

激光荧光在Ⅲ—V族化合物 半导体材料及器件中的应用

袁 佑 荣

(中国科学院长春物理所)

摘 要

利用激光作激发光源,研究Ⅲ—V族GaAs晶体, GaAs—GaAlAs外延晶体及半导体发光、激光器件的光致发光(PL)特性,可以获得有关材料、器件的缺陷、杂质的分布以及它们对发光复合过程的影响的知识,了解器件的退化过程和寻找制备长寿命器件的方法,选择器件制备的合理参数和条件以及研究有关复合的动力学过程。

一、 引 言

激光由于具有较好的单色性及方向性,在光谱技术中得到了日益广泛的应用。激光荧光方法就是利用激光作光源,研究激光激发下材料的光致发光特性的方法。由于激光提供了极好的时间、空间分辨率和有各种不同的波长、较高的激发密度,能揭示更多的有关材料的性能。这种方法在研究薄层、多层的半导体材料,以及杂质、缺陷的行为方面是比较方便的手段。

现在,Ⅲ—V族GaAs半导体材料及GaAs—GaAlAs晶体在发光、激光器中的应用日益增加。本文主要介绍近年来用激光荧光方法研究这些材料以及由其组成的DH(双异质结)激光器件方面的应用。由于GaAs与GaAlAs晶体的吸收边不同,我们可以使用不同波长的激光来研究多层外延晶体中不同薄层的性能。利用激光良好的方向性,可以获得高空间分辨率的PL光谱,来研究晶体表面的形貌及位错、缺陷的行为。利用PL的强度及光谱的变化可以了解杂质的浓度、位错及缺陷的分布和变化、器件的退化过程,还可以分析PL中的复合过程,半导体材料的能带结构和能级分布。而且能帮助选择器件制备工艺中的合理参数的条件,了解各种条件对器件性能的影响。

二、激光荧光在研究材料的杂质、缺陷中的应用

(1) 研究重掺杂晶体的杂质浓度、能级分布和能带结构。

78年全国发光会议上,半导体研究所报告了用光荧光方法研究GaAs—GaAlAs晶体的方

法及结果^[4]。他们所用的实验系统的方框图如图 1 所示。

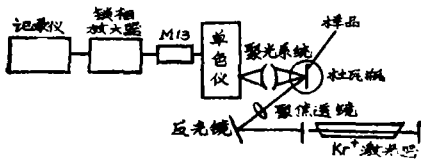


图 1 光荧光系统方框图

2—4 是利用 PL 光谱测定杂质浓度及 Al 含量的关系曲线。

从 PL 的光谱还可以分析 N、P 型掺杂 GaAs 的能带变化。实验表明，N 型 GaAs 的荧光光谱峰值的光子能量始终比 P 型 GaAs 的大。这是由于重掺杂 N 型 GaAs 的光子能量随掺杂的增加而变大，是因为费米能级进入导带而造成载流子填充效应引起的；而重掺杂 P 型 GaAs 随掺杂浓度的增加，出现指数型的带尾引起能带的收缩，而使发射 PL 的光子能量变小。这与 [4] 利用吸收光谱分析掺杂 GaAs 的能带结构的观点是一致的。采用激光荧光加上低温技术，通过用不同波长选择激发，

利用 Kr⁺ 激光器作光源，测量了荧光光谱峰值的光子能量随杂质浓度的变化，荧光谱线半宽与杂质浓度的关系和异质结中的 PL。利用 Kr⁺ 激光的 6471 Å 或 6764 Å 谱线可以透过 GaAlAs 层而被 GaAs 层吸收，所以可以透过 GaAlAs 层直接研究极薄的（约 0.几 μ）GaAs 有源层的 PL 光谱，并了解其杂质浓度，Al 的含量和导电类型。图

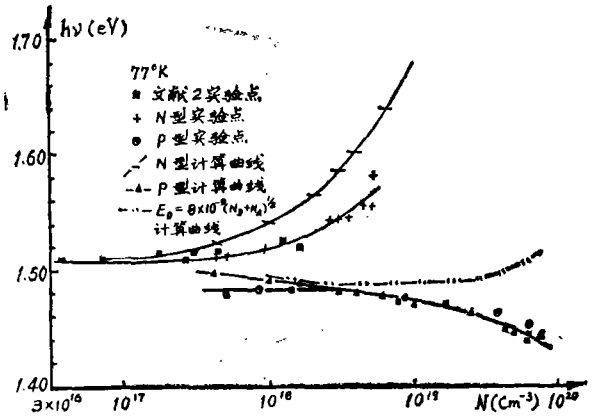


图 2 光荧光峰值光子能量与掺杂浓度的关系

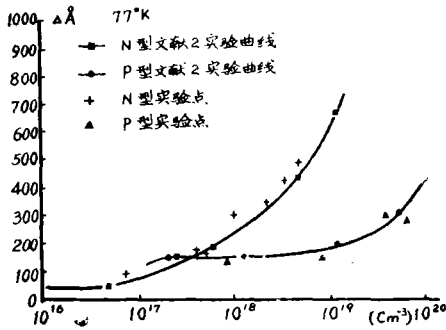


图 3 GaAs 光荧光半宽与掺杂的关系

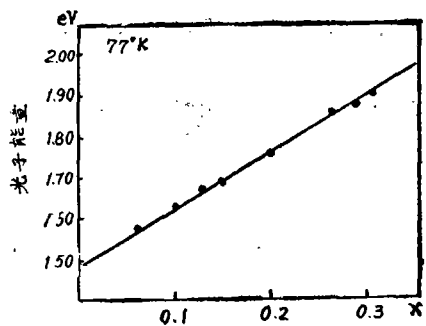


图 4 掺 Ge 的 P 型 Ga_{1-x}Al_xAs 光荧光峰值光子能量与组分 x 值的关系

测量各种光谱线来了解 GaAs—GaAlAs 晶体的带隙间的能级状态及其在发光过程中的影响^[5]。对 Ga_{1-x}Al_xAs 晶体的研究表明，当 x ≥ 0.47 就变为非直接跃迁，一般 x 值小时认为是空穴陷阱的某些带间的受主能级变为辐射的跃迁中心。也发现了外延晶体 Ga_{1-x}Al_xAs 中，象 C、Ge 等杂质浅受主的激活能 E_A 会随 x 值的改变而变化^[6]。用这种方法可以比较有效地

了解半导体材料中各种不同能级的分布及在发光过程中起的作用。

(2) 用空间分辨光谱研究位错、缺陷引起的复合几率的变化

用激光的空间分辨光谱可以观察位错、缺陷的空间分布及在 PL 过程中起的作用。K. Böhm 等^[7]用 He—Ne 激光作光源，用一台改装的光学显微镜把激光会聚成 2—3 μ 直径的光束，去激发放在一个可实现低温的 x—y 可动载物台的 GaAs 晶片。载物台的移动精度为 1—2 μ 。这样进行了扫描观察高纯、重掺杂及有快扩散杂质扩散后的情况，还可观察因生长晶体或形变造成的位错和其他缺陷引起的各种跃迁光谱及其空间分布。系统的方框图如图 5 所示。

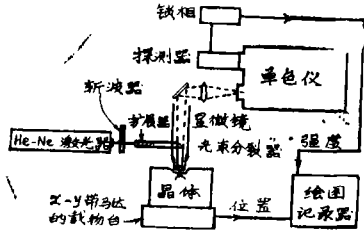


图 5 空间分辨 PL 实验方框图

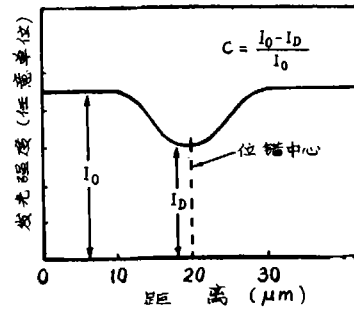


图 6 强度分布

从 PL 的分布可以发现由于在位错、缺陷区 PL 的强度降低而出现一些暗点或暗线的区域。定义了一个 PL 强度对比度参数 C 及暗点半宽度 W_h 。图 6 给出 C 、 W_h 的定义。

对 GaAs 生长的晶体及外延晶体，研究了生长及人为引入的弹性形变的位错和缺陷的 PL 分布。PL 的测量表明，对不同的掺杂样品和高纯的 GaAs（载流子浓度 $\sim 1.4 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ ） C 值为 0 到 0.5， W_h 为 5 到 15 μ 。对同类掺杂样品， C 、 W_h 值与载流子浓度 N 或 P 的大小无关，与改变光的波长因而激光穿透样品的深度不同无关，而且基本上不受样品温度的影响。在位错区 PL 强度下降表明位错区的发光效率，即相应的外微分子子效率 η_e 下降。 η_e 的大小取决于

η_e ，而 $\eta_e = \left(1 + \frac{\tau_r}{\tau_{nr}}\right)^{-1}$ ， τ_r 为辐射寿命， τ_{nr} 为非辐射寿命。一般人们认为 η_e 的减少

是由于 τ_r 的增加及 τ_{nr} 的减少引起。然而，从实验结果看来，由于辐射寿命和掺杂浓度有关，位错核区的辐射寿命增加应导致沿位错核方向有掺杂的梯度，这梯度应随温度变化，这与 C 、 W_h 值不随温度变化是矛盾的。而且位错核内外的光谱是相同的，生长及形变引入的

位错光谱也相同，位错区的有效复合寿命 $\tau_{eff} = \frac{\tau_r \cdot \tau_{nr}}{\tau_r + \tau_{nr}}$ 随位错密度的增加而减少，这都说

明不存在 τ_r 增加的可能，而 η_e 的减少只能是 τ_{nr} 的减少，即增加了非辐射的复合几率。这主要是因为位错的引入破坏了晶格的对称性，引起了格点的畸变，这也就导致了俄歇复合及多声子过程的增加，导致了辐射复合几率的减少。

然而对重掺杂 Se ($N > 3.1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$) 的光谱观察表明，由于 Se 的沉淀在位错区析出，形成了 Ga_2Se_3 的球形沉淀物，位错中心的 (D^0, h) 即束缚施主与自由空穴之间的跃迁光谱，光谱的峰值从 8050 \AA 变为 8175 \AA ，并减少了谱线的半宽，出现了 ($\text{Vac}_{Ga} - \text{Se}_{As}$) 的光谱。光谱强度沿位错的分布如图 7 所示的样子。测量了光谱的峰值及谱线半宽，可以得出施主的浓度，由于发光效率 η 是施主浓度的函数^[8]，我们可以从光谱求出施主浓度（图 8(a)），

发光效率(图 8 (b)), 并得到图 8 (c)的光强度分布。比较图7与图8, 我们可以得出结论, 在位错区, 由于Se的析出形成了 Ga_2Se_3 的沉淀物而改变了光谱的位置, 减少了施主的浓度造成了PL强度的下降及新的分布。

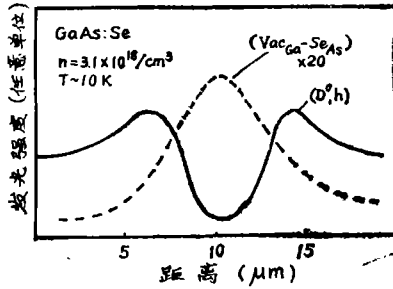


图 7 有Se沉淀的GaAs晶体的 (D°, h) 和 $(Vac_{Ga}-Se_{As})$ 光谱在位错区的分布

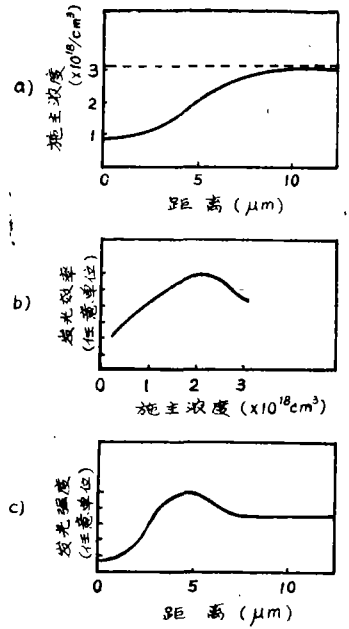


图 8 PL强度在Se沉淀的位错区的分布

对掺入快扩散杂质Cu引起的光谱变化分析表明, Cu填隙了Ga空位, 引起了PL强度在位错区的明显下降, C值达 ~ 0.9 , 而出现了新的Cu的谱线。

用这种方法可以很方便地了解位错、缺陷在PL过程中的影响, 从而了解晶体的复合过程和位错的性质。这不但在GaAs晶体及外延晶体中得到应用, 也可以用于观测InP等其他的半导体材料。

三、 用激光荧光方法研究GaAs—GaAlAs DH激光器的退化过程

DH激光器实现室温连续工作以后, 在光通讯等方面得到了广泛的应用。但早期的器件退化很快, 为了了解退化的原因及退化的规律, 以实现器件的长寿命工作, 除了使用SEM观察器件退化过程中的暗点暗线的变化以外, 还广泛使用了PL进行观察。实验证明, 激光器的退化主要是由于有源区GaAs层的位错、缺陷引起的暗点、暗线在退化过程中发展造成的。从而控制了从衬底晶体到外延工艺的质量, 改进了器件的退化性能。

由于电激发与光激发同样反映了晶体中的复合过程, 74年日立公司就有人用 6471 \AA 的 Kr^{+} 激光激发GaAs—GaAlAs外延晶片, 用红外探测器接收PL图象, 并用红外电视系统观察在光激发下的有源层中位错、缺陷引起的暗点暗线的变化过程^[9]。由于有源层混有少量的Al, 所以PL光谱与衬底GaAs的光谱稍有区别, 可以通过滤波分别观察。实验看到有源区的暗点暗线在光激发下在(111)晶面沿 $\langle 110 \rangle$ 方向发展, 即在(001)的外延晶面上可以看出暗点在与表面成 $50-60^{\circ}$ 角的平面内, 在(001)表面上看到沿 $\langle 100 \rangle$ 方向移动。退化过程的最后,

发展为整个面变暗, PL强度大幅度下降。在这基础上结合了SEM的观察, J·Matsui等人提出了DH激光器的退化过程中缺陷引起的暗点的运动过程^[9]。他们认为主要引起发光猝灭的螺旋位错在退化过程中由 $\langle 1\bar{1}0 \rangle / (\bar{1}\bar{1}1)$ 和 $\langle \bar{1}10 \rangle / (\bar{1}\bar{1}1)$ 两系列平面组成,并在晶体中沿 $\langle 100 \rangle$ 方向滑移。如图9所示,这种滑移扩展是造成器件退化的主要原因。所以为了制备长寿命的器件,应首先减少衬底中的位错密度,同时在晶体加工,外延工艺及制备器件的工艺中尽量避免引起位错及缺陷的应力。

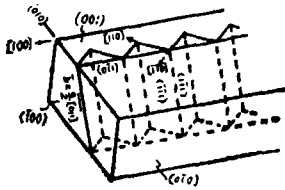


图9 退化过程中位错滑移运动示意图

用激光 PL方法还可以研究在不同条件下退化前后 DH 激光器件的 PL 图形,从而可以了解诸如温度、氧化物条型器件的氧化物厚度,质子轰击条型的轰击深度等对退化的影响^[10, 11, 12, 13]。实验发现随温度升高,退化过程加速,伴随载流子复合引起缺陷运动的增强。对氧化物条型器件,用 7530 Å 的 Kr⁺激光透过 GaAlAs 层研究 GaAs 有源层的性质。表明由于氧化物层的存在产生了晶格的应力,使晶格发生形变,退化过程中缺陷向形变区集中而加快了退化过程。随着氧化物厚度的增加,格点的形变也增加,退化也加快。缺陷在氧化物层应力下的积累导致了非辐射跃迁的增加。可见减薄氧化物的厚度及改变氧化物层的形状,从而减少应力,就可以改进器件的寿命。图10给出当器件的氧化物厚度从约 3000 Å 减到 800 Å 而且边缘倒角以后,器件在退化过程中阈值电流的上升速度减慢了一倍。美国 Bell 公司也研究了质子轰击条型 GaAs 激光器的退化,他们采用 GaAs—GaAlAs DH 脉冲激光器作激发光源,用单光子计数技术记录及比较了器件的电致发光 (EL) 及 PL 的响应和衰减过程。认识到质子轰击不应深入到有源区,以免引入更多的缺陷。晶体外延生长中由于晶格失配引起的缺陷则是器件退化的主要原因。

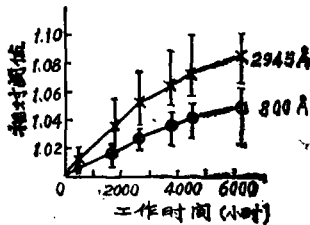
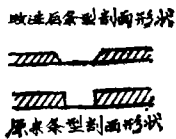


图10 氧化物条型器件的退化

通过退化过程的研究,认识到 DH GaAs 激光器件在退化过程中缺陷向着位于有源区的 PN 结运动,从而导致了有源区缺陷的积累而加快了退化过程。为此有人提出并研制了一种 RJH (遥异质结) 半导体 GaAs 激光器^[14],使参与复合发光的 GaAs 有源层与器件的 PN 结分开。实验发现,缺陷积累在 PN 结上,而有源区的缺陷数量(即 PL 中出现的暗点暗线)并无显著的增加,这种器件可望较好地改善器件的寿命。由于退化机理的研究及改进了各工艺的质量,现在 DH GaAs 激光器的室温连续工作寿命已超过 10⁶ 小时。

四、 用激光荧光法选择器件制备的最佳工艺条件

由于 PL 可以直接反映器件各层的性能,所以用它检验不同工艺条件的器件质量比较方便。Bell 的 W.T. Tsang 用 PL 方法探索了分子束外生长 GaAs—GaAlAs 晶体的最佳外延衬底的温度^[15]。他们采用了一套计算机控制的可以自动换衬底片的超高真空密封系统,使所有的外

延晶体除了外延衬底温度不同以外其他条件完全相同。衬底温度从450℃升到650℃，每隔30℃作一个外延晶片，然后又从650℃降回到450℃。用这批外延晶体用同样条件比较了各层的PL性能。主要研究了GaAlAs限制层及GaAs有源层的PL。用Ar⁺激光首先观察了GaAs的复盖顶层，然后蚀刻掉此层，用4880Å Ar⁺激光研究GaAlAs层的PL，用7525Å的Ar⁺激光研究GaAs (~0.2μ)层的PL。用4880Å激发GaAlAs限制层的过程中，限制层产生的PL峰值光谱为~6800Å这部分光也激发了GaAs有源层而产生~9000Å的GaAs的PL。图11为顶层及限制层的PL光谱。测量了各不同衬底温度下生长的外延晶片的PL强度与生长温度的关系，图12为限制层和有源层的PL强度曲线，这两曲线有很好的对应关系。同时用这些晶片以同样条件制备了DH激光器，测量了它们的阈值电流密度J_{th}。图13为激光器的J_{th}与衬底温度T的关系。可见，两

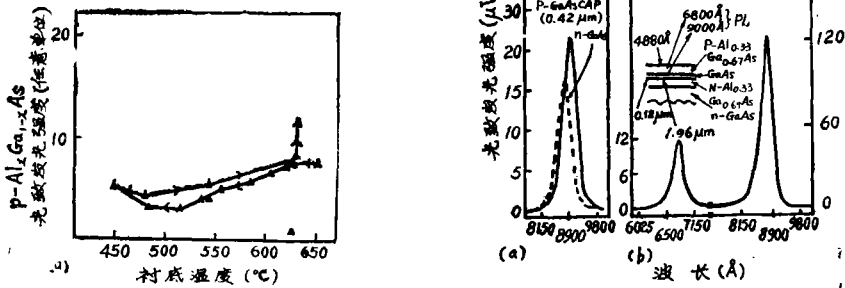


图11 顶层及限制层的PL光谱

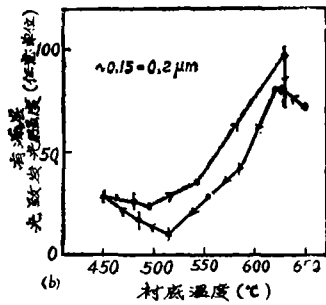


图12 p-Al_xGa_{1-x}As (x~0.3) 限制层和GaAs有源层PL强度 I 与 T 的关系，

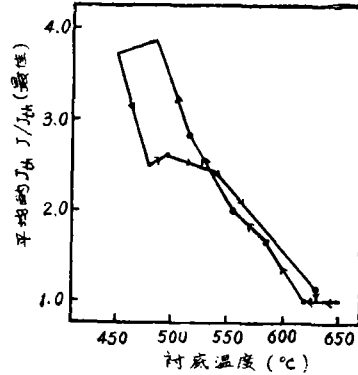


图13 J_{th}与T的关系

层的PL强度都随T的升高而增大，而J_{th}则随T的升高而减少。在620℃~650℃。PL有较大的强度，J_{th}有较小的数值。这样选用620℃~650℃的温度应是最佳的衬底外延温度。采用这个温度他们已研制出非常优质的外延晶体，从PL的结果也可以看到，不但有源层，而且限制层的PL对J_{th}都有影响，这说明在DH激光器，宽带隙的GaAlAs层的非辐射复合也会引起J_{th}的增加，所以在制备外延晶片时也必须注意GaAlAs限制层的质量。

为了减少外延晶体中各薄层由衬底引入的位错，除了要求选用低位错GaAs单晶外，还常常在外延时先生长一层同导电类型的GaAs缓冲层。实验发现当此层厚度小于10μ时，用激光激发的有源层的PL强度随其厚度增加而增加，到10μ以后趋于饱和，而相应晶片的DH激光器的

J_{th} 随PL强度的增加而下降^[16]。由此可以确定10 μ 左右的缓冲层厚度是适宜的。使用激光激发有源区的PL由于使用方便,也常用于决定其它器件制备的参数。

综上所述,利用激光及其特点,可以使用不同波段研究不同薄层的半导体晶体和器件,特别是DH激光器中可以透过别的层研究极薄的GaAs有源层。用高空间分辨率光谱可研究整个表面的发光性能,了解材料中的位错、缺陷在发光复合过程中的影响,研究能带、能级的构造和分布以及有关复合的过程。利用PL的光谱峰值及谱线半宽,可以测量杂质的浓度,从PL的强度变化可以了解杂质、缺陷的分布以及它们在退化过程中的变化情况,从而为制备长寿命器件提供基础。测定晶体的PL还可以用于选择材料及器件的制备参数,从而改进器件的性能。

参 考 文 献

- [1] 国外发光与电光 1—2 129 (1979)
- [2] Solid State Commun. 2 253 (1964)
- [3] J.A.P. 49 2922 (1978)
- [4] Phys.Rev. 133A 866 (1964)
- [5] A.P.L. 36 (8) 664 (1980)
- [6] J.A.P. 51 (4) 2212 (1980)
- [7] J.A.P. 50 (8) 5453 (1979)
- [8] J.J.A.P. 13 1321 (1974)
- [9] J.J.A.P. 14 1556 (1975)
- [10] J.A.P. 49 (6) 3127 (1978)
- [11] J.A.P. 50 (12) 7914 (1979)
- [12] A.P.L. 34 647 (1979)
- [13] J.A.P. 50 (8) 5135 (1979)
- [14] IEEE J.Quantum Electron., QE—15 (8) 776 (1979)
- [15] A.P.L. 36 (2) 118 (1980)
- [16] A.P.L. 36 (6) 395 (1980)