

# 热处理掺锡的磷化铟中 1.36eV 发光峰的研究

林昭炯 张丽珠 任 宏 许惠英 张伯蕊 秦国刚

(北京大学物理系)

崔 玉 成

(北京有色金属研究总院)

1983 年 9 月 27 日收到

本文研究了热处理对高压液封法生长的掺 Sn 的、掺 S 的和未掺杂的磷化铟的光致发光光谱的影响。掺 Sn 的 InP 在热处理温度高于 500℃ 时出现了 1.36eV 发光峰, 同样热处理条件下, 未掺杂的与掺 S 的 InP 材料不存在这个发光峰。研究表明, 热处理掺 Sn 的 InP 中 1.36eV 发光峰所对应的发光中心很可能是 Sn 和 V<sub>P</sub> 构成的复合体。

## 一、引 言

InP 是制造电光器件, 微波器件和高速逻辑电路等的重要半导体材料, 由于它具有潜在的在某些方面超过 Si、GaAs 的优越性, 引起了人们的普遍重视, 研究工作相当活跃, 尽管如此, 目前人们对 InP 性能的研究与了解还远不如 GaAs。

热处理对材料性能的影响是实际工作中十分关心的问题, 在 InP 的器件的制造过程中, 总是要经过某种高温热处理, 例如, 外延生长、杂质扩散、离子注入后的退火等。一定温度的热处理可以改变缺陷的数量, 也可以改变缺陷或缺陷与杂质的复合体的结构, 从而对材料和器件性能产生重要的影响。

上述变化也会在光致发光方面反映出来, 但是至今关于热处理对 InP 光致发光的影响的研究工作还是比较少的。1981 年, H. Temkin 等<sup>[1]</sup>研究了多晶 InP 在磷蒸气下热处理后的光致发光。同年, Y. Yamazoe 等<sup>[2]</sup>研究了 InP 在磷蒸气和高纯氮中热处理后的光致发光。1982 年, J. D. Oberstar 等<sup>[3]</sup>研究了用 SiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 或磷硅玻璃 (PSG) 保护下, 在真空、磷蒸气或铟蒸气中热处理的掺 Fe 和掺 Cr 的 InP 的光致发光。

本文研究了热处理对掺 Sn 的 InP 的光致发光光谱影响, 发现掺 Sn 的样片在热处理温度高于 500℃ 后出现了能量位于 1.36eV 的新的发光峰, 并研究了该发光峰所对应的发光中心的物理性质。

## 二、实验与结果

光致发光实验用的激发光源是氦氖激光器, 输出功率为 20 mW, 激发光波长为

6328 Å, 光斑直径约为 0.3mm, 单色仪为焦长 30 cm 的单光栅单色仪, 接收器用 S-1 型光电倍增管, 光电倍增管输出的电信号, 经锁定放大器放大后, 由 x-y 记录仪记录。

实验用的样片都是高压液封直拉法生长的 InP 单晶, 实验用样品的一些主要参数如表 1 所示。样品厚度约 0.5 毫米, 样片表面先用细金刚砂粗磨, 然后用氧化镁粉在呢绒布上抛光成镜面。

热处理是在真空中进行的, 样片密封在抽成真空的小石英管里, 真空度约  $10^{-4}$  托, 石英管直径为 12mm, 长度约 20cm, 热处理温度为 300℃、400℃、500℃ 和 600℃, 热处理时间为 60 分钟, 在室温下淬火。样片热处理前后的光致发光光谱都是在 77K 测量的, 本文给出的所有的光致发光光谱都是在对光学系统和光电倍增管的光谱响应作了修正后的结果。

表 1 原始样片的情况

| 代号  | 掺的杂质 | 载流子浓度 ( $\text{cm}^{-3}$ ) 300K |
|-----|------|---------------------------------|
| SN1 | Sn   | $6.3 \times 10^{17}$            |
| SN2 | Sn   | $6.8 \times 10^{17}$            |
| SN3 | Sn   | $1.0 \times 10^{18}$            |
| S1  | S    | $1.0 \times 10^{18}$            |
| S2  | S    | $3.6 \times 10^{18}$            |
| U1  | 未掺杂  | $6.0 \times 10^{19}$            |

图 1 为表 1 中代号为 SN1 的掺 Sn 的 InP 在 400℃、500℃ 和 600℃ 热处理 60 分钟后的光致发光光谱。从图 1 可见, 掺 Sn 的 InP 在热处理温度升高到 500℃ 后, 出现了一个附加的发光峰——1.36eV 发光峰。

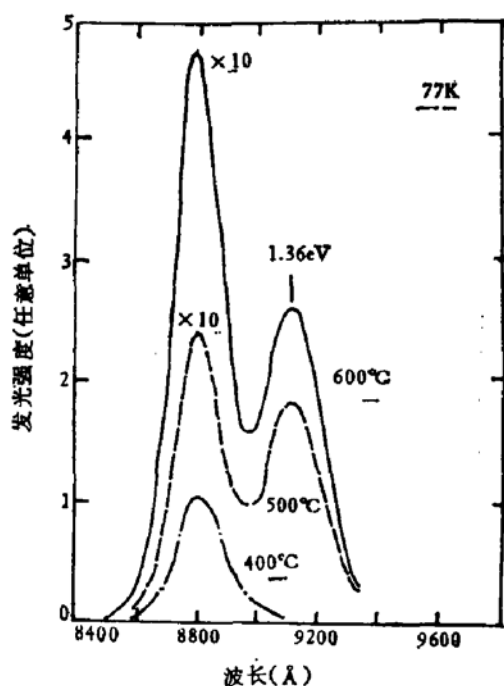


图 1 掺 Sn 的 InP 在 400℃、500℃ 和 600℃ 热处理后的光致发光光谱

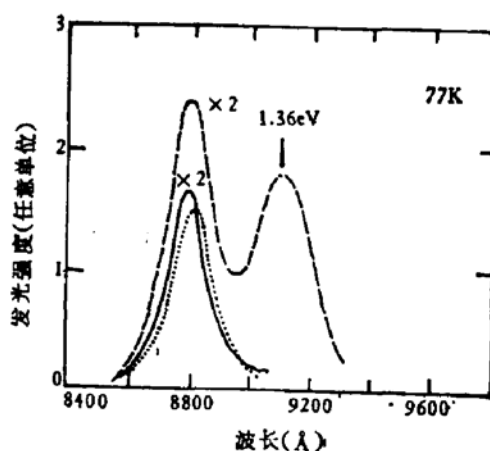


图 2 500℃ 热处理样片 (SN1) 去层前后的光致发光光谱

----500℃ 热处理 ———500℃ 热处理去层  
..... 原始样片

为了研究热处理掺 Sn 的 InP 中出现的 1.36eV 发光峰所对应的发光中心的性质, 将 500℃ 热处理的样片表面在呢绒布上磨去大约 2 微米左右, 然后再在 77K 下测量光致发光光谱, 样片表面去层前后光致发光光谱如图 2 所示, 去层后 1.36eV 发光峰消失了。将这个样片在同样条件下再次热处理 (即 500℃ 处理 60 分钟), 又重新出现 1.36eV 发光峰。

另一个实验是将掺 S 的 (S1、S2) 和未掺杂的 (U1) 以及掺 Sn 的 (SN1、SN2、SN3) InP 样片一起都在 500℃ 进行 60 分钟热处理。热处理后测量它们的光致发光光谱, 只有掺 Sn 的样片 500℃ 热处理后才出现 1.36eV 发光峰, 而掺 S 的和未掺杂的都没有观测到由热处理引起的 1.36eV 发光峰。500℃ 热处理前后, 掺 S 的和未掺杂的样片的光致发光光谱如图 3 所示, 图 3(a) 给出了掺 S 样片 S1 的 500℃ 热处理后的光致发光光谱, 热处理前的发光光谱和热处理后没有明显差别。图 3(b) 为未掺杂的样片热处理前后的光致发光光谱。

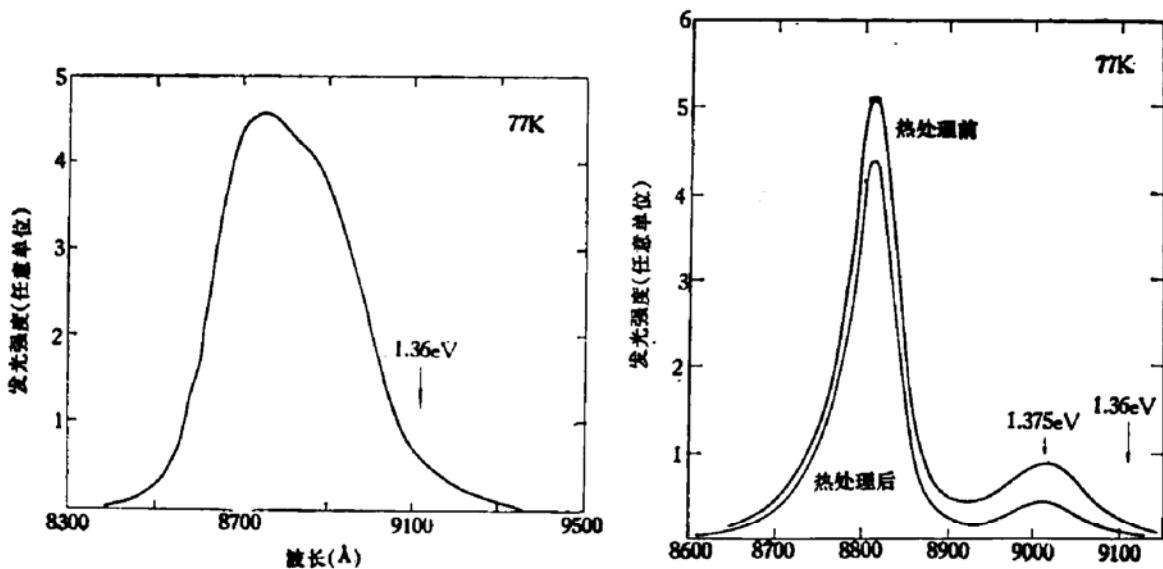


图3 掺 S 的和未掺杂的样片 500℃ 热处理前后的光致发光光谱

(a) 掺 S(S1) 样片 (b) 未掺杂样片 (U1)

J. B. Mullin 等<sup>[4]</sup>曾报道过 Cu 在 InP 中的发光峰对应的能量为 1.355eV (80K), 为了弄清 1.36eV 发光峰与 Cu 是否有关, 对部份样片进行了 Cu 的扩散。为了便于对比, 扩 Cu 的样片与热处理的样片是从同一单晶片上割切下来的。在样片的非抛光面上蒸发上一层 Cu, 并将它密封在真空度约为  $10^{-4}$  托的小石英管内, 在 500℃ 下扩散 60 分钟, 然后在抛光面测量光致发光光谱。根据 [5] 提供的 Cu 在 InP 中的扩散激活能为 0.69eV,  $D_0 = 3.8 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$ , 按恒定表面浓度考虑, Cu 按余误差函数分布, 500℃ 扩散 60 分钟后, 抛光面上 Cu 的浓度  $\sim 0.1N_0$ , 这里  $N_0$  是代表 Cu 在 500℃ 时在 InP 中的固溶度。500℃ 扩 Cu 的掺 Sn 的 InP 样片的发光光谱如图 4 所示。该扩 Cu 样片表面磨去一薄层后, 再测量其发光光谱, 与热处理样片一样, 去层后 1.36eV 发光峰也消失。未掺杂的和掺 S 的样片 (U1、S1) 扩 Cu 后没有出现 1.36eV 发光峰。

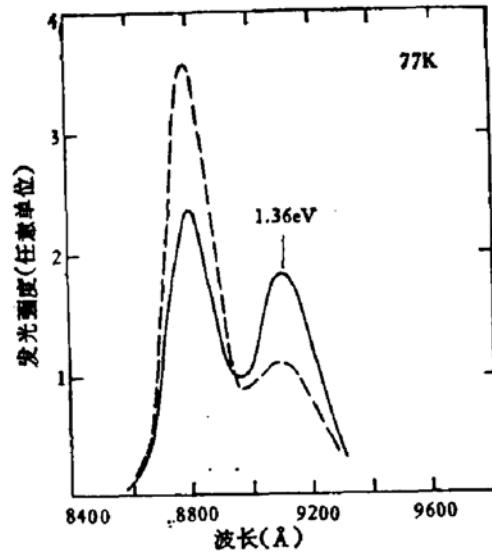


图4 SN1 样品 500°C 扩 Cu 样片和热处理样片的光致发光光谱的比较  
——500°C 热处理 60 分钟 ----500°C 扩 Cu 60 分钟

### 三、实验结果讨论

在本工作前,文献上关于 InP 中能量位置为 1.36eV 附近的发光峰及其形成原因,有下列一些报道. E. W. Williams 等<sup>[6]</sup>曾报道能量位置为 1.362eV (50K 时)的发光峰是 Cd 引起的. H. Temkin 和 W. A. Bonner<sup>[7]</sup>认为他们测量的 1.365eV 发光峰 (77K 时)是 Cd 产生的. 必须指出,他们测量的 1.362eV、1.365eV 发光峰都是在原始样片中就存在的,而不是在热处理以后才出现的. 文献[4]在掺 Cu 的 InP 中测量到的 1.355eV 发光峰 (80K) 认为是 Cu 引起的.

那么,本工作中在热处理的掺 Sn 的 InP 中出现的 1.36eV 发光峰是否可能是 Cd 或 Cu 引起的呢? 答案是否定的. 如果热处理掺 Sn 的 InP 出现的 1.36eV 发光峰是由于体材料中含有的杂质 Cd 或 Cu 引起的,在原始样片就应观察到这个发光峰,而且热处理的样片表面磨去一薄层后,发光光谱应该基本不变,至少 1.36eV 发光峰不会完全消失. 然而,实验结果是,原始样片没有测量到 1.36eV 发光峰,而且当热处理样片表面磨去仅仅约 2 微米左右,1.36eV 发光峰就消失了. 因此,可以肯定,在热处理掺 Sn 的 InP 中发现的 1.36eV 发光峰不是由于体材料中可能存在的 Cd 或 Cu 引起的.

由于 Cu、Cd 在 InP 中是快扩散杂质<sup>[8,9]</sup>,因此,还要考虑热处理掺 Sn 的样片的 1.36eV 发光峰会不会由于在热处理过程中 Cd 或 Cu 的沾污引起的. 然而,未掺杂的、掺 S 的和三种掺 Sn 的材料(两个不同单位生产的)密封在同一石英管内 500°C 热处理,只有掺 Sn 的样片才出现 1.36eV 发光峰这一实验事实,又排除了 1.36eV 发光峰是由于热处理过程中 Cd 或 Cu 的沾污引起的.

热处理掺 Sn 的 InP 中出现的 1.36eV 发光峰所对应的发光中心是什么? 在所有热处理的三种样片中只有掺 Sn 的样片才出现 1.36eV 发光峰这一事实说明,1.36eV 发光峰与杂质 Sn 有关. 掺 Sn 的 InP 中 1.36eV 发光峰只是在热处理温度比较高时(约高于

500℃)才出现,以及样品表面磨去一薄层后 1.36eV 发光峰消失这两个实验事实又表明,1.36eV 发光峰不是单纯地由 Sn 引起的,而且还与磷空位  $V_p$  有关。因为  $V_p$  在热处理温度较高时才比较大量地产生,而且它基本上分布在样片表面一薄层里<sup>[9]</sup>。综上所述,热处理掺 Sn 的 InP 中出现的 1.36eV 发光峰所对应的发光中心很可能是 Sn 和  $V_p$  的复合体。

未掺杂的 InP 样片和掺 S 的 InP 样片,在 500℃ 热处理和 500℃ 扩散 Cu 后都没有出现 1.36eV 发光峰的事实也说明,1.36eV 发光峰所对应的发光中心不是孤立的 Cu 或  $V_p$ ,也不是  $V_p$  与 Cu 构成的复合体。图 4 结果表明,扩 Cu 的样片,1.36eV 峰强度与带边峰强度之比,比同样温度热处理的样片要小,这说明 1.36eV 发光峰所对应的发光中心数目,扩 Cu 后没有增多而是有所减小。这又一次表明,1.36eV 发光峰所对应的发光中心不是孤立的 Cu 或  $V_p$  或  $V_p$  与 Cu 的复合体,而且还表明,1.36eV 发光峰所对应的发光中心也不是 Cu、 $V_p$  和 Sn 三者构成的复合体。扩 Cu 的掺 Sn 的样片也出现 1.36eV 发光峰的原因是显然的,500℃ 扩散 Cu,也会在表面(样片抛光面)产生  $V_p$ ,它与 Sn 构成  $V_p$  与 Sn 的复合体,所以扩 Cu 样片出现的 1.36eV 发光峰与热处理样片一样,都是由  $V_p$  与 Sn 构成的复合体引起的,因此,去层后该发光峰也消失。扩 Cu 后 1.36eV 发光峰对应的发光中心数目减少,可能是 Cu 与  $V_p$  作用使 Sn 与  $V_p$  的复合体数目减少的结果。无论背面或测量面扩 Cu 的掺 Sn 的样片,测量面磨去一薄层后,都没观测到 1.36eV 发光峰这一事实,也表明 1.36eV 发光峰不是由于孤立的 Cu 或 Cu 与 Sn 构成的复合体引起的。

#### 四、结 论

在掺 Sn 的 InP 中,当热处理温度高达 500℃ 后,出现了 1.36eV 发光峰。在相同的热处理条件下,掺 S 的和未掺杂的 InP,都没有出现这个发光峰。

在热处理掺 Sn 的 InP 中发现的 1.36eV 发光峰,不是由于 Cd 或 Cu 或  $V_p$  产生的,也不是 Cu 与  $V_p$  的复合体或 Cu 与 Sn 的复合体或 Cu、Sn 和  $V_p$  三者构成的复合体产生的。热处理掺 Sn 的 InP 中出现的 1.36eV 发光峰所对应的发光中心很可能是 Sn 和  $V_p$  构成的复合体。

感谢武汉邮电科学研究院器件所为我们提供了部份实验样片,并感谢该所王和平同志的支持和帮助。

#### 参 考 文 献

- [1] H. Temkin, B. V. Dutt and W. A. Bonner, *Appl. Phys. Lett.*, **38**, 431 (1981).
- [2] Y. Yamazoe, Y. Sasai, T. Nishino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20**, 347 (1981).
- [3] J. D. Oferster and B. G. Streetman, *Thin Solid Films*, **94**, 161 (1982).
- [4] J. B. Mullin, A. Royle, B. W. Stranghan, P. J. Tufton and E. W. Williams, *J. Crystal Growth*, **13**, 640 (1972).
- [5] K. A. Арсени, *ФТТ*, **10**, 2864 (1968).
- [6] E. W. Williams, W. Elder, M. G. Asttes, M. Webb, J. B. Mullin, B. Stranghan and P. J. Tufton, *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 1741 (1973).

- [ 7 ] H. Temkin and W. A. Bonner, *J. Appl Phys*, **52**, 397 (1981).  
[ 8 ] К. А. Арсени и др. *Известия Академии Наук СССР, Неорганические Материалы*, **3**, 1679(1967).  
[ 9 ] S. Guha and F. Hasegawa, *Solid-State Electron*, **20**, 27 (1977).

## Study of 1.36 eV Photoluminescence Peak in Sn-Doped InP

Lin Zhaohui, Zhang Lizhu, Ren Hong  
Xu Huiying, Zhang Berui, Qin Guogang  
(Department of Physics, Peking University)

Cui Yucheng  
(General Research Institute of Non-ferrous Metals)

### Abstract

The influences of thermal annealing on photoluminescence of LEC grown InP have been studied. As the annealing temperature of Sn-doped InP exceeds 500°C, a photoluminescence peak locating at 1.36 eV appears. With the same thermal annealing conditions, this peak does not appear in undoped and S-doped InP samples. The study shows that in all probability the photoluminescence center corresponding to 1.36 eV peak is the complexes composed of Sn and P vacancy.