第7卷 第1期　　半 导 体 学 报　　Vol. 7, No. 1
1986年1月　　CHINESE JOURNAL OF SEMICONDUCTORS　　Jan., 1986

# n型砷化镓中1.36eV发光峰的研究

张丽珠　林昭炯　许惠英　秦国刚
（北京大学物理系）
王 永 鸿
（冶金部有色金属研究总院）

1985年1月12日收到

研究表明扩 Cu 与热处理 GaAs 中都存在的1.36eV 发光峰，起源是不同的．前者主要与 $Cu_{Ga}$ 有关，而后者主要与 $V_{Ga}$ 有关．首次观察到在同样的温度下扩 Cu 的与热处理的 GaAs（未掺杂）样品，经H等离子体处理后，在扩 Cu 样品中，在1.41eV 附近出现了一个新的发光峰，而在热处理的样品中却不存在此峰．1.41eV 发光峰所对应的发光中心可能是H与 Cu 形成的复合体．

## 一、引　言

在高温热处理和扩 Cu 的 GaAs 的光致发光谱中，在1.36eV 附近均出现一个宽的发射峰．对于这个发射峰的起因，已经做过不少研究，但至今看法仍有分歧．由于 Cu 在 GaAs 中是一种快扩散杂质，因此在 GaAs 制备和器件制造工艺中 Cu 的沾污是极易发生的．不少作者认为在光致发光谱中观察到的1.36eV 发射峰是 $Cu_{Ga}$ 引起的[1-3]，并把此发射峰的出现看做是在 GaAs 材料中存在 Cu 的一种证据．但是另外一些作者认为此发射峰是 $V_{Ga}$ 引起的[4,5]．1982年 Nojima[6] 测量了800—950℃热处理 GaAs 中该发光中心的剖面分布，从而求出该中心的扩散激活能为2.14eV，这与 $V_{Ga}$ 的扩散激活能2.1eV[7] 很接近，从而认为该中心是与 $V_{Ga}$ 有关，而不是与 Cu 有关．本文的目的是试图弄清究竟在热处理和扩 Cu 的 GaAs 中都出现的1.36eV 发射峰对应于什么发光中心，它们的起源有没有不同．

## 二、实 验 工 作

实验中用了两种样品：(1)掺 Si 的 GaAs 样品是水平区熔法制成的．(2)高纯的半绝缘 GaAs 是高压液封直拉法制成的，所用样品的具体参数见下页表：

| 样品编号 | 掺　杂 | 类　型 | 载流子浓度 $1/cm^3$ | 位错密度 $1/cm^2$ |
|---|---|---|---|---|
| 83-SD-19 | Si | n | $5—6\times10^{17}$ | <1000 |
| 攻 5 | 未掺杂 | n | $\sim10^8$ | $10^4—10^5$ |

样品厚度大约是 0.5mm，为了对比，把一大片切成约 $5\times5mm^2$ 的许多小片进行处理和测试．样品先用金刚砂磨平，再在绒布上用白刚玉粉抛光成镜面，在热处理和扩 Cu 前将样品在 $H_2SO_4:H_2O_2:H_2O=8:1:1$ 的新配溶液中漂洗一分钟，以除去沾污和机械损伤层．对其中一部分样品进行扩 Cu，另一部分进行热处理．对于前者先在样品背面真空蒸镀上一层 Cu，然后将样品封在抽成真空（$10^{-4}$ 托）的石英细管中在扩散炉内扩 Cu，扩散温度是 500℃，高纯样品是 700℃，时间 1 小时，然后淬火至室温．热处理与扩 Cu 的差别只在于少了蒸 Cu 这一步．

在高纯 GaAs 样品中引入氢，是将扩过 Cu 与热处理过的样品放入氢等离子体钝化装置中，真空度 $\sim10^{-1}$ 托，80W，11MHz，在 140℃ 氢等离子体处理 16 小时．

测量在 77K 下进行，样品直接浸在液氮里，对于掺 Si 样品，用 $\lambda=6328$ Å，功率 20mW 的 He-Ne 激光器作为激发光源，对于高纯半绝缘样品，由于发光强度很弱，用 $Ar^+$ 激光器的 5145 Å 线激发，其功率为 300mW．使用单光栅光谱仪，信号用 S-1 光电倍增管接收，经锁相放大器放大后由 $x-y$ 记录仪记录．所有测量结果是在对测试系统的光谱灵敏度校准后得到的．由于每块样品表面状况及测量时样品所放位置可能存在的差异，以及考虑到光源功率的不稳定性和接收器电源的不稳定性等种种因素，光致发光的强度测量的误差估计约有 10—20%．

## 三、实验结果

(1) 测量了两种 GaAs 的原始片和在 500℃ 下热处理和扩 Cu 1 小时（高纯样品在 700℃）后的样品在 77K 下的光致发光谱．见图 1、2．在两种样品中，原始片均没有出现 1.36eV 峰，热处理和扩 Cu 后的样品中均出现了 1.36eV 峰．

(2) 将其中 GaAs (Si) 经热处理和扩 Cu 后的样品分别用配比为 $H_2SO_4:H_2O_2:H_2O=1:1:10$ 的溶液进行化学腐蚀去层．在室温下该溶液对 GaAs 的腐蚀速率经实验测得约为 1μm/分．样品分别经腐蚀 20 秒，40 秒，1 分，2 分，3 分后测量其光致发光谱．发现 1.36eV 峰的强度随深度的变化在热处理和扩 Cu 二种样品中行为是极不相同的．在热处理样品中该峰强度随深度很快减弱，腐蚀 40 秒后，这时表面去层约 0.7μm，1.36eV 峰已趋于消失，而在扩 Cu 样品中该峰强度基本上不随深度变化．二种样品中 1.36eV 峰强度随深度的变化见图 3．

(3) 高纯半绝缘 GaAs 经 700℃ 热处理和扩 Cu 后的样品放入氢等离子体钝化装置中．在 $10^{-1}$ 托，140℃ 作用 16 小时后测量两种样品的光致发光谱，发现引入氢后两种

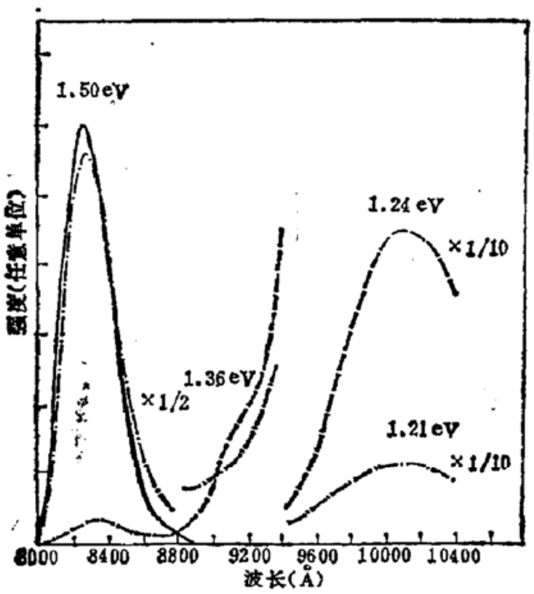


图1 GaAs(Si) 原始片及 500℃ 扩 Cu 和热处理 1 小时后在 77K 下的光致发光谱

——原始片, ----500℃ 扩 Cu, —·—500℃ 热处理

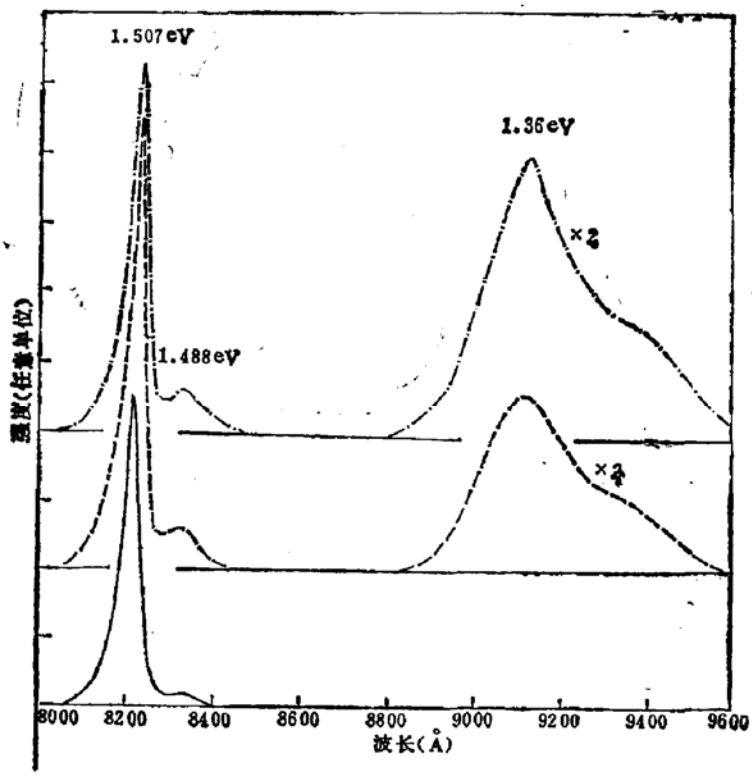


图2 高纯半绝缘 GaAs 原始片及 700℃ 扩 Cu 和热处理 1 小时后在 77K 下的光致发光谱

——原始片, ----700℃热处理, —·—700℃ 扩 Cu

样品的光致发光谱有很大差别. 在热处理的样品中引入氢后其光致发光谱与引入氢前相比没有什么差别,而扩 Cu 的样品引入氢后其光致发光谱与引入氢前相比在 1.36eV 峰的高能方向 1.41eV 处出现一个新的发光峰. 见图 4.

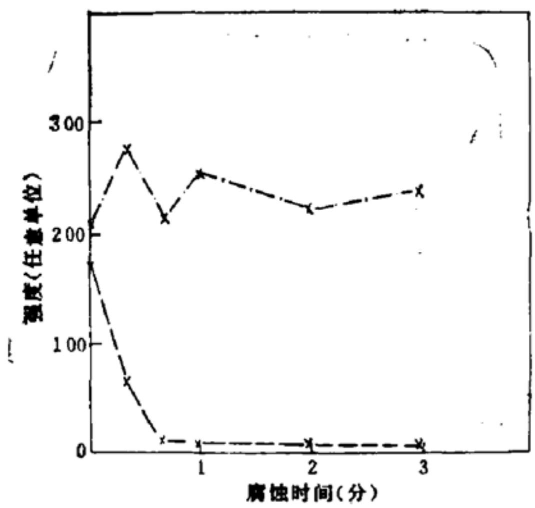


图 3　GaAs(Si) 500℃ 扩 Cu 和热处理 1 小时后的样品中 1.36eV 峰强度随深度的变化
----500℃热处理，-·-500℃扩 Cu

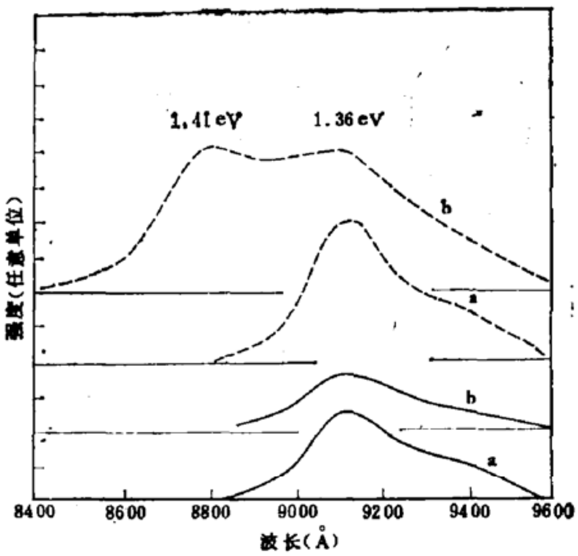


图 4　高纯半绝缘 GaAs700℃ 扩 Cu 和热处理 1 小时后的样品未H处理(a)，和H处理 16 小时(b)后光致发光谱
——700℃热处理，----700℃扩 Cu

## 四、讨　论

两种 GaAs 样品在热处理和扩 Cu 后在 1.36eV 附近均出现一个宽的发射峰，它们对应的是同一个发光中心还是不同的发光中心？从以上两方面的实验看来，它们对应的是不同的发光中心．首先从去层实验看到扩 Cu 样品中出现的 1.36eV 峰的强度基本上不随去层深度变化．由于 Cu 在 GaAs 中扩散系数很大，它的扩散系数 $D = 0.030 \times \exp(-0.53/kT)\mathrm{cm^2s^{-1}}$[8]，500℃扩 Cu 1 小时，扩散长度即为 1.9mm．对于 0.5mm 厚的样品早已扩透，也就是说 Cu 在GaAs 样品中这时分布基本上是均匀的，如果把这种样品中出现的 1.36eV 峰归之为与 Cu 有关的中心是合理的．而在热处理样品中观察到 1.36eV 峰的强度随深度极大的减弱，在化学腐蚀 40 秒后这时表面估计腐蚀了大约 0.7$\mu$m 厚的一层，如前所述 Cu 在 GaAs 中扩散系数很大，如果该峰是由热处理过程中 Cu 的沾污所引起的话，那么沾污决不可能只发生在离表面只有 0.7$\mu$m 的薄层内，因此在热处理后的样品中出现的 1.36eV 峰是不能用 Cu 的沾污所造成的来解释，也就是说它的出现不是与 Cu 有关的中心引起的．在热处理过程中，GaAs 表面会产生非化学平衡的缺陷如 $V_{As}$，$V_{Ga}$．热处理在表面产生的这些缺陷它们的扩散系数都比较小[7]，因此热处理的结果就会造成 GaAs 表面附近的 $V_{As}$，$V_{Ga}$ 浓度比体内的要高，我们认为在热处理的样品中出现的 1.36eV 峰主要是由这些缺陷引起的，它们的表面浓度比体内的要高，因而在去层约 0.7$\mu$m 后，该峰的发光强度即显著的减弱．至于该发射峰是与 $V_{As}$ 对应还是与 $V_{Ga}$ 对应，目前的实验还不能作出明确的判断．但由于热处理中产生的 $V_{As}$ 分布比 $V_{Ga}$ 要浅得多[2]，在我们的情况下要去层到一定深度后 1.36eV 峰强度才明显减弱，再依据已经发表的有关实验数据，热处理样品中出现的 1.36eV 峰更可能是与 $V_{Ga}$ 有关．这

里需要提出的是图 3 中显示的 500℃ 扩 Cu 样品中 1.36eV 峰强度随深度的变化，为什么表面腐蚀后峰的强度反而有所增加，对扩 Cu 的 GaAs 中带边峰的强度测量也曾观察到类似现象[5]. 这很可能是扩 Cu 过程中 Cu 与表面的缺陷结合在表面形成非辐射中心所致. 其次,从经 700℃ 热处理和扩 Cu 后的高纯半绝缘 GaAs 中引入氢后所测得的光致发光谱看到,两种样品的光致发光谱是不同的,在热处理的样品中引入H后与引入H前相比光致发光谱没有多大变化,而在扩 Cu 的样品中引入H后与引入H前相比,在 1.36eV 峰的高能方向约 1.41eV 处又出现一个新的发光峰. 由于这个发光峰只是在H处理后才出现,我们所用的材料又是高纯半绝缘 GaAs 材料,因此不可能是 Mn 的外扩散或 $Si_{As}$-$V_{As}$[3] 所导致的. Pearton[8] 提出在许多半导体中引入氢后，它能与材料中的其它杂质或缺陷形成复合体. 我们在扩 Cu 的样品中引入H后观察到的 1.41eV 的新的发射峰有可能是 Cu 与H的复合体所导致的. 在热处理的样品中同样引入H并没有观察到此峰的出现,这也证明了在我们的热处理样品中并没有存在明显的 Cu 的沾污.

对比掺 Si 的 GaAs 和高纯半绝缘 GaAs 两种样品的光致发光谱可以看到只有在掺 Si 热处理的 GaAs 中才出现 1.21eV 峰,在掺 Si 扩 Cu 的 GaAs 中才出现 1.24eV 峰. 不少作者已认为前者是与 $Si_{Ga}$-$V_{Ga}$ 相连系,而后者是与 $Si_{Ga}$-$Cu_{Ga}$ 相连系. 我们的实验也证实了这点.

## 五、结　论

(1) $V_{Ga}$ 与 $Cu_{Ga}$ 都能引起位于 1.36eV 附近的发光峰.

(2) 在扩 Cu 样品中,由于大量 Cu 的存在，$Cu_{Ga}$ 对 1.36eV 发光峰表现出主要贡献,在热处理样品中，$V_{Ga}$ 对 1.36eV 发光峰做出主要贡献.

(3) 扩 Cu 的 GaAs 经H等离子体作用后出现位于 1.41eV 处的一个新的发光峰，它所对应的发光中心可能是H与 Cu 形成的复合体.

## 参　考　文　献


[1] H. J. Queisser and C. S. Fuller, *J. Appl. Phys.*, **37**, 4895(1966).
[2] S. Y. Chiang and G. L. Pearson, *J. Lumin.*, **10**, 313(1975).
[3] Tadatsugu Itoh and Masami Takeuchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **16**, 227(1977).
[4] L. L. Chang and L. Esaki, *Appl. Phys. Lett.*, **19**, 143(1971).
[5] P. K. Chatterjee and K. V. Vaidyanathan, *Solid State Commun.*, **17**, 1421(1975).
[6] Shunji Nojima, *J. Appl. Phys.*, **53**, 7602(1982).
[7] S. Y. Chiang and G. L. Pearson, *J. Appl. Phys.*, **46**, 2986(1975).
[8] S. J. Peaton, J. M. Kahn and E. E. Haller, *J. Electronic Materials*, **12**, 1003(1983).

# Study of 1. 36 eV Photoluminescence Peak in n-Type GaAs

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

and Wang Yonghong
*(General Research Institute of Non-ferrous Metals)*

## Abstract

Experiments show that in both GaAs diffused with copper and GaAs heating treatment a photoluminescence peak locating at 1.36 eV appears. In the former species the peak mainly relates to $Cu_{Ga}$, and in the latter species it mainly relates to $V_{Ga}$. After undoped GaAs samples are diffused with copper and heated at same temperature, the hydrogen is introduced from a low pressure plasma source. In the samples diffused with copper an emission peak locating at 1.41 eV is observed for the first time, but in the samples heated this peak is not observed. The photoluminescence center corresponding to 1.41 eV is probably the complexes composed of H and Cu.