

稀土(Er)与氧(O)共掺 GaAs(Er, O) 的红外吸收谱研究*

雷红兵 周必忠

(厦门大学物理系, 福建, 厦门, 361005)

陈张海 唐文国

(中国科学院红外物理国家实验室, 上海, 200083)

TN30 4,23

0434.33

A **摘要** 用傅里叶变换红外吸收谱和透射谱(FTIR), 在 77K 和 300K 温度下测量研究用双离子注入法配合优化热退火处理制成的 GaAs Er, O 发光材料的光吸收特性及杂质缺陷行为, 观测到该材料中存在 3 种吸收峰并作了指认, 分析了这些吸收峰与材料的离子注入及退火的关系, 给出杂质和缺陷对材料 GaAs(Er, O) 高效发光的可能影响.

关键词 GaAs(Er, O), 双离子注入, 红外吸收光谱, 红外透射光谱.

②

引言

钟化敏

近年来, 稀土元素 Er 等掺杂的半导体发光材料在信息光电子学和红外科技领域的应用引起科技界的广泛兴趣和重视^[1,2]. 目前, 该材料存在一个较突出的问题是发光效率较低, 影响实用. 研究表明^[3], 杂质 O 和 Er 共掺的方法可改善材料 GaAs(Er, O) 的发光性能, 使材料的发光强度显著提高, 但对该材料的高效发光机理, 及杂质 O 等的缺陷行为和对发光的影响仍不清楚, 值得深入研究.

本文报道在低温(77K)和室温(300K)用傅里叶变换红外吸收谱和透射谱(FTIR)测量并研究用 Er 单离子注入的 GaAs(Er) 及 Er⁺ 和 O⁺ 双离子注入 GaAs(Er, O) 的红外吸收特性和杂质缺陷行为, 取得一些有意义结果, 并对结果作了分析讨论.

1 研究方法

选用优质 GaAs 单晶作为离子注入的原材料. GaAs 单晶表面取向为(100), 经精细抛光、清洁处理后, 在室温(300K)进行离子注入. Er⁺ 离子注入条件为: Er⁺ 束能 300keV, 剂量 $5 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$; O⁺ 离子注入条件为: O⁺ 束能 70keV, 剂量 $3 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$. 注入后, 样品均经优化退火处理. 退火分单退火和双退火两种程序进行. 单退火用高温快速热处理(750°C, 3min); 双退火分两次进行, 先进行低温长时间热处理(600°C, 2h), 再进行高温快速热处理. 低温光致发光谱(PL)测量表明: 经双退火处理的 GaAs(Er, O) 有较好的发光特性, 详细情况将另文报道.

* 中国科学院红外物理国家实验室部分资助项目, 编号为 9301
本文 1995 年 7 月 18 日收到, 修改稿 1995 年 11 月 2 日收到

用 Bruker IFS-113V 型傅里叶变换红外光谱仪测量了上述样品的红外吸收特性, 分析了杂质 O 等缺陷损伤行为. 该谱仪带有计算机处理系统, 能自动记录实测 FTIR 谱图.

2 结果与讨论

2.1 FTIR 谱及谱峰的指认

测量以下 3 种典型样品的红外吸收谱和透射谱: (1) Er⁺ 和 O⁺ 双注入, 单退火处理的 GaAs(Er,O); (2) Er⁺ 单注入双退火处理的 GaAs(Er); (3) Er⁺ 和 O⁺ 双注入双退火处理的 GaAs(Er,O). 它们的 FTIR 谱测量结果如图 1~3. 图 1 中曲线(a)和(b)分别表示双注入 Er⁺ 和 O⁺ 单退火处理的 GaAs(Er,O), 在 77K 和 300K 测得的红外透射谱. 由该谱图可见, 对于相同样品, 当温度改变时其光吸收特性发生明显变化: 在 300K 时, 谱图只出现 2850cm⁻¹ 和 2920cm⁻¹ 2 个吸收峰; 在 77K 时, 吸收谱出现 3 个峰, 除了上 2 个峰外, 还出现了较强的 3230cm⁻¹ 吸收峰. 这个峰仅在 77K 时存在, 在近室温时消失. 为了分析该峰的实质和根源, 还测量了其它样品(如非掺杂 GaAs 和 Si)的 FTIR 谱, 发现在 77K 时 3230cm⁻¹

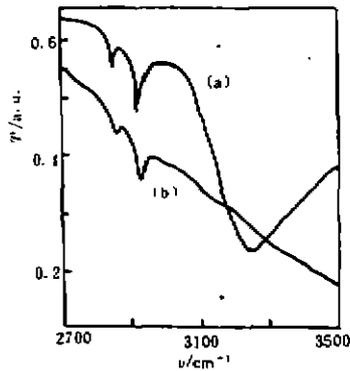


图 1 GaAs(Er)在(a)77K 和(b)300K 红外透射谱

Fig. 1 IR transmission spectra of GaAs(Er,O) at 77K (a) and 300K (b)

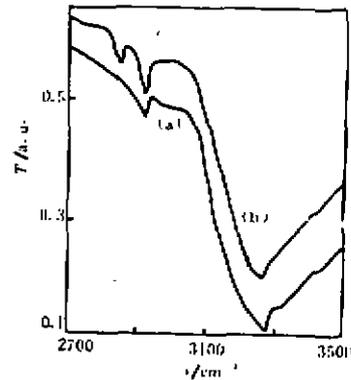


图 2 (a)GaAs(Er)和 GaAs(Er,O)的 77K 红外透射谱

Fig. 2 FTIR transmission spectra of GaAs(Er) (a) and GaAs(Er,O) (b) at 77K

峰同样出现, 可能表明该 3230cm⁻¹ 峰与材料及掺杂情况无明显关系. 图 2(a)和(b)表示单注入 Er⁺ 双退火处理的 GaAs(Er,O) 和双注入 Er⁺ 和 O⁺ 双退火处理的 GaAs(Er,O), 在 77K 下测得的 FTIR 谱. 由图 2 中曲线(a)和(b)的比较可以看出, 这 2 种样品都出现 3230cm⁻¹ 和 2900cm⁻¹ 峰, 但 GaAs(Er,O) 还出现 2850cm⁻¹. 对这 2 种材料的差异的分析有助于对 2850cm⁻¹ 峰实质的了解. 考虑到这 2 种样品的原材料相同, Er 注入和退火方法及条件一样, 它们的主要差异是前者为单注入 Er⁺, 后者为双注入 Er⁺ 和 O⁺, 含较高的 O⁺ 浓度, 因此该 2850cm⁻¹ 峰可认为是与 O⁺ 有关的吸收峰.

根据最新报道^[4], 用 Rutherford 背散射谱(RBS)法对 RE(Er)注入 GaAs 晶体结构分析结果表明: 在完整 GaAs 单晶用离子注入掺杂 Er⁺ 和 O⁺ 过程中, 由于高浓度($\geq 10^{18}$ cm⁻³) Er 和 O 离子掺入 GaAs 晶体, 将在晶格中产生大量缺陷, 注入层的晶格损伤十分严重, 会发

生晶态改变,几乎变成定形,并且注入的 O 和 Er 还可能与其他晶格缺陷形成络合物.通常 O 在 GaAs 晶格中多以填隙状态出现,替位氧所占比例很少,而且它们多以络合物的形式出现.因此,可认为 2850cm^{-1} 峰是 GaAs(Er,O) 中与氧络合物有关的吸收峰.此外,样品相同,仅退火方式不同引起 FTIR 谱峰的变化, 2920cm^{-1} 峰随之变化,因此可以认为 2920cm^{-1} 是与离子注入晶格损伤有关的损伤峰.

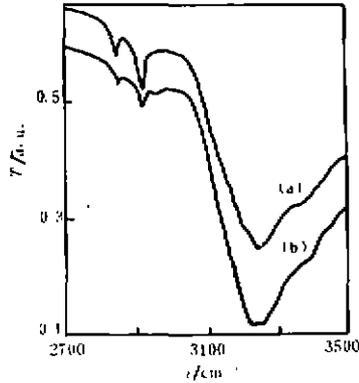


图 3 (a)经一次退火和(b)经二次退火处理 GaAs(Er,O)的 77K FTIR 谱

Fig. 3 FTIR spectra of GaAs(Er,O) with single annealing (a) and two-time annealing (b) at 77K

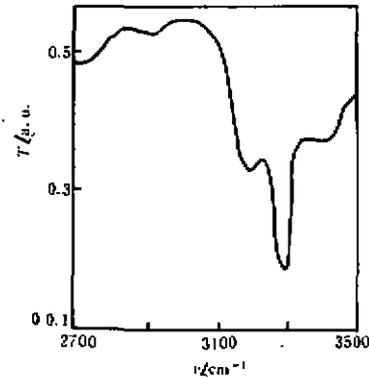


图 4 Si 单晶 77K FTIR 谱

Fig. 4 FTIR spectra of Si single crystal at 77K

2.2 热处理过程吸收谱的变化

本工作的重要进展是采用双退火新技术处理 Er^+O^+ 双注入 GaAs(Er,O),取得较好效果,从 FTIR 谱可看出双退火对损伤恢复的重要作用.图 3 为 GaAs(Er,O)双注入双退火与双注入单退火 2 种样品的红外透射谱图,可以看出,虽然这 2 种样品的吸收谱都出现了 3 个吸收峰(2850cm^{-1} , 2920cm^{-1} , 3230cm^{-1}),但其强度明显不同,对于经双退火处理的样品,除 3230cm^{-1} 峰无明显变化外, 2850cm^{-1} 和 2920cm^{-1} 峰都明显变弱,这可以归因于退火方法和条件不同,样品晶格完整性的恢复程度各异.

为了确认 3230cm^{-1} 吸收峰的实质,我们测量了非掺杂 Si 单晶的红外透射谱,结果如图 4 所示.发现在相同的波数处,也出现这一强吸收峰,其结构非常相似,也是在 77K 出现,当温度升高到 300K 时,该谱峰同样消失.因此我们确认 3230cm^{-1} 是样品受液氮冷却过程中,在样品表面吸附水汽所产生的吸收峰.

2.3 杂质缺陷对材料的高效发光的影响

在单注入 Er^+ 的 GaAs(Er) 晶体中,由于稀土 Er^{3+} 离子半径比 GaAs 晶格中 Ga^{3+} 离子大,且它们的电负性差也较大,因此,注入 GaAs 晶格占据 Ga^{3+} 位,成为有效发光中心的 Er^{3+} ,只占注入 GaAs 晶格中的 Er^+ 离子总量很小部分,并且由于注入损伤和杂质沾污,单注入 Er^+ 的 GaAs(Er) 的 $1.54\mu\text{m}$ 发光峰强度较弱.对于双注入 Er^+ 和 O^+ 的情况,因为 O^+ 离子注入 GaAs 晶体中,最常出现的价态为 O^{2-} ,其离子半径小,而 Er^{3+} 离子半径大,故它们的共掺入可能使晶格畸变发生补偿作用,使总的畸变小.由于氧离子 O^{2-} 与 Er^{3+} 之间存在

较大的库仑吸引作用,使替代 Ga^{3+} 的有效 Er^{3+} 发光中心数量大大增加,并且可能形成一种新的 Er-O 复合体发光中心. 其总效果是使 GaAs 材料的发光强度大大增强. 根据 Er^- 和 O^+ 双注入优化退火处理的 GaAs(Er,O) 的 PL 谱测量结果发现: 离子注入 GaAs(Er,O) 晶体经优化退火,特别是双退火后,注入层将发生相变重结晶,晶格完整性有良好的恢复,氧的络合物在热退火过程将发生分解,其中部分孤立 O^{2-} 与 Er^{3+} 离子由于电负性差大,可能结合形成 Er-O 复合体发光中心,因此经双退火的 GaAs(Er,O) 的 2850cm^{-1} 和 2920cm^{-1} 峰变弱. 它们强度的变化,正反映了 GaAs(Er,O) 经双退火处理后,晶体内部结构与完整性的变化.

3 结语

我们首次测量了单注入 Er^+ 的 GaAs(Er) 和双注入 Er^+ 和 O^+ 的 GaAs(Er,O) 的红外吸收谱 FTIR, 发现 3 个吸收峰, 并对谱峰进行了指认. 指认 2850cm^{-1} 峰是氧络合物的特征吸收峰, 它随 O 注入和热处理条件而改变; 2920cm^{-1} 吸收峰为与离子注入损伤有关的晶体损伤峰; 3230cm^{-1} 峰为水汽的吸收峰. 如果细致测量注入样品的红外吸收谱, 并对其吸收峰的变化进行深入分析, 将会得到有关材料中杂质(缺陷)行为的一些有用信息, 并可作为材料的离子注入及热处理过程中晶格损伤恢复的一种分析检测手段.

参考文献

- 1 Ennen H, *et al. Appl. Phys. Lett.*, 1983, **43**(10):943
- 2 Uwai K, *et al. Appl. Phys. Lett.*, 1987, **50**(15):977
- 3 Favenne P N, *et al. Jap. J. Appl. Phys.*, 1990, **29**(4):L524
- 4 Klein P B, *et al. Appl. Phys. Lett.*, 1990, **58**(5):502
- 5 北京市辐射中心. **离子注入原理与技术**, 北京: 北京出版社, 1982

STUDY OF RARE EARTH (Er) AND OXYGEN (O) CO-DOPED GaAs (Er,O) BY INFRARED ABSORPTION SPECTRA *

Lei Honbing Zhou Bizhong

(Department of physics, Xiamen University, Xiamen, Fujiang 361005, China)

Chen Zhanghai Tang Wenguo

(National Laboratory for Infrared Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract The rare earth (Er) and oxygen (O) co-doped GaAs (Er,O) was prepared by double-ion implantation associated with optimized thermal annealing, and their absorption properties and behavior of impurities and defects were measured and studied by Fourier transform infrared absorption spectra (FTIR) at 77~300K. Some useful results and information were obtained. Three absorption peaks were observed and identified for the first time. The relationship between these absorption peaks and implantation and annealing was discussed. The influence of impurities and defects on the efficient luminescence of GaAs (Er,O) was analyzed.

Key words GaAs (Er, O), double-ion implantation, FTIR, IR absorption spectra, IR transmission spectra

*The project supported partly by the National Laboratory for Infrared Physics, Chinese Academy of Sciences