GaAs 衬底上生长的 $GaInP_2$ 外延单晶薄膜的杂质污染研究

乐小云
(北京大学重离子物理研究所, 北京 100871)
梁家昌*
(中国民航学院基础科学部, 天津 300300)

摘要 各种外延技术已被用来在 GaAs 衬底上生长 $Ga_xIn_{1-x}P$ 外延单晶薄膜($GaInP_2$/GaAs). 很多文献认为, 在 $GaInP_2$/GaAs 生长过程中会被 C 杂质污染. 我们用高灵敏的 CAMECA IMS 4F 型二次离子质谱仪直接测量的结果表明, 污染 $GaInP_2$/GaAs 的微量杂质是 Si, 而不是 C. 由 $GaInP_2$/GaAs 在1.17eV 附近的光致发光峰的峰值随激发强度的变化形状表明了它应属于施主-受主对复合发光. 进一步分析表明, 施主为处在 Ga 格位上的 Si 杂质(Si_{Ga}), 受主为 Ga 空位(V_{Ga}).

关键词 $GaInP_2$/GaAs 外延薄膜, Si 污染杂质, Si_{Ga}-V_{Ga}施主-受主对复合发光

1 引 言

Ⅲ-Ⅴ族半导体三元合金 $Ga_xIn_{1-x}P$($0< x< 1$) 是制作光电器件的极好材料, 特别是当 $x \approx 0.5$时, $Ga_xIn_{1-x}P$ 外延薄膜能与衬底 GaAs 的格子匹配而具有一系列优异的光电性质. 在生长这类外延单晶薄膜的过程中常常会因各种原因而被有关杂质所污染. 这类污染杂质会对外延单晶薄膜的光电性质带来很大的影响, 所以研究外延薄膜中污染杂质的来源、种类及其对外延薄膜光电性质的影响具有重要意义. 由于这类污染杂质含量极微, 它给直接测量带来困难, 所以常从所观察到的现象以及所用的材料和制备方法来猜测可能带来的污染杂质, 不少文献认为, 用 MOCVD 及 MOVPE 等方法生长的 $GaInP_2$/GaAs 外延薄膜会被微量杂质 C 所污染[1~3].

采用高灵敏度的 CAMECA IMS 4F 型的二次离子质谱仪直接测量了用 MOCVD 法生长的 $GaInP_2$/GaAs 样品被污染的各种微量杂质. 测量结果表明, 该样品被微量的 Si 杂质所污染, 而不是通常所认为的被 C 杂质所污染. 由此, 并根据其他有关实验, 我们提出 $GaInP_2$/GaAs 外延膜在1.17eV 附近的近红外光致发光峰为一 Si 杂质原子处在 Ga 格位上的施主(Si_{Ga})与 Ga 空位受主(V_{Ga})所组成的 Si_{Ga}-V_{Ga}施主-受主对复合发光.

2 实 验

实验中所用的约2 μm 厚的 $Ga_{0.52}In_{0.48}P$ 外延薄膜是在衬底为半绝缘的 GaAs(100)面上偏向〈110〉面3~5°方向上用 MOCVD 方法、Ⅴ/Ⅲ比为30、衬底温度为700℃时生长的. 我们用自制的三晶体 X-射线衍射仪分析样品[4], 证实该外延薄膜为单晶外延膜, 其

* 通信联系人
1998年5月30日收到

有序程度达90%，即 Ga 原子处在 Ga 格位平面上，In 原子处在 In 格位平面上的几率为90%[5].

我们用 CAMECA IMS 4F 型的二次离子质谱仪先后测量了对 $GaInP_2/GaAs$ 样品表面未作清洁处理时所污染的杂质及对该样品表面作了抛光清洁处理并用常规方法把衬底 GaAs 腐蚀掉之后所污染的杂质. 该二次离子质谱仪的一次离子为 Cs^+ 源，束流为5nA，能量为14.5keV. 二次离子为负离子，其能量为4.5keV. 它对 GaAs 中的$^{12}C^-$ 的灵敏度为1.2×10^{15}原子数/cm^3，对 GaAs 中的$^{28}Si^-$、$^{29}Si^-$及$^{30}Si^-$的灵敏度分别为7.0×10^{14}、5.0×10^{14}及2.2×10^{14}原子数/cm^3；对 InP 与 GaP 中的$^{28}Si^-$的灵敏度分别为1.2×10^{15}与2.0×10^{14}原子数/cm^3.

$GaInP_2/GaAs$ 样品的变激发强度的近红外光致发光谱测量是在77K 温度下利用632.8nmHe-Ne 激光做激发光源完成的. 用中性减光板改变激发光强度，用 MDP-2型光栅单色仪进行分光，再用液氮冷却的 E-817L 型 Ge 探测器和 EG&G 锁相放大器接收. 调制频率为800Hz，最后用记录仪记录. 激发强度的变化范围为10^{-2}～10^2W/cm^2.

3 结果与讨论

Goetz[1]、Yu[2]及 Calleja[3]等都认为，用 MOCVD 及 MOVPE 方法生长的 $GaInP_2/GaAs$ 外延膜中，由于生长过程中都要用到Ⅲ族源三甲基镓(Trimethyl gallium)，而猜测该外延膜会含有残留的 C，因而在研究 $GaInP_2/GaAs$ 样品的光发射特性时，认为存在着与 C 有关的光致发射谱，文献[6]的作者也认为在 $GaInP_2/GaAs$ 外延膜中存在着与污染杂质 C 有关的发光带. 实际上，微量杂质 C 污染只在 AlGaAs 与 GaAs 中，特别是当衬底温度较低、生长率较快而且 V/Ⅲ比比较低时，才是严重问题. 在 InP 中，这种 C 杂质污染已明显减少了. 这可从 Al- C、Ga- C 成键强、In- C 成键弱来判断. 所以，从杂质 C 原子成键的观点出发，可以断定杂质 C 对 $GaInP_2$外延膜的污染能力远比对 AlGaAs 及 GaAs 的来得低. 我们用高灵敏度的 CAMECA IMS 4F 型二次离子质谱仪对 $GaInP_2/GaAs$ 外延膜污染杂质的直接测量结果证实了上述的论断. 二次离子质谱图表明，未对 $GaInP_2/GaAs$ 样品表面进行清洁处理时，$GaInP_2/GaAs$ 样品表面被 C、O 及 Si 所污染. 对 $GaInP_2/GaAs$ 样品表面经过抛光清洁处理并用常规方法把衬底 GaAs 腐蚀掉之后，这时 $GaInP_2$外延膜已不再被 C 与 O 所污染，但仍被微量 Si 所污染. 所以我们认为用 MOCVD 及 MOVPE 等方法生长 $GaInP_2/GaAs$ 外延膜的微量污染杂质是 Si 而不是 C. 为此我们再来分析 $GaInP_2/GaAs$ 样品中有关杂质 Si 的发光带.

图1 表示 $GaInP_2/GaAs$ 样品在测量温度为77K 时在不同激发强度下的近红外光致发光强度与波长的关系. 对于 $GaInP_2/GaAs$ 样品，无论它的表面抛光清洁与否及衬底 GaAs 腐蚀掉与否，在 He-Ne 激光激发下，均给出与图1所示的极相似的近红外光致发光谱. 可见图1中的这些发光峰是与污染杂质 C、O 无关的. 图1表明，随着激发强度增大，B、C 发光峰消失而只出现发光主峰 A. 下面讨论发光主峰 A. 图2表示 $GaInP_2/GaAs$ 样品在77K 时的近红外光致发光谱中主发光峰 A 的峰能随激发光强度的变化. Zachs[7]已从理论上证明，施主-受主对复合发光峰能随激发光强度的变化应呈如图2所示的斜 S-型形状[8]. 所以该发光峰应属施主-受主对复合发光. Visser 等[9]把用 MOCVD 方法生长的

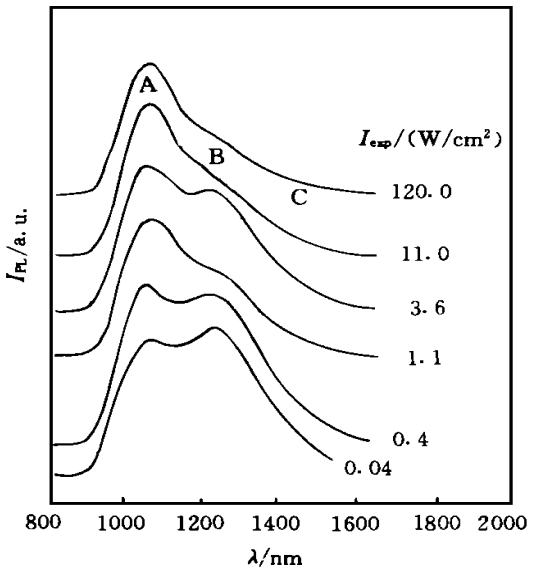

图1　$GaInP_2$/GaAs 样品在77K 时的近红外光致发光谱

Fig. 1　77K NIPL spectra of $GaInP_2$/GaAs sample.

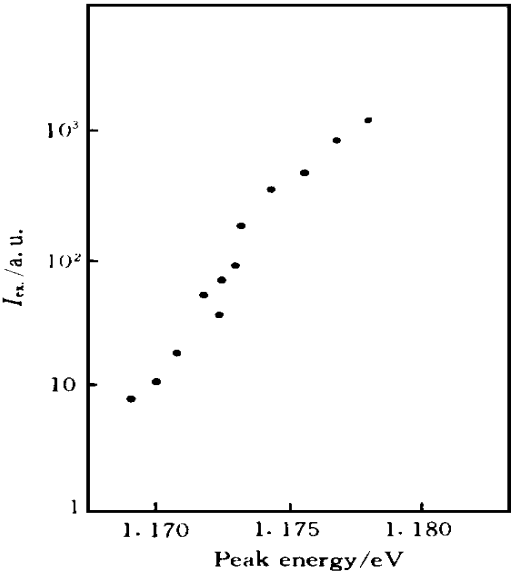

图2　A 峰峰能随激发光强度的变化

Fig. 2　The variation of excitation intensity versus energy of peak A.

Si 掺杂的 $Ga_xIn_{1-x}P$ 外延膜中的1.3eV 附近的发光峰归结为 Si_{Ga}–V_{Ga}的施主–受主对复合发光. 在 GaAs 等材料中也观察到在1.15eV 附近存在着 Si_{Ga}–V_{Ga}的施主–受主对复合跃迁[10]. 所以我们推断 $GaInP_2$/GaAs 中在1.17eV 附近的发光峰 A 为 Si_{Ga}–V_{Ga}的施主–受主对复合发光, 这也与我们的二次离子质谱测量结果相一致.

参 考 文 献

[1] Goetz K H, Bimber D, Jugensen H *et al*, J. Appl. Phys., 1983, **54**: 4543.
[2] Yu P W, Peng C K, Morkoo H. J. Appl. Phys., 1989, **65**: 2427.
[3] Calleja E, Fontaine C, Munoz E *et al*, Semicond. Sci. Technol., 1991, **6**: 1006.
[4] Sutton M, Liang Jiachang, Gu Tianju *et al*, *Jiliang Xuebao*, 1992, **13**: 59(in Chinese).
[5] Liang J, Gu T, Sutton M. J. Mater. Sci. Lett., 1993, **12**: 234.
[6] Liang J, Zhao L, Gao Y. J. Mater. Sci. Lett., 1993, **12**: 355.
[7] Zachs E, Halperin A. Phys. Rev., 1972, B**6**: 3072.
[8] Liang J, Li P, Gao Y *et al*, J. Mater. Sci., 1997, **32**: 4377.
[9] Visser E P, Tang X, Wieleman R W *et al*, J. Appl. Phys., 1991, **69**: 3266.
[10] Williams E W. Phys. Rev., 1968, **168**: 922.

STUDIES ON CONTAMINANTS IN $GaInP_2$ EPILAYERS GROWN ON GaAs

Le Xiaoyun
(*The Institute of Heavy Ion Physics, Peking University, Beijing* 100871)
Liang Jiachang
(*Department of Basic Sciences, Civil Aviation Institute of China, Tianjin* 300300)

Abstract

Various epitaxial techniques have been utilized for growing $Ga_xIn_{1-x}P$ epilayers on GaAs substrates ($GaInP_2$/GaAs). Impurities in the epitaxial $GaInP_2$/GaAs seriously effect on its optical and electrical properties. Therefore, it is important to demonstrate what kinds of impurities are common contaminants in epitaxial $GaInP_2$/GaAs. A lot of literatures considered C as a contaminant during growing $GaInP_2$/GaAs epilayers. Our measurements with CAMECA IMS 4F secondary ion mass spectrometer indicated that there exists contaminant Si instead of C in $GaInP_2$/GaAs samples. The shape for the variation of excitation intensity versus peak energy of the photoluminescence (PL) emission nearby 1.17eV in $GaInP_2$/GaAs samples illustrated that 1.17eV PL emission could be considered as a donor-acceptor pair (DAP) transition, and furthermore, as a DAP transition of Si_{Ga}–V_{Ga}, where Si_{Ga} is a silicon donor on a gallium sublattice site and V_{Ga} is a gallium vacancy acceptor.

Key words $GaInP_2$/GaAs epilayers, Si-contaminant, a donor-acceptor pair transition

Received 30 May 1998