

## 高纯砷化镓液相外延层内剩余杂质的光致发光研究

陈廷杰 孙伯康

(中国科学院半导体研究所)

1980年6月27日收到

### 一、引言

用外延技术生长 GaAs 薄层是制备 GaAs 微波器件和光电器件的最重要的工艺。要提高外延层的质量,就必须了解外延层内的剩余杂质,以便进一步降低剩余杂质,有效地控制晶体的特性。光致发光方法由于其灵敏度高、方法简便及非破坏性的检测,适合于研究薄膜和微区的特性。它是用于研究 GaAs 中杂质和缺陷的有效方法<sup>[1]</sup>。我们采用光致发光法研究了高纯 GaAs 液相外延(LPE)(liquid phase epitaxy)层内的剩余杂质,并研究了沿外延层纵向的发光的变化。

### 二、实验方法

用于研究的高纯 LPE-GaAs 样品是瞬态法生长的,衬底为掺 Cr 的高阻 GaAs 晶体,外延生长方向为(100)面,外延层的迁移率为  $\mu_{77K} = 3 \times 10^4 - 12 \times 10^4 \text{cm}^2/\text{v} \cdot \text{sec}$ 。

为研究外延层纵向的变化,用化学腐蚀法进行剥层,腐蚀剂为  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2 = 5:2$ 。在  $0^\circ\text{C}$  时腐蚀速率为 10 分钟蚀去约  $3 \mu\text{m}$ 。每剥离一层( $\sim 3 \mu\text{m}$ )后,分别测量电学参数和光致发光。

为了比较,我们还观测了掺 Ge 的 GaAs 外延层的特性。

光致发光测量是用氩离子激光器作为激发

物理

光源,测量的样品直接浸泡在液氮中。样品的发光经 GDM 1000 双光栅单色仪分光,由光电倍增管 M12 FD35 接收,转变成电讯号,经锁相放大器 9503 放大后,直接记录在记录仪上。所得光谱经光电倍增管响应曲线校正。实验装置示意图见图 1。

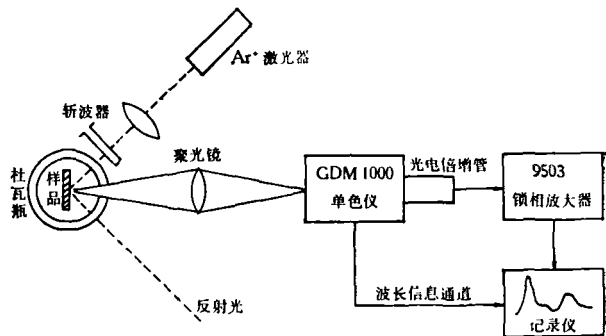


图 1 光致发光实验装置示意图

### 三、结果和讨论

#### 1. 高纯 GaAs 液相外延层内的剩余杂质

用于研究的高纯 LPE-GaAs 样品,不论是 n 型,还是 p 型,一般有五个发射峰,它们的峰值能量和标记分别为 1.507 eV(A 峰), 1.493 eV(B 峰), 1.481 eV(C 峰), 1.442—1.448 eV(D 峰)和 1.36 eV(E 峰)。五个发射峰中,A 峰强度最大,B, C 峰次之,D 和 E 峰很弱。图 2 为典型的高纯 LPE-GaAs 样品的光致发光谱。

关于高纯 GaAs 液相外延层的剩余杂质的研究,国内外都有报道。如 D. J. Ashen 的工作<sup>[2]</sup>表明,外延层的剩余杂质主要是 Si, C, Ge

和 Sn 等。国内对纯度 LPE-GaAs 薄层所作的离子探针分析指出, 外延层内有 Si, O, C 等杂质沾污。

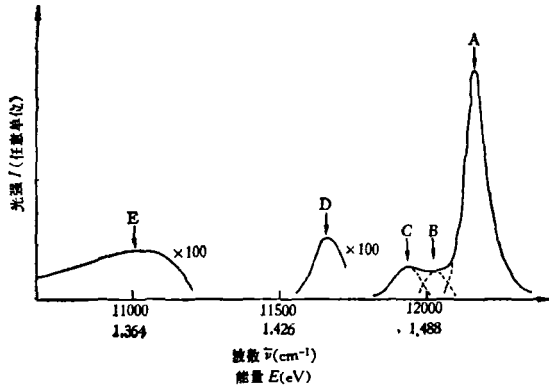


图 2 高纯 LPE-GaAs 的光致发光光谱

下面我们根据由光致发光测量获得的发射峰的能量位置, 外延工艺中可能的沾污以及发射峰强度与生长条件的关系, 对高纯 LPE-GaAs 中的剩余杂质进行讨论。

E. H. Bogardus 等<sup>[3]</sup>曾用有效质量近似和类氢模型计算了束缚在 GaAs 中代位浅杂质上的单中心的载流子激活能, 对施主和受主, 激活能分别为 5.2meV 和 34meV。如果考虑对有效质量近似作中心原胞修正, 那末晶体中不同的浅施主(或浅受主)杂质的激活能将产生化学位移而变得可以区分了。但是对 GaAs 的浅施主来说, 它的激活能很小, 不同杂质的激活能的化学位移太小, 在本文的实验条件下无法区分开来。

我们取 80 K 温度时, GaAs 的禁带宽度为 1.512 eV<sup>[4]</sup>。比较 A, B 和 C 峰的峰值能量, 显然可将 A 峰归因于浅施主上电子与价带上空穴复合所产生的辐射; 而 B 和 C 峰则可以认为是导带底电子与浅受主上空穴复合所产生的辐射。

实验发现, P 型样品中 B, C 峰和 A 峰的强度比  $I_B/I_A$  和  $I_C/I_A$ , 比起 n 型样品来强一些, 这也说明将 A 峰归于施主和将 B, C 峰归于受主是合理的。

考虑到整个外延反应是在置于石英管中的石墨舟内进行的, 而 Ga 溶液表面的氧化膜

(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 是氧沾污的重要来源之一。因此, 我们认为 Si, C 和 O 的沾污是最可能的。

众所周知, 来源于石英 (SiO<sub>2</sub>) 的 Si 在 GaAs 中是两性杂质, 它占 Ga 位就成为施主, 占 As 位则起受主作用。它是外延过程中最有可能沾污的杂质。因此, 我们认为, A 峰这个由浅施主引起的峰中有 Si<sub>Ga</sub> 的贡献。另外, C 峰是由 Si<sub>As</sub> 引起的。我们还认为 A 峰中还可能有氧 (O<sub>As</sub>) 施主的贡献。对此, 将在后面作进一步讨论。

B 峰可能是由碳受主 (C<sub>As</sub>) 引起。很多作者<sup>[5]</sup>报道了碳受主的激活能为 26 meV, 这与本文中 B 峰的能量位置是吻合的。另外, 实验中也发现 B 峰强度与碳沾污有关。从图 3 可以看到 B, C 峰相对强度不同的三种典型情况(图中略去 D, E 峰)。大部分样品, B, C 峰强度几乎相等。一般 P 型样品(溶液烘烤和开始生长的温度为 800℃ 左右), C 峰高于 B 峰。但是在更高温下烘烤溶液, B 峰就加强了。如样品 614 是在 896℃ 烘烤溶液 20 小时后生长的, B 峰强度就高于 C 峰。这主要是因为高温下, 石墨舟引入的碳沾污严重了。

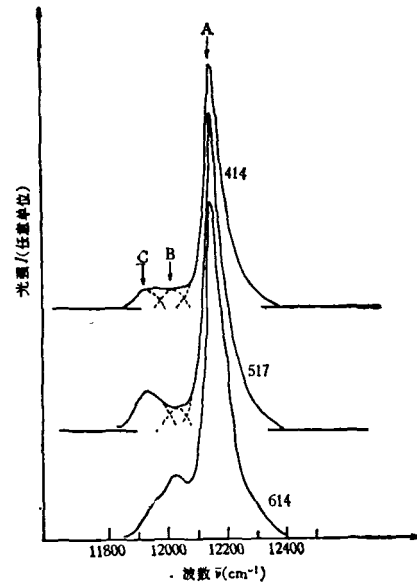


图 3 B, C 峰相对强度不同的三种典型 (图中 414, 517, 614 是三种样品的代号)

D 峰可能与 Ge 有关, 其峰值能量与其他作者<sup>[6]</sup>在掺 Ge 的 GaAs 中发现的峰相近。为了

进一步研究D峰的由来,我们测量了掺 Ge 的 LPE-GaAs 样品的光致发光,除了出现  $Ge_{As}$  的特征发射峰 (1.478 eV) 以外,还有 D 峰,而且随着 Ge 含量的增加,这两个峰都增强(见图 4)。由此可知, D 峰可能与 Ge 有关。但是,对于 Ge 沾污的来源还需作进一步的探究。

E 峰一般认为与占 Ga 位的 Cu ( $Cu_{Ga}$ ) 有关<sup>[7]</sup>,考虑到 Cu 是很活泼的,杂质 Cu 的沾污是很可能的。

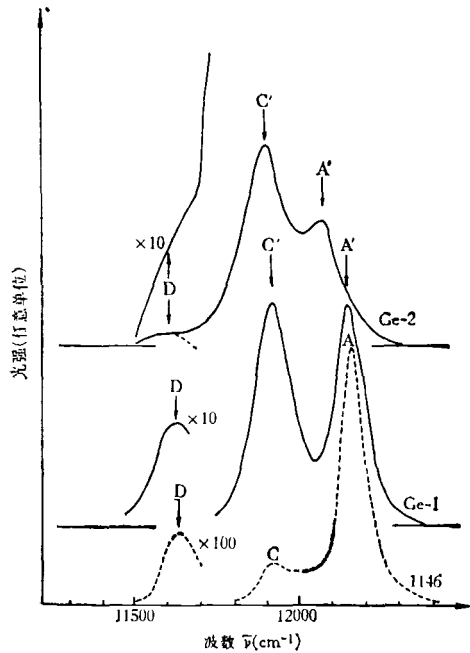


图 4 掺 Ge 的 LPE-GaAs 的光致发光光谱 (样品 Ge-1 的空穴浓度为  $4.3 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ ; Ge-2 的空穴浓度为  $4.3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ; 样品 1146 的发光光谱用作比较)

上面讨论了高纯 LPE-GaAs 中各发射峰的性质,见表 1。

## 2. 浅施主杂质中包含氧的进一步讨论

早有报道<sup>[8,9]</sup>,氧在 GaAs 中可以起浅施主作用。

实验发现,外延层的载流子浓度不仅与生长温度有关,还与溶液的烘烤温度有关,也即同整个外延工艺过程中的沾污有关。因此,除了硅和碳的沾污外,氧的沾污也必须考虑。

由热力学的计算得到<sup>[2]</sup>,对  $890^\circ\text{C}$  以下的生长温度, LPE-GaAs 中,占 As 位的硅的含量总是多于占 Ga 位的硅的含量 ( $[Si_{As}] > [Si_{Ga}]$ )。但是实验表明,溶液烘烤及起始生长温度较低时(例如  $775^\circ\text{C}$  以下),可以生长得到 n 型外延层。这就意味着一定还有其它浅施主存在,才能保证  $(N_D - N_A) > 0$ ,使样品成为 n 型 ( $N_D, N_A$  分别表示施主杂质浓度,受主杂质浓度)。这些除  $Si_{Ga}$  以外的浅施主我们认为最可能是氧 ( $O_{As}$ )。高温烘烤和生长时,除氧效果好,氧含量少,外延层仍然呈 p 型。而低温烘烤和生长时,除氧效果差,氧沾污严重,使施主数量增加。此外氧还有抑制硅沾污的作用,它使  $Si_{As}$  和  $Si_{Ga}$  量都减少,从而  $([Si_{As}] - [Si_{Ga}])$  也减少,这样外延层就变成 n 型的了。

为了进一步从实验上证实 A 峰中包含  $O_{As}$ ,我们还观察了在溶液的烘烤温度以及终止生长温度相同的条件下,起始生长温度不同的样品的发光的变化。对起始生长温度高的样品,  $I_A/I_C$  的比值低;对起始生长温度低的样品,  $I_A/I_C$

表 1 高纯 LPE-GaAs 光致发光峰的特性

发射峰	峰值能量 (eV)	半高宽 (meV)	跃迁性质	有关的杂质、缺陷	其他工作者的结果
A	1.507	9-10	施主-价带	$Si_{Ga} + O_{As}$	
B	1.493		导带-受主	$C_{As}$	1.4935eV (4.2K) D. J. Ashen <sup>[2]</sup>
C	1.481	12-13.5	导带-受主	$Si_{As}$	同上
D	1.442-1.448	17-22	导带-受主	与 Ge 有关	1.44eV (77K) H. Kressel <sup>[6]</sup>
E	1.36		导带-受主	与 $Cu_{Ga}$ 有关	1.36eV (20K) H. J. Queisser <sup>[7]</sup>

$I_C$  比值高,见表 2。这可解释为温度低时,氧含量增加,同时氧抑制 Si 沾污的作用加强,即

$[O_{As}]$  增加,  $[Si_{Ga}]$  和  $[Si_{As}]$  减小,而  $[Si_{Ga}]/[Si_{As}]$  不变(其理由将在讨论 3 中提到),所以

有  $([Si_{Ga}] + [O_{As}])/[Si_{As}] = [Si_{Ga}]/[Si_{As}] + [O_{As}]/[Si_{As}]$  增加, 导致  $I_A/I_C$  增高. 这实验支持了 A 峰中含有氧 ( $O_{As}$ ) 的论点.

表 2  $I_A/I_C$  与生长温度的关系

样品	烘烤温度(°C)	时间(小时)	生长温度(°C)	$I_A/I_C$
948	750	7	742—207	10.6
950	750	5	700—200	15.9
1051	750	5	650—200	17.5

### 3. 沿外延层纵向的杂质变化

测量了沿外延层纵向的光致发光, 发现无论是 n 型还是 p 型样品, C 峰与 A 峰强度之比  $I_C/I_A$ , 除表面处, 和从表面向层内略有上升外, 沿外延层纵深方向至衬底界面一直是递减的, 见图 5.

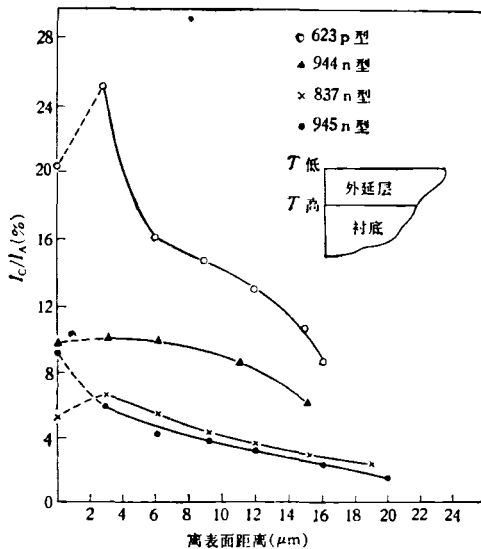


图 5 外延层内 A, C 峰相对强度的变化<sup>[10]</sup>

如前所述,  $I_C/I_A$  的比值反映了  $Si_{As}$  浓度与  $(Si_{Ga} + O_{As})$  浓度之比. 由于外延层是用瞬态法生长的, 沿外延层纵向就对应于不同的生长温度. 衬底与外延层界面处生长温度最高, 向表面生长温度递减, 因而沿外延层纵向的变化主要取决于 Si 在 GaAs 晶格中占位情况随生长温度的变化.

通过热力学计算知道<sup>[10]</sup>, 在富 Ga 条件下, 随着生长温度的降低, As 和 Ga 的空位浓度

$[V_{As}]$ ,  $[V_{Ga}]$  同时减少, 但  $[V_{As}]/[V_{Ga}]$  之比值增高. 图 6 是  $[V_{As}]$ ,  $[V_{Ga}]$  与温度的依赖关系图<sup>[10]</sup>. 作为 GaAs 中两性杂质 Si, 它的两种占位状态的比例与两类空位浓度的比值有关. 低温下,  $[V_{As}]/[V_{Ga}]$  比值增高, 因而  $[Si_{As}]/[Si_{Ga}]$  的比值也高. 瞬态法生长时, 生长温度从衬底向外表面逐渐降低, 因此  $[V_{As}]/[V_{Ga}]$  增高, 使  $[Si_{As}]/[Si_{Ga}]$  也增大. 这一结果与图 5 的变化趋势相一致<sup>[1]</sup>. 因而, 我们用 Si 占位比例的不同解释了沿外延层纵向  $I_C/I_A$  的变化.

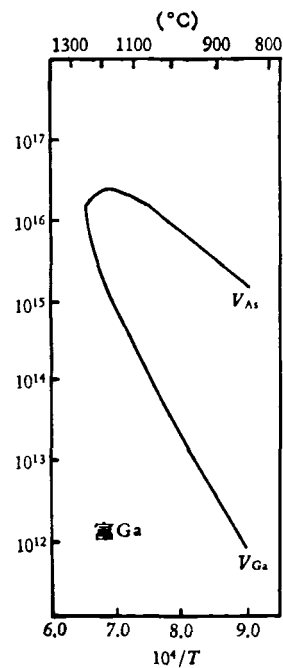


图 6 GaAs 中空位浓度与温度的关系

## 四、结 论

1. 高纯 LPE-GaAs 层内, 可能有 Si, C 和 O 的沾污, 此外, 可能还有 Ge 和 Cu 的沾污.
2. A 峰 (1.507eV) 除了  $Si_{Ga}$  的贡献外, 还可能有  $O_{As}$  的贡献.
3. C 峰 (1.481eV) 和 A 峰 (1.507eV) 强度之比, 由外延层表面向外延层-衬底界面递减, 可能主要是由两性杂质 Si 的占位比例随生

1) 这里没有考虑可能是由表面效应引起的近表面处  $I_C/I_A$  的下降.

长温度变化所致。

王占国、方兆强、高凤升、向贤碧、朱素珍、吴浪元等同志对本工作给与了不少帮助，在此向他们表示感谢。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] E. W. Willams et al., *Semiconductors and Semimetals*, Vol. 8, Ed. by R. K. Willardson, New York, Academic Press, (1972), 321.
- [ 2 ] D. J. Ashen et al., *J. Phys. Chem. Solids*, **36-9** (1975), 1041.
- [ 3 ] E. H. Bogardus et al., *Phys. Rev.*, **176-3** (1968),

- 993.
- [ 4 ] M. D. Sturge, *Phys. Rev.*, **127-3** (1962), 768.
- [ 5 ] T. Kamiya et al., *J. Appl. Phys.*, **47-7** (1976), 3219.
- [ 6 ] H. Kressel et al., *J. Appl. Phys.*, **39-9** (1968), 4059.
- [ 7 ] H. J. Queisser et al., *J. Appl. Phys.*, **37-13** (1966), 4895.
- [ 8 ] R. Solomon, Proc. 2nd Inter. Symp. on GaAs, Ed. by C. I. Pedersen, Phys. Soc. Conf. Ser., No. 7, London, (1968), 11.
- [ 9 ] M. Otsubo et al., *Japan. J. Appl. Phys.*, **12-6** (1973), 797.
- [ 10 ] G. M. Blom, *J. Crys. Grow.*, **36-1** (1976), 125.

## 绝对强度和时空分辨光谱测量

黄 矛 李赞良 朱志英

(中国科学院物理研究所)

1980年3月28日收到

本文介绍一种能同时测量光谱线的绝对强度和空间、时间分辨<sup>1)</sup>的实验方法。由于采用了空间多道测量，不受转镜法要求在空间扫描周期内光强保持相对不变的限制，故适于研究具有急剧变化的光脉冲的扩展光源的时间和空间行为。采用此法对托卡马克 CT-6 放电的等离子体光谱  $H_{\alpha}$ ,  $H_{\beta}$ , OII4414.9 Å, CII4267.3 Å 和 CIII4647.4 Å 进行了测量，得到了它们的时间和空间行为以及绝对强度的实验结果。

### 一、引 言

对于像托卡马克等具有一定体积和随时间变化的光源来说，光谱测量往往希望得到具有时间和空间分辨的绝对强度，如对托卡马克中杂质和能量损失的研究<sup>[1]</sup>。为此，要解决两个基本问题。首先是测量过程中光电倍增管不要因为光辐射过强而引起饱和<sup>[2]</sup>。众所周知，在托卡马克典型放电中，初始辐射一般较强<sup>[3]</sup>，有时足以使光电倍增管饱和<sup>[4]</sup>，结果测量不准。为此，我们用光电控制机械快门来主动控制放电程序，让光谱仪狭缝在初始光辐射后才开启，以判断合适的光通量。其次，必须有绝对强度

的校准系统，我们是用标准温度灯和光学模拟系统。

空间分辨的光谱测量一般常用转镜法<sup>[5]</sup>。但光源在空间扫描周期内有不可忽略的变化时，此法便失去一定的效能。CT-6 装置的等离子体放电恰好是这种情形，它的放电常常是不稳定的。所以，我们利用一台带有高达 10cm 的入射狭缝的单色仪 GDM-1000，六根光导、六个光电倍增管和两台双线四迹示波器组成多道光谱强度的时空分辨测量系统。显然，各道灵敏度必须进行校准。

我们对 CT-6 托卡马克等离子体的谱线  $H_{\alpha}$ ,  $H_{\beta}$ , OII4414.9 Å, CII4267.3 Å 和 CIII4647.4 Å 进行了测量，得到了它们的绝对强度的空间行为随时间的变化。

### 二、实 验 装 置

整个实验装置示于图 1，光电控制的机械快门和钨带灯信号的调制都有马达带动的转盘。光导、光电倍增管和高压电源各有六个，图

1) 本文所述空间分辨、空间分布均指沿空间不同弦的积分强度。