3+} 发光的影响大得多。InP:Yb-3# 样品 PL 谱呈现了很强的 Yb^{3+} 尖锐结构特征 $1.04\mu m$ 发光峰。

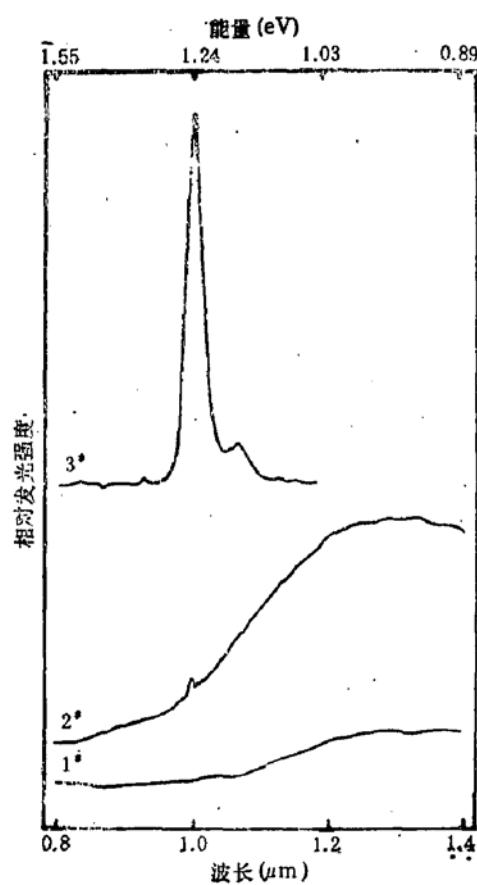


图 6 InP:Yb-1#、2#、3# 样品用不同退火工艺
800℃ 等时退火后 PL 谱, 77K

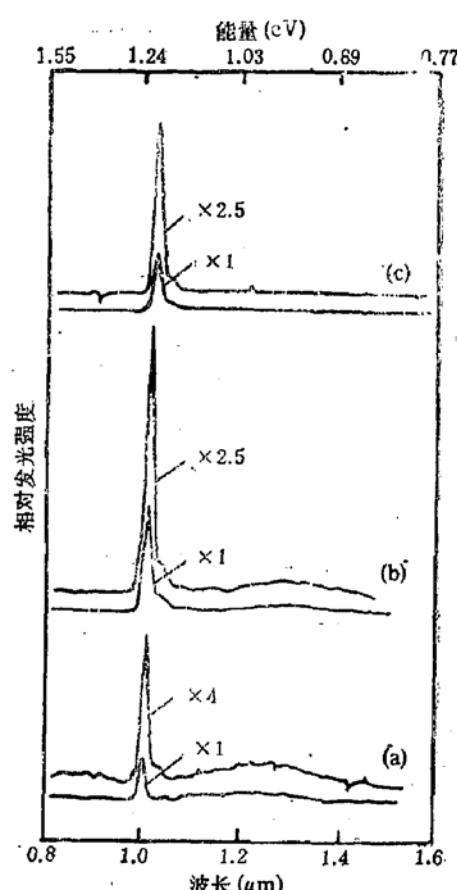


图 7 InP:Er 在不同温度等时退火后 PL 谱
(a)、(b)、(c) 分别为 750、800、850℃ PL 谱

图 7 显示了 InP:Yb 不同温度等时退火后 PL 谱。从图 7 中看出, InP:Yb 从 750—850°C 等时退火后 Yb^{3+} 的 $1.0\ \mu\text{m}$ 发光峰都很强, 同时还可以看出 InP:Yb 中只有一种发光中心。所以图 7 中光谱现象不需构思发光中心模型就可解释。InP:Yb 750—800°C 退火样品 PL 谱中 $1.04\ \mu\text{m}$ 两侧的弱宽带是 Yb 离子与注入缺陷形成的复合体发光中心造成的。但是 Yb 离子复合体不同于 Er^{3+} 复合体它承受不了高温。这种 Yb 离子复合体发光中心随温度升高而分解, 分解的结果使得 Yb^{3+} 发光中心数目增加。所以 InP:Yb 800°C 退火后的 PL 强度大于 InP:Yb 750°C 退火强度。但是当温度太高时会出现下面可逆反应:



热平衡的总结果使 Yb^{3+} 数目降低, Yb^{3+} 数目的降低必然导致 Yb^{3+} 取代 In^{3+} 格点机会减少, 或者说导致了 Yb^{3+} 发光中心数目的减少。所以, 尽管 InP:Yb 850°C 退火后注入损伤基本完全消失, 但是 Yb^{3+} 的 PL 强度也相应降低了。

从图 8 给出的图 7 中相应 InP:Yb 发光样品回摆曲线看, InP:Yb 样品 750—800°C 回摆曲线与图 2 中给出的 GaAs:Er 情况大致相同, 即只显示了一个峰底不对称的峰, 只不过 InP:Yb 样品回摆曲线小角一侧 $C(C_1—C_3)$ 点以下曲率更大一些。InP:Yb 850°C 退火样品回摆曲线 (c) 与众不同。此回摆曲线不仅峰值最强, 同时在回摆曲线大角一侧 S 处清晰地出现了一个窄台肩峰。这个 (c) 峰与 (a)、(b) 峰不同之处在于该峰上下 (峰顶—S 和 C₃—峰底) 是对称的, 而中部 (S—C₃) 是不对称的。根据在完好晶体中回摆曲线对称原则和光谱叠加原理可将二峰分解, 如图 8(c) 分别用实线和虚线画出的曲线。按图 4 GaAs:Er 回摆曲线注入层峰和衬底峰判别依据, 我们认为虚线所描绘的主峰为注入层峰, 而虚线所描绘的肩峰为衬底峰。注入层峰和衬底峰明显分离的事实说明 InP:Yb 层经 850°C 退火后晶格得到了很好恢复。这与前面根据图 7 中 PL 谱的分析, InP:Yb 经 850°C 退火后注入损伤基本消失的结论完全吻合。

另外, 稀土元素在 III-V 族半导体中有不同寻常的电活性。例如: 在 LPE 生长中加入微量 Yb^{3+} 或 Gd^{3+} 能急剧提高电子迁移率。77K 时对轻掺杂 Yb^{3+} 的 InP ($n = 3 \times 10^{14}\ \text{cm}^{-3}$) 其迁移率可超过 $6 \times 10^4\ \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。而未掺杂 Yb^{3+} 时在同样生长条件下生长的 InP 的电子迁移率仅为上述值的 $1/3—1/2$ 。77K 时掺 Gd 的 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 合金的电子迁移率超过 $10^5\ \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ^[3]。考虑到 InP:Yb 850°C 退火后发光样品在完全相同条件下测得其注入层回摆曲线半宽和强度都显著优于同一测试点 InP 衬底峰 (图 8), 预期 InP 掺入一定量 Yb^{3+} 后有改善 InP 基质晶体质量的可能性, 不过还有待于进一步实验才能做出肯定的结论。

对于 InP:Er 不同温度等时退火后发光样品回摆曲线, 由于 Er^{3+} 可以与缺陷形成

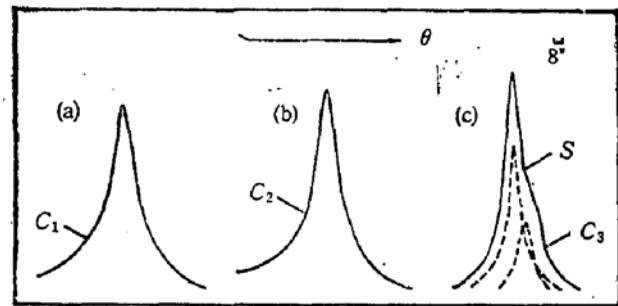


图 8 图 7 中相应 InP:Yb 发光样品测得回摆曲线。
(004)衍射, $\text{CuK}\alpha 1$ 辐射
(a)、(b)、(c) 分别为 750、800、850°C 退火样品回摆曲线

耐高温复合体发光中心,未观察到类似于 InP:Yb 的结果但基本上与 GaAs:Er 相类似。

四、结 论

1) 通过 GaAs 注入 Er⁺ 不同条件退火后 PL 谱及 SIMS、X-射线双晶衍射回摆曲线分析了 V_A, 对 GaAs:Er 中 Er³⁺ 复合体发光中心的影响, 并讨论了 Er³⁺ 复合体发光中心模型。

2) 通过 InP 注入 Yb⁺ 不同条件退火后 PL 谱及 X-射线双晶衍射回摆曲线分析了 V_P 对 InP:Yb 中 Yb³⁺ 发光中心的影响, 并讨论了 InP 中掺入微量 Yb³⁺ 提高 InP 晶体质量的可能性。

长春物理所离子注入组、一室、七室及北京中关村测试中心对本工作的支持, 长春物理所金长春同志对本文审阅, 作者在此一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] W. T. Tsang and R. A. Logan, *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 1686 (1986).
- [2] 曹望和 and Li Xiangwen, *Proceedings of the Second International Symposium on Rare Earths Spectroscopy*, p.26 (1989).
- [3] H. Ennen and J. Schneider, *J. Electronic Mater.*, **14A**, 115 (1985).
- [4] 曹望和, 张联苏,《中国稀土学报》, 1990 年待出版。
- [5] 《固体发光》,中科院吉林物理所、中国科大合编, 1976 年版, p.355, 386.
- [6] J. S. Blakemore, *J. Appl. Phys.*, **53**, R123—R181, R125(1982).
- [7] H. Ennen, J. Wagner, H. D. Müller, and R. S. Smith, *J. Appl. Phys.*, **61**, 4877(1987).
- [8] F. Bantien, E. Banser, and J. Weber, *J. Appl. Phys.*, **61**, 2603(1987).
- [9] «SEMICONDUCTOR», R. A. Smith, Second Edition, p. 68 1978.

Effect of Annealing Damages on Luminescences of Er, Yb-Implanted GaAs and InP

Cao Wanghe and Chang Liansu

(Changchun Institute of Physics, Academia Sinica)

Abstract

The photoluminescences of Er⁺ or Yb⁺-implanted GaAs and InP after annealing is reported. The surface distribution of Er ions in GaAs: Er annealed samples is analysed by secondary ion mass spectroscopy (SIMS), and the rocking curves of the related luminescent samples are measured by X-ray double crystal diffraction for GaAs: Er, InP:Er and InP:Yb. The effects of the annealing damages on the luminescences of GaAs: Er and InP:Yb are investigated, and the luminescent center model of Er³⁺ complex is discussed.

Key words Rare earth ion, GaAs, InP, Photoluminescence, Luminescent center