

GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs 双异质结激光器的深能级荧光*

王守武 王仲明 许继宗

(中国科学院半导体研究所)

提 要

测量了垂直于结平面各空间位置的荧光光谱和某些特定波长的空间分布。实验结果表明在 n-GaAs 衬底、n-GaAs 缓冲层和 P-GaAs 有源层都存在着峰值波长为 1.03 μm 和 1.09 μm 的深能级辐射。这些辐射在热处理和小电流密度老化下有着不同的行为。

另外在 N-Ga_{1-x}Al_xAs 层的荧光谱中还可以看到一个波长比有源区带到带的辐射还短的辐射。可以认为这是由于在 N-P 异质界面存在着电子势垒从而导致在 N-Ga_{1-x}Al_xAs 层中导带的非平衡电子与在 Sn 深受主能级上的非平衡空穴复合产生的辐射。

一、引 言

关于在 GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs 双异质结(DH)激光器中的深能级辐射近年来已经有了许多研究。D. H. Newman^[1]等在 DH 激光器中观察到了峰值在 1.0 eV (1.22 μm) 的宽带荧光,他认为这是有源区的缺陷造成的。S. Metz^[2]研究了 Ga_{1-x}Al_xAs 外延层和 DH 激光器中的这个辐射,也认为该辐射仅仅来自有源区。H. Imai^[3]等观察到了这个深能级辐射与 DH 激光器的退化有关,但没有确定这个荧光来源何处。D. V. Lang^[4]等使用瞬态电容谱的技术研究了 N 型 Ga_{1-x}Al_xAs 层内的深能级,观察到了 E₃ 电子陷阱的浓度在中等寿命的激光器中随老化增加;他们还认为这个中心就是 Ga 空位^[5]。Metz 也认为他观察到的 1.22 μm 的荧光就是由于这个缺陷造成的。但是 J. P. Van der Ziel^[6]和 S. M. Abbott^[7]用空间分辨技术证明了这个 1.0 eV 的荧光是来源于 DH 外延片的衬底而不是来源于有源区。J. P. Van der Ziel 还认为这个缺陷与退化无关。T. Uji^[8]等用深能级瞬态谱研究了高温加速老化后的 DH 激光器,发现了在 N-Ga_{1-x}Al_xAs(x:0.30—0.35) 层有位于价带上 0.24eV 和 0.17eV 的空穴陷阱,该陷阱浓度随老化而增加。本文发表的实验结果与上述工作有些不同。我们测量了 DH 激光器空间不同区域荧光的光谱分布。实验表明在 n-GaAs 衬底、n-GaAs 缓冲层及 P-GaAs 有源区都存在着峰值波长在 1.03 μm 和 1.09 μm 的深能级辐射,其强度的峰值位于 n-GaAs 缓冲层内靠近有源区的一侧。在低电流密度下加速老化(热沉温度 70°C)这两个能级的辐射强度略有增加,但在 800°C 下热处理,辐射

* 1980年9月29日收到。

强度明显减小. 本文的第二部分是关于所用的样品和实验装置, 第三部分是实验结果, 最后是实验结果的详细讨论.

二、实 验

我们使用的激光器是从 n-GaAs 衬底上先生长一个比较厚的 n-GaAs 缓冲层(10—20 μm) 然后再进行多层外延生长得到的. 本工作主要是对 8020 号外延片制成的宽接触器件(包括热处理和老化后)进行测量. 但为了说明问题也对其他一些外延片制成的器件进行了测量.

8020 号外延片在生长完毕后分成 A、B、C 三块. 对 B、C 分别在 800 $^{\circ}\text{C}$ 、 H_2 气氛下热处理 45 分钟和 90 分钟. 对 A 片制成的器件还进行了小电流密度下的老化. 老化条件是: 热沉温度 70 $^{\circ}\text{C}$, 电流密度 500 A/ cm^2 . N_2 气氛.

8020 号外延片的各层掺杂和厚度如下

层	掺 杂 剂	x 值	载流子浓度 (cm^{-3})	厚度 (μm)
n-衬底	Te 或 Si		$2-3 \times 10^{15}$	220
n-缓冲层	Te		1×10^{18}	18
N-Ga $_{1-x}$ Al $_x$ As	Sn	0.3—0.35	3×10^{16}	2.3
P-GaAs	Si	0.05—0.15	7×10^{17}	0.5
P-Ga $_{1-x}$ Al $_x$ As	Ge	0.3—0.35	2×10^{17}	~2
P-GaAs	Ge		2×10^{18}	~2

其中 N-Ga $_{1-x}$ Al $_x$ As 层有严重的补偿. 不同的外延片除了 n-GaAs 缓冲层厚度有较大的变动外, 其余各层厚度和掺杂大体相同.

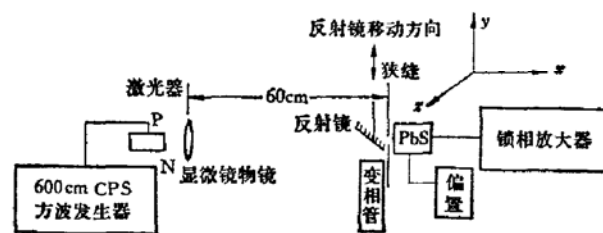


图 1 激光器荧光空间分布测量装置示意图

激光器荧光空间分布的测量装置如图 1 所示. 红外显微镜物镜将激光器的端面像投影在狭缝上, 激光器的结平面在 $x-z$ 平面内, 狭缝的长轴沿 x 方向, PbS 探测器紧贴在狭缝后面. 沿 y 方向一起移动狭缝和 PbS 探测器就可以测出垂直于结平面方向的辐射空间分布. 狭缝宽 80 μm , 显微镜物镜的放大倍数为 120 倍, 因此在器件一方的空间分辨精度 $< 1 \mu\text{m}$. 分别以 8000 \AA 和 10000 \AA 的单色光照明标尺, 在红外变相管上先后将标尺聚焦清晰, 发现标尺相对物镜仅移动了 20 μm , 而且两者的放大倍数无明显差异, 因此实验中对 8500 \AA 左右的带间辐射聚焦后就不再对 1 μm 左右的长波辐射重新聚焦, 而且认为两者的放大倍数是相同的.

共进行了三类测量。

1. 垂直于结平面方向深能级辐射的空间分布。测量时在狭缝前分别加 GaAs 和 Si 滤光片。在阈值上下稍稍改变器件所加的电流, 光强从自发辐射变化到受激辐射, 都没有观察到接收到的信号有相应的变化, 这说明加 GaAs 和 Si 滤光片后接收到的信号不是在 GaAs 和 Si 材料内的光荧光。

2. 测量空间不同位置辐射的光谱。在某确定的空间位置交替用一组仔细校准过带宽和透过率的干涉滤光片放在接收狭缝前测量各相应波长的强度。为了消除短波长信号对弱的长波长信号的干扰, 对 9500 Å 以后的波长除加干涉滤光片外还加 GaAs 滤光片。

3. 测量某特定波长辐射的空间分布。(仅对长波长)在狭缝前加干涉滤光片及 GaAs 滤光片, 移动接收狭缝记录下各空间位置的强度。

三、实验结果

图 2 是典型的先后加了 GaAs 和 Si 滤光片得到的深能级辐射的空间分布。图上同时示出了 A-12 器件老化前后长波辐射的空间分布。为了便于比较, 将辐射强度按有源区的

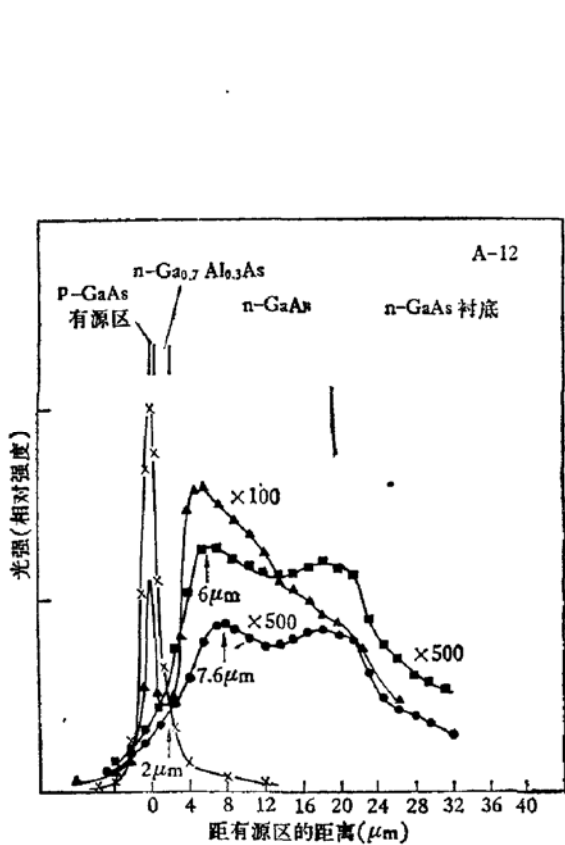


图 2 加不同的滤光片时辐射的空间分布

▲ 老化 500 小时 (70°C) 加 GaAs 滤光片; ■ 老化 500 小时 (70°C) 加 Si 滤光片; ● 未经老化加 Si 滤光片; × 归一化的有源区光强分布

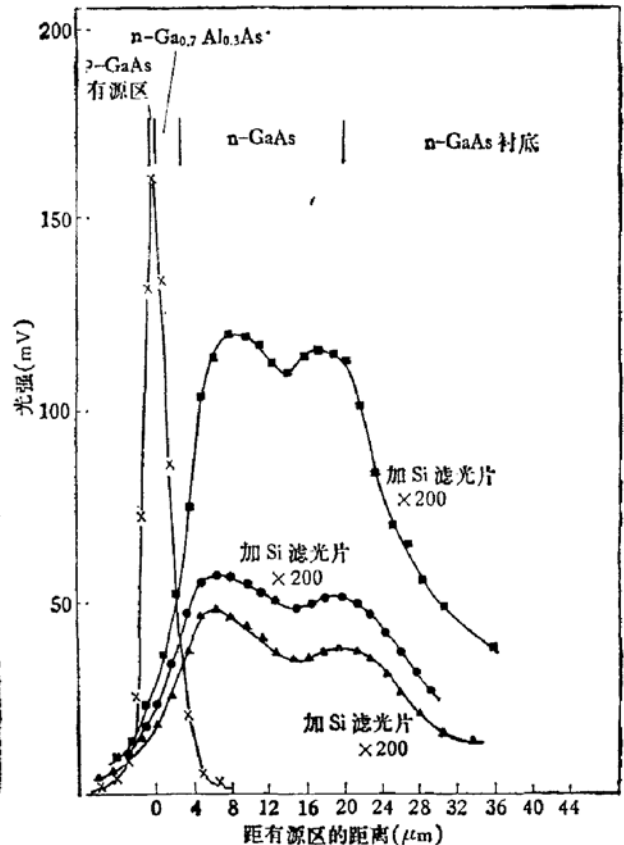


图 3 热处理对长波辐射的影响

× 归一化的有源区强度分布; ■ A₁ 器件, 未经热处理; ● B₂ 器件, 800°C 热处理 45 分钟; ▲ C₁ 器件, 800°C 热处理 90 分钟

峰高归一化, 得到了长波辐射的相对比。从图明显看出, 长波辐射的第一峰值在结的 n-

缓冲层内距 n-N 界面 3—6 μm 的范围。老化后长波辐射的强度在有源区增加不多，但在 n-缓冲层内有明显增加，而且峰值位置也向 n-N 界面靠近。在加 GaAs 滤光片的强度分布曲线上可以看出在距有源区 2 μm 左右处有一很陡的谷，这对应着 N-Ga_{1-x}Al_xAs 区域。经过 n-N 界面后强度迅速增加，表明即使在 n-N 界面存在非辐射复合也没有明显地影响该处的荧光。

图 3 是经不同时间的热处理后长波辐射的空间分布，同样地按有源区的强度归一，从而得到长波辐射的相对比。从图中看出在有源区长波辐射的强度变化仍不显著，而在结的 n 边经热处理后长波辐射明显降低。

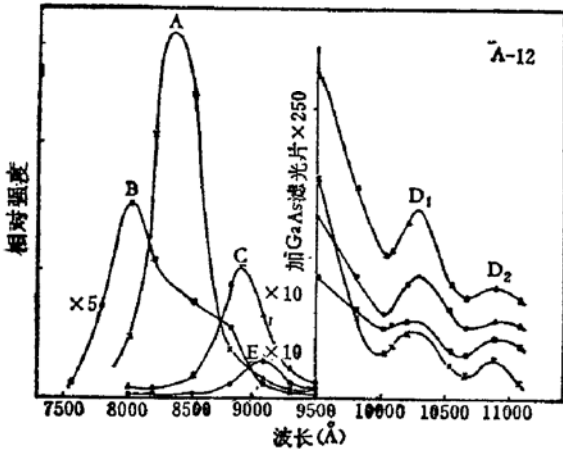


图 4 不同空间位置的光谱分布

× 位置“0”，对应有源区；■ 位置+2 μm ，对应 n-N 界面附近；▲ 位置+6 μm ，对应 n-缓冲层内；● 位置+20 μm ，对应 n-缓冲层和 n-衬底界面

图 4 是相应于图 2 中各空间位置的光谱。由于测量光谱是用固定波长的干涉滤光片，所以得不到光谱峰值的准确值。因此我们给出的峰值波长有一定误差。

A 是 P-GaAs 有源区的带间辐射。由于有源区不同程度地混 Al，A 的峰值将在较大范围内变化。B 是波长比带间辐射短的荧光。我们认为是 N-Ga_{1-x}Al_xAs 区电子从导带与 Sn 的深受主能级上的空穴复合产生的荧光。由于 N-Ga_{1-x}Al_xAs 层的 x 值有一定的变化范围，B 的峰值也可能随之变化(详见下节讨论)。C 是 n-缓冲层的自泵浦荧光。E 是衬底的自泵浦荧光。C 和 E 的峰值有些差别可以认为是生长和掺杂浓度不同引起的。D₁和 D₂是两个长波长的荧光辐射。它们在 P-GaAs 有源区和各 n 型区均有，其峰值波长约为 1.03 μm 和 1.09 μm 左右。在各不同空间位置它们的相对强度比不同。对不同外延片，两峰值位置大体相同，相对强度比也不相同(下节将详细讨论)。

D₁和 D₂是两个长波长的荧光辐射。它们在 P-GaAs 有源区和各 n 型区均有，其峰值波长约为 1.03 μm 和 1.09 μm 左右。在各不同空间位置它们的相对强度比不同。对不同外延片，两峰值位置大体相同，相对强度比也不相同(下节将详细讨论)。

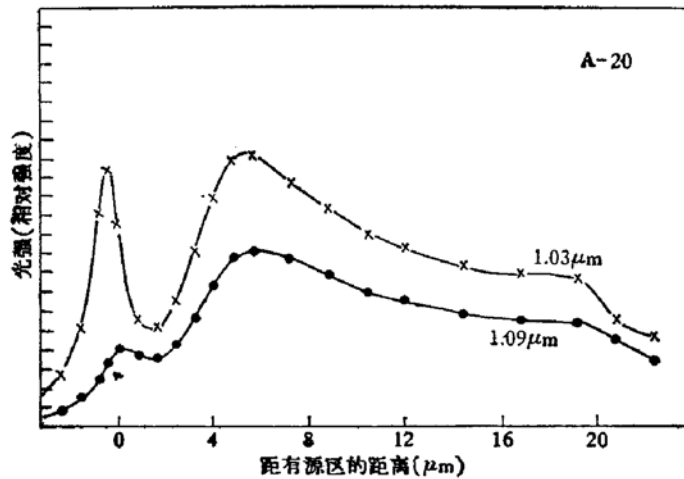


图 5 未经老化的器件的长波辐射空间分布

为了比较 D_1 和 D_2 在器件老化和热处理过程中的行为,我们在图 5、图 6、图 7 中画出了它们的空间分布及它们随老化过程的变化。图 5 为未老化过的 A-20 器件,图 6 为经过热处理的 C-10 器件,图 7 为经过两个阶段老化后的 A-12 器件。因为我们仅有 $1.017\mu\text{m}$ 和 $1.086\mu\text{m}$ 的干涉滤光片,所以 D_1 和 D_2 的空间强度分布就用这两块干涉滤光片来做。从光谱分布来看,这样做有一定的误差,但可以近似认为与峰值的变化规律一致。此外,因为是对不同的器件做测量,所以图中标出的强度不作绝对比较而主要感兴趣的是其变化趋势。

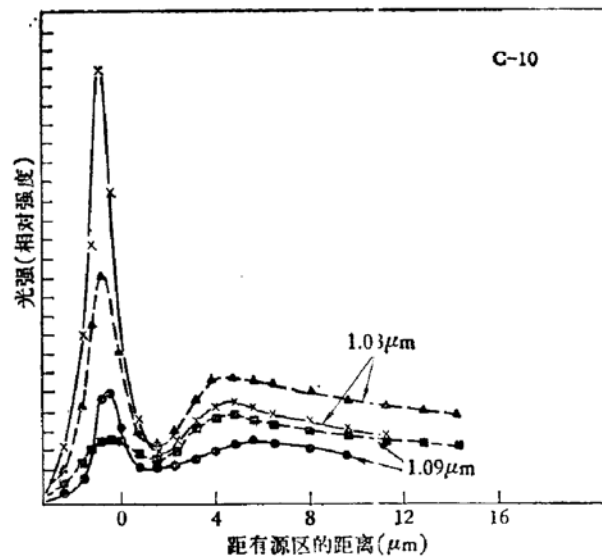


图 6 热处理后 (800°C 、90 分钟) 器件老化前后长波辐射的空间分布。实线为老化前,虚线为老化后。老化电流密度 1000 A/cm^2 320 小时

从图 5 和图 6 未老化器件的曲线比较可看出热处理使 n 边的 D_1 和 D_2 大大减小,这与图 3 一致;但对有源区却没有什麼影响。由于 n 边的 D_1 、 D_2 降低使得有源区看起来突出了一个峰,这就意味着热处理留下的这个峰是与 D_1 和 D_2 在性质上不同的另一种中心产生的辐射(但能量与 D_1 相近)热处理对它不起作用,我们称之为 D'_1 。我们还测得 C-10 器件在各空间位置的光谱(图 8)。从图上可以看到在有源区显然只有一个 D'_1 。因此我们可以说在有源区同时存在着 D_1 、 D_2 和 D'_1 中心,热处理的作用使 D_1 、 D_2 降低,但对 D'_1 没有显著影响。

我们再比较图 5 和图 7。如前所述,老化应使 D_1 、 D_2 中心浓度增加,但从图 7 却看到在有源区中我们原来认为是 D_1 的峰大大降低了,这说明该峰在通电老化后与 D_1 和 D_2 的变化趋势不同,我们可以认为该峰来源于上述的 D'_1 中心。通电老化使 D'_1 迅速减小, D'_1 的迅速减小即有源区总的长波辐射降低也反映在阈电流的变化上。例如 A-12 器件(宽接触 $130 \times 300\mu\text{m}^2$)老化前阈电流 $I_{th} = 800\text{mA}$,老化第一阶段后 $I_{th} = 650\text{mA}$ 。此外从图 7 也看到随着老化在 n 边的 D_1 和 D_2 都有增加,而且峰值位置都向有源区移动。

上述 D'_1 、 D_1 和 D_2 在老化过程中的行为我们从图 6 老化前后的曲线比较中也可清楚看到。

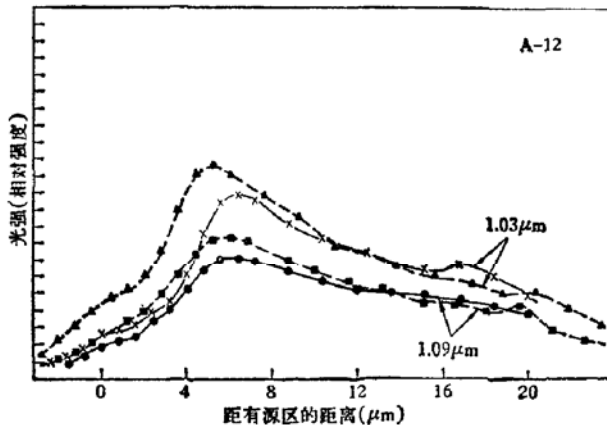


图7 老化两个阶段后器件长波辐射的空间分布. 实线为老化第一阶段后(电流密度 $500\text{A}/\text{cm}^2$, 热沉温度 70°C , 时间 500 小时), 虚线为老化第二阶段后(电流密度 $1000\text{A}/\text{cm}^2$, 室温, 320 小时)

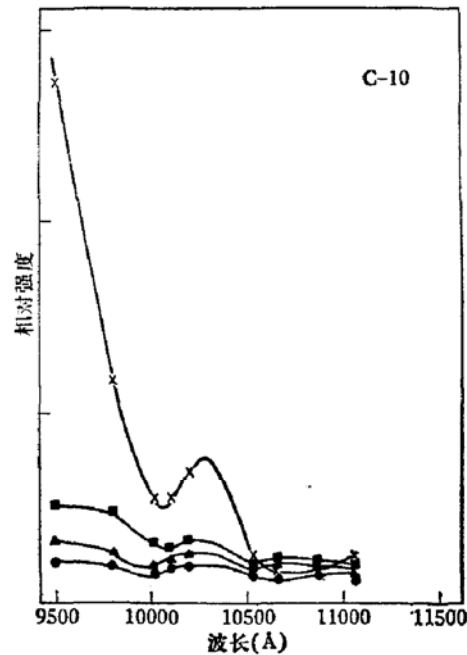


图8 热处理后不同空间位置的光谱分布
 × 位置“0”, 对应有源区; ■ 位置 $+2\mu\text{m}$, 对应 N-n 界面; ▲ 位置 $+7\mu\text{m}$, 对应 n-缓冲层内; ● 位置 $+20\mu\text{m}$, 对应 n-缓冲层和 n-衬底界面

四、讨 论

1. 关于辐射峰 B

B 是 n-GaAs 缓冲层和 N-Ga_{1-x}Al_xAs 界面附近观察到的荧光. J. F. Womac^[9] 等论述了在不同生长条件下在 N-n 异质界面可能产生能带尖峰的问题. 他们认为是否形成能带尖峰与生长瞬间的动力学和掺杂有关. 从他的实验结果看, 在大部分情况下不形成这种尖峰. 但由于我们在 N-Ga_{1-x}Al_xAs 区观察到了比有源区带间辐射短的辐射, 因此我们假定在我们的器件中在 N-P 异质界面处存在着电子势垒. 此外, 由于 N-Ga_{0.7}Al_{0.3}As 层是掺 Sn 的, Sn 是四价的杂质. 根据 H. Kressel 等^[10]的工作, Sn 在 GaAs 中的掺杂是有相当程度的补偿的. 例如 Sn 在溶液中重量比为 2×10^{-2} 时测出固体中的 Sn 原子浓度为 $1.8 \pm 0.4 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$, 电子浓度只有 $8.8 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$. 而且作为受主的 Sn 能级位置在价带上 $0.2 \pm 0.02\text{eV}$ 处. 可以认为在 Ga_{1-x}Al_xAs 中的 Sn 的深受主能级也在价带上 0.2eV 处. 在我们的 N-Ga_{1-x}Al_xAs 层中 Sn 在溶液中的重量比达 5×10^{-2} , 电子浓度仅为 $3 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$, 因此补偿度更高, 即存在着大量的 Sn 深受主. 因此在正向偏置时由于势垒的作用在 N-Ga_{1-x}Al_xAs 区的导带将有非平衡的电子积累. 为了保持电中性, 价带会有相等数量的非平衡空穴出现. 这些空穴与深受主上的电子交换位置而占有深受主能级. 这时导带上非平衡电子有较大的几率与位于价带以上 0.2eV 处的 Sn 深受主上的空穴复合形成了 B 辐射带. 由于 N-Ga_{1-x}Al_xAs 层 x 值会有些起伏, 所以 B 辐射带的峰值波长也会有一定的变化范围. 而用不同外延片制成的器件, B 的峰值波长也会有些差异.

2. 关于 D₁, D₂ 和 D'₁

从实验中我们知道与 D₁ 和 D₂ 有关的深中心通过热处理它们的浓度会降低, 而在小电流老化的情况下它们会增加. 它们在 P 型有源区、各个 n 型区都存在. 但其相对强度比在各空间位置不同, 对不同的外延片相对强度比也不一样, 有的甚至看不出 D₂ 的峰值. 因此可以认为 D₁、D₂ 是两个中心产生的能级而不是来源于同一中心的两个能级.

D₁、D₂ 的峰值位置在 n-缓冲层中距 n-N 异质界面 3—6 μm 处. 从对 n-GaAs 缓冲层表面及不同腐蚀深度的光荧光实验可以证明这是由于 D₁、D₂ 中心的空间分布造成的, 但形成这种空间分布的确切原因我们目前还不清楚.

关于 D₁、D₂ 的来源我们仅能讨论几种可能性. 因为热处理可以使 D₁、D₂ 得到恢复, 但对 D'₁ 不起作用, 这说明 D₁ 和 D₂ 可以在比较低的能量下退火, 因此它们可能对应着比较简单的缺陷, 如空位、间隙原子、反位缺陷及它们与杂质的络合物^[4]. 而 D'₁ 仅在通电老化即存在复合辐射的情况下才能移动和得到恢复. 这种辐射促进退火需要较高的能量 (光子能量 ~1.4 eV), 表明它们对应着比较复杂的缺陷. 而且这种退火作用可能与多声子发射等复杂的过程有关^[11,12,13].

D₁、D₂ 在衬底和从富 Ga 溶液生长的各液相外延层中都存在实验表明其波长与所掺的杂质有关, 强度与杂质浓度有关. 根据 P. K. Bhattacharya^[14], 空穴陷阱是辐射的, 电子陷阱是非辐射的, 所以 D₁、D₂ 应该是空穴性质的陷阱产生的. 而且其室温发射强度为有源区带间发射强度的千分之一, 这表明产生 D₁、D₂ 的中心的浓度和光荧光效率都很高. 因此, 它不会是如 E. W. Williams^[15] 所说的 Ga 空位-施主中心 (他虽然认为 Ga 空位-施主中心是空穴陷阱, 但他的实验表明与这种缺陷有关的辐射在 200 K 以上淬灭); 也不会是 D. V. Lang^[5] 所说的 Ga 空位 (因为他认为 Ga 空位是电子陷阱). 邹元燦^[16] 提出了在 GaAs 中存在着密度很大的有空穴性质的反位缺陷, 它或许会与 D₁、D₂ 有关.

T. Uji 等^[8] 在 Ga_{1-x}Al_xAs 中发现了能级在价带上 0.17eV 和 0.24eV 的两个空穴陷阱, 如果在 GaAs 中也存在这样的陷阱, 而且该空穴陷阱还可以和导带电子辐射复合, 则其发射波长正好与 D₁、D₂ 相同.

概括地说, 我们用测量平行结平面各空间位置的光谱及某些特定波长辐射的空间分布得出许多有关 DH 激光器各外延层荧光的信息. 但是关于 D₁、D₂、D'₁ 的来源和相关的性质及其在热处理、高电流密度和高光强下的动力学行为还有待进一步的工作.

本工作得到了徐俊英、汪孝杰、石志文、马国荣、田慧良、王丽明及七室工艺组同志的大力协助, 在此表示衷心的感谢.

参 考 文 献

- [1] D. H. Newman, et al., *Appl. Phys. Lett.*; **29**, 353(1976).
- [2] S. Metz, *Appl. Phys. Lett.*; **33**, 198(1978).
- [3] H. Imai, et al., *Appl. Phys. Lett.*; **33**, 330 (1978).
- [4] D. V. Lang, et al., *J. Appl. Phys.*; **47**, 4986 (1976).
- [5] D. V. Lang, et al., *Phys. Rev.*; **B15**, 4876(1977).
- [6] J. P. Van der Ziel, et al., *Appl. Phys. Lett.*; **34**, 520(1979).
- [7] S. M. Abbott, *Appl. Phys. Lett.*; **34**, 776(1979).

- [8] T. Uji, et al., *Appl. Phys. Lett.*; **36**, 655(1980).
[9] J. F. Womac, et al., *J. Appl. Phys.*; **43**, 4129 (1972).
[10] H. Kressel and H. Nelson, *J. Appl. Phys.*; **39**: 5647(1968).
[11] L. C. Kimerling, et al., *Lattice Defect in Semiconductors*, (1974), (Institute of Physics, London, 1975) 589(1975).
[12] J. D. Weeks, et al., *Phys. Rev.*, **B12**, 3286(1975).
[13] C. H. Henry, et al., *Phys. Rev.*; **B15**, 989(1977).
[14] P. K. Bhattacharya, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **36**, 664(1980).
[15] E. W. Williams, *Phys. Rev.* **168**, 922(1968).
[16] 邹元燦, “稀有金属”, 第二期, 5, (1977).

Deep Level Luminescence of GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs Double Heterojunction Laser

Wang Shouwu, Wang Zhongming and Xu Jizong
(Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences)

Abstract

The luminescence spectra at various spatial position perpendicular to the junction plane of a DH laser has been studied. For certain wavelength the spatial distribution of the luminescence was also investigated. The experimental results show that the deep level radiation peaks at wavelength of 1.03μ and 1.09μ (called as D_1 and D_2) appeared throughout the region of N-GaAs substrate, N-GaAs buffer layer and P-GaAs active layer. The intensity of those peaks became maximum in the buffer layer nearby the active region about $3-6 \mu\text{m}$ away from the N-n heterojunction. Under enhanced aging with lower current density (heat sink temperature 70°C , current density $500\text{A}/\text{cm}^2$) the intensity of the two radiation peaks slightly increased and the position of the maximum moves toward N-n heterojunction, but after thermal treatment at 800°C the intensity of the two peaks evidently decreased. Besides it was discovered that there was also a deep level radiation peak at wavelength of about 1.03μ in the P-GaAs active region (D_1'). This radiation peak, however, would not be effected by the thermal treatment, and during enhanced aging with lower current density the intensity of it significantly reduced, which agrees with fact that the threshold current density decreases in the early period of the aging process. It was also found that the luminescence spectrum of N-Ga_{1-z}Al_zAs layer has a radiation peak, whose wavelength is shorter than that of the band to band transition in the active region. It can be considered that this radiation peak results from the recombination of the holes bound by Sn deep acceptor with the electrons, which appeared in N-Ga_{1-z}Al_zAs layer due to the existence of the potential barriers in the conduction band at N-p heterojunctions.