

PICTS 方法研究 SI-GaAs 中深能级缺陷性质*

龚大卫 陆昉 孙恒慧

(复旦大学物理系, 上海 200433)

1990年12月14日收到。1991年2月10日修改定稿

本文用 PICTS 方法配合退火实验对各种 LEC SI-GaAs 材料的缺陷进行了测量, 对照文献已有的各种结果, 分析和讨论了一些缺陷的成因和可能结构。认为其中的 W_1 可能是与 As_{Ga} 有关的 EL3 缺陷, W_2 为热应力产生的缺陷。 P_1 与 V_{Ga} 有关。在原生富砷样品的 PICTS 谱中存在负峰 N , 实验发现它的存在与样品表面状况无关。若考虑该缺陷同时与两种载流子作用, 理论计算与实验符合较好。在有些样品中用 PICTS 方法观察到 EL2 峰, 对于原生样品, 发现经快速退火后 EL2 的体内浓度减小。

PACC: 7155, 6170, 6170Y

一、引言

半绝缘 GaAs (SI-GaAs) 作为一种衬底材料被广泛应用于各种 GaAs 器件及超晶格材料, 而其中深能级杂质缺陷对材料的载流子寿命, 发光效率和半绝缘补偿有很大影响, 因此其性质的研究一直受到重视。半绝缘 GaAs 的高阻特性使常用的深能级瞬态谱 (DLTS) 不能适用。近年来, 人们开始用光感生电流瞬态谱 (PICTS) 来研究 SI-GaAs 中的深能级缺陷^[1,2]。

PICTS 虽然不像 DLTS 那样能区分电子和空穴陷阱, 对缺陷浓度也只能作相对比较而测不出浓度的绝对值, 但由于它对 SI-GaAs 具有很高的灵敏度, 并能得到深能级缺陷的表观电离能和俘获截面等信息, 因此与其它研究半绝缘材料中缺陷的方法相比较, 还是较有用的。它可以检测在工艺过程前后样品中深能级缺陷的变化, 并结合其它方法对这些缺陷进行分析、判断。

LEC SI-GaAs 是在高温高压下生长的, 因此材料内部除存在各种本征缺陷和杂质外, 还存在着由热应力或范性形变引起的各种缺陷和位错。所有这些杂质、缺陷和位错在高温下相互作用, 使得最终得到的 SI-GaAs 材料中缺陷性质非常复杂。目前, 除对 EL2 缺陷有较多研究外, 其它缺陷的性质与可能形成的原因均有待研究。

快速退火是一种用于激活离子注入杂质的方便、高效的方法。但文献报道快速退火在 800°C 时会在分子束外延生长的 GaAs 材料中引入应力和缺陷 EL2^[3], 因此有必要研究快速退火对体材料 GaAs 的影响。

* 国家自然科学基金资助项目。

本文用 PICTS 方法对不同来源, 不同生长工艺条件的 LEC SI-GaAs 材料中深能级缺陷进行了比较, 结合快速退火和炉退火等热过程造成的材料内缺陷变化, 并对比文献已发表的结果, 给出了其中一些缺陷可能的成因和结构。

二、实验方法

样品均为 LEC 法生长的未掺杂 SI-GaAs, 由上海冶金所和北京有色金属研究院提供, 室温电阻率大于 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 。其中 A 为未经整锭退火的原生富砷样品, B 为拉晶后在单晶炉内整锭快速冷却的样品, C 为经 950°C , As 气氛下整锭退火 10 分钟的样品, D 亦为未经整锭退火的样品。

对样品 A 和 D, 取其整块晶片的中央部分划成 $8\text{mm} \times 4\text{mm}$ 的若干小长条, 其中一块不经退火, 其余做不同退火条件的试验以便比较。

在进行 PICTS 测量前, 先用有机溶剂清洗样品, 然后在 H_2SO_4 (浓): H_2O_2 : $\text{H}_2\text{O} = 5:1:1$ 的溶液中腐蚀 30 秒。用真空镀膜机在样品的同一抛光面上镀蒸 Au-Ge-Ni 合金的条形电极, 电极间距为 5mm。在氮气保护下经 450°C , 3—5 分钟合金化做成欧姆接触, 用银浆粘结引出金丝。

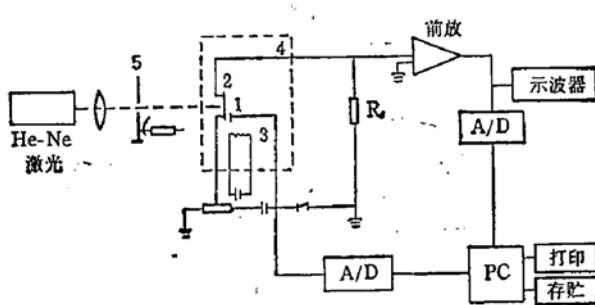


图 1 PICTS 实验装置图

1.热电偶 2.样品 3.加热电源 4.样品台 5.斩波器

硅托上, 平行安放于两发光面之间, 并在氮气气氛中进行。温升速率为 $250^\circ\text{C}/\text{s}$ 。GaAs 中砷逸出温度在 650°C 左右。当退火温度超过 650°C 后, 样品表面发花, 需磨去表面 $100\mu\text{m}$ 以上并重新抛光制作电极。

三、实验结果

为观察样品表面状况对 PICTS 的影响, 将未经机械抛光的样品同常规抛光过的样品作比较, 两者经过同样的腐蚀清洗和电极制作过程。结果发现两者谱的形状、峰值位置均一样, 只是未经抛光过的样品信号稍小, 分析这是与表面复合有关, 而从 PICTS 得到的主要信息两者相同, 表示它们是反映体内缺陷, 与样品表面缺陷和损伤关系不大。

图 2 为原生富砷样品 A 及其经 $800^\circ\text{C}, 6\text{s}$ 快速退火后的 PICTS 谱。本文通过对各种不同生长条件 LEC SI-GaAs 材料 PICTS 谱比较, 发现快速退火后的样品谱图 2(b)为

PICTS 实验装置如图一。从取样电阻 R_s 上得到的瞬态信号经前置放大器 (EG&G PAR115 型) 放大后, 通过 A/D 转换直接输入计算机处理。光斩波频率为 2 赫兹。实验时样品升温速率小于 $50\text{K}/\text{小时}$ 。

快速退火装置由 24 个 1000 瓦碘钨灯分上下两排平行排列组成。形成的辐射面使在 $8 \times 8\text{cm}^2$ 的恒温区域中温度不均匀度 $\Delta T/T \leq 1\%$ 。退火时样品置于

常见的 PICTS 谱, 它与整锭退火的 LEC SI-GaAs 的 PICTS 谱相似。图中的 W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 和 P_1 均为 SI-GaAs 中常见缺陷。这些缺陷的表观电离能 E_a 与俘获截面 σ_a 参数如表 1:

表 1 样品 A 中各缺陷的能级参数

	W_1	W_2	W_3	W_4	P_1	P_2	N
E_a (eV)	0.24	0.28	0.61	0.68	0.54	0.58	0.52
σ_a (cm ²)	10^{-13}	10^{-14}	10^{-12}	10^{-14}	10^{-13}	10^{-14}	10^{-13}

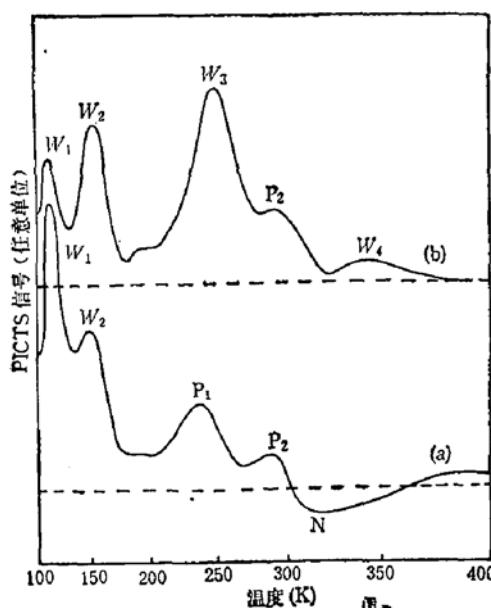


图 2 (a)退火前样品 A 的 PICTS 谱
(b)800°C, 6s 快速退火后样品 A 的 PICTS 谱

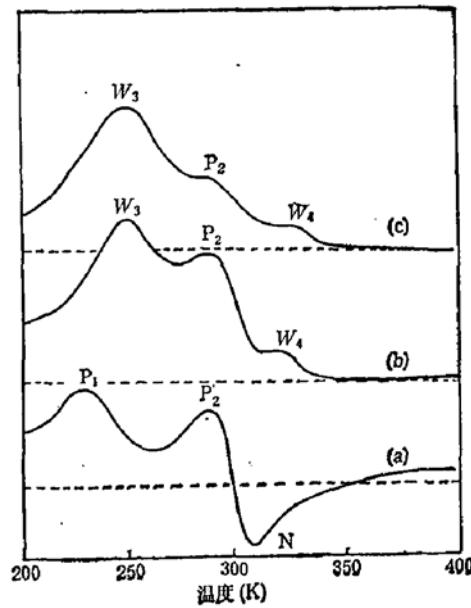


图 3 (a) 样品 A 经 400°C, 3 小时炉退火
(b) 样品 A 经 500°C, 3 小时炉退火
(c) 样品 A 经 500°C, 6 秒快速退火

由图 2 可见, 体材料的单晶片快速退火后情况与 MBE 生长的 GaAs 薄膜不相同, 退火后并未引入 EL2 缺陷。对原生富砷样品 A 来说, 主要变化是: 在退火前存在 P_1 峰, 并在 P_2 高温侧有一负峰 N , 退火后 P_1 与负峰 N 均消失, 代之生成 W_3 。

为了估计 P_1 与负峰的退火消失温度, 样品分别作了 400°C、3 小时, 500°C、3 小时的炉退火和 500°C、6s 的快速退火后样品 A 的 PICTS 谱, 如图 3(a)、(b)、(c), 发现 400°C 退火后仍维持原生材料的缺陷状况, 而 500°C 炉退火与快速退火均使 P_1 峰和负峰消失。由于样品在制备欧姆电极时经过 450°C, 3—5 分钟的合金过程, 因此估计 P_1 与负峰的退火消失温度在 450—500°C 左右。

对于在单晶炉内快速冷却的样品 B, 其 PICTS 谱中有一很强的 W_4 峰, 如图 4(b)。图 4(a)是样品 A 经 500°C 炉退火后的谱。由于这个很强的 W_4 峰是样品 B 所特有, 其它样品中没有观察到, 因此它是与样品经过的快速冷却过程有关。

样品 C 和 D 中都有 EL2 缺陷峰, 如图 5(a)和(c), 其中未整锭退火的 D 样品中 EL2

缺陷峰很强,而整锭退火的C中EL₂要明显弱一些。为了观察退火对EL₂的影响,对D样品作了950℃,60秒的快速退火,实验发现退火后EL₂信号减弱,如图5(b),再将快速退火后的样品经600℃炉退火3小时,EL₂峰强度并未象有些文献结果那样增加^[4]。

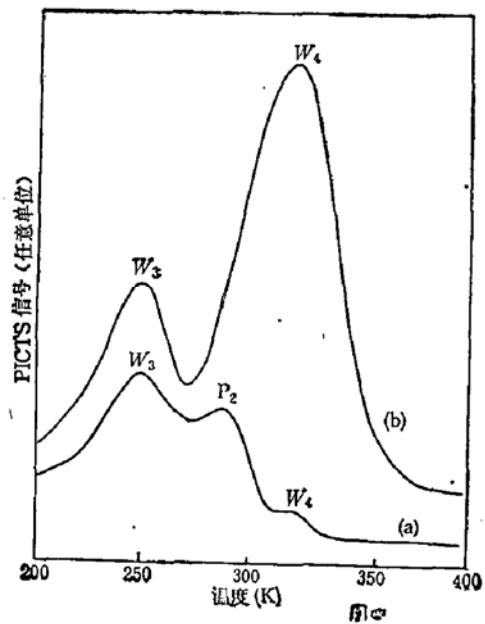


图4 (a)样品A经500℃,3小时炉退火
(b)快速冷却样品B

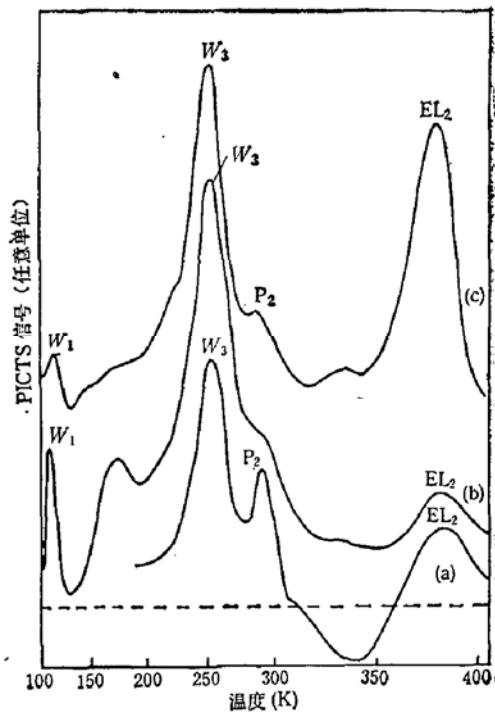


图5 (a)整锭退火950℃,10min的样品C
(b)样品D经950℃,60s快速退火
(c)样品D未经退火

四、实验结果分析

(1) 缺陷 P₁

在各块测试样品中,P₁仅在原生样品A中存在,但经过500℃的快速退火或炉退火后即消失而产生W₃。由P₁的不稳定容易退火消失和它与样品A的富砷条件有关等特点,估计它是一个与材料As/Ga比有关的缺陷。

Dobrilla^[5]用PICTS方法研究了未掺Si-GaAs中缺陷与化学计量比的关系,发现在As/Ga≥1时有一个电离能为0.52eV的缺陷存在,当改变材料的化学计量比使As/Ga<1时,此缺陷消失。他们认为此缺陷是与V_{Ga}有关的。已发现V_{Ga}结构是不稳定的,在GaAs中与空穴有关的缺陷退火消失温度约在450℃^[6],因此P₁缺陷有可能是与V_{Ga}有关的缺陷。从已发表的GaAs缺陷的能级表^[6,7]及与P₁能级位置相近的各种缺陷^[2,3,8,9]来分析,P₁为其它缺陷的可能性较小。另外,由P₁消失后产生缺陷W₃的物理过程(见下一段)来判断,P₁是与V_{Ga}有关的缺陷也是较合理的。

(2) W₃缺陷

W₃缺陷除了在未经退火的样品A中没有测到外,在其它样品中均存在,且强度很

大,即使快速退火到 950°C也不能使 W₃ 减弱,说明此缺陷有很好的热稳定性。Tin^[1]用PICTS 方法发现在各种 LEC SI-GaAs 中,在导带下 0.58eV 附近存在一组起源于本征缺陷的能级,并命名为 EL3。进一步研究表明^[10],EL3 是与材料中的 As_{Ga} 有关的。而 As_{Ga} 是一种热稳定性相当好的缺陷,其稳定温度大于 900°C^[6]。由这几点因此本文设想 W₃ 可能是与 As_{Ga} 有关的 EL3 缺陷。富砷样品 A 退火后 P₁ 消失生成 W₃,可以看成是 V_{Ga} 与间隙砷 As_i 复合的结果。这些间隙砷可以是来自位错附近砷偏析造成的砷团,也可以是微区砷沉淀。退火时,砷团或砷沉淀分解放出 As_i,而 As_i 是很容易被激活迁移的。

(3) W₄ 缺陷

图 4(b)中快速冷却过程使 W₄ 明显增大的事实,说明 W₄ 是与热应力有关的缺陷。Wosinski^[11]通过对 GaAs 在 400°C 下加压引入塑性形变,观察到一个其称之为 ED1 的缺陷。此缺陷的表观电离能为 0.68eV,对电子的俘获截面为 10⁻¹¹cm²,且缺陷浓度随形变增大而增大。Wosinski 认为 ED1 是与位错有关的缺陷。我们测得的 W₄ 缺陷表观电离能和俘获截面与 ED1 都很接近。实际上,SI-GaAs 在用 LEC 法生长时,总伴随着各种温度梯度产生的热应力,因此在大多数样品中都有 W₄ 存在。图 2(b)中也存在 W₄ 峰,相对来说该缺陷浓度并不太高,这说明快速退火虽然可能在体材料中引入应力,但比起 MBE 生长的外延层来讲,影响要小得多。

(4) 负峰 N

负峰是 PICTS 谱中一个有争议的问题。Blight^[12] 等认为负峰是与样品表面制备有关的,不反映体内缺陷性质。也有人^[13]认为负峰是由于缺陷与导带和价带中两种载流子同时作用,即同时发射和俘获电子、空穴造成的。在我们测量的各种样品中,大多数不存在负峰,只有样品 A 及 C 中存在。对 A 类样品的实验结果支持后一种观点,不论是表面抛光与否,腐蚀条件如何,甚至 400°C 炉退火 3 小时后, A 类样品中的负峰也无变化。而 500°C, 3 小时退火可使负峰消失。这说明 A 样品中的负峰是一个材料体内的缺陷结构。若考虑缺陷同时与两种载流子作用的模型,则瞬态电流为^[13]:

$$\delta i(t) = CN_T(e_n - e_p) \left[\left(1 + \frac{\sigma_p v_p}{\sigma_n v_n} \right)^{-1} - \left(1 + \frac{e_n}{e_p} \right)^{-1} \right] e^{-t/\tau}. \quad (1)$$

上式中, e_n 、 e_p 是电子和空穴的发射率, σ_n 、 σ_p 和 v_n 、 v_p 分别是电子或空穴的俘获截面和热运动速度, $\tau^{-1} = (e_n + e_p)$ 。

$$(1) \text{ 式产生负峰的条件为: } e_n > e_p \text{ 及 } \frac{\sigma_p v_p}{\sigma_n v_n} > \frac{e_n}{e_p}, \quad (2)$$

若仅计人一种载流子作用时,则(1)式简化为:

$$\delta i(t) = CN_T e_n e^{-e_n t}. \quad (3)$$

用(1)式对负峰 N 附近的谱,包括 N 峰和 P₂ 峰进行了理论拟合。拟合时,考虑 P₂ 为正峰,故认为 P₂ 仅起简单的陷阱作用,它对瞬态电流贡献只需计及一种载流子作用,而 N 峰对瞬态电流贡献则需计及同两种载流子作用。假定 N 峰能级靠近导带,则 P₂ 缺陷的 E_{ap} 、 σ_{ap} 和 N 的 E_{an} 、 σ_{an} 都可由实验求得,见表 1。N 峰的 E_{ap} 和 σ_{ap} 则由峰值温度处对应的禁带宽度、俘获截面激活能结合出现负峰时的条件(2)来定,并在一个合理范围内调

节。若采用 $E_{sp} \sim 1.0\text{eV}$, 和 $\sigma_p \sim 10^{-10}\text{cm}^2$, 拟合结果如图 6, 理论与实验有较好符合。因此负峰 N 对应于非陷阱类缺陷。其成因目前尚不清楚。

(5) EL2

用 PICTS 测量 SI-GaAs 时, EL2 信号不是经常能测到的, LEC SI-GaAs 的常见 PICTS 谱如图 2(b)中, 不存在 EL2 峰。Blight 曾在少数样品中观察到 EL2 缺陷峰^[12]。本文也只在样品 C 和 D 中观察到 EL2 缺陷峰。实验测得 EL2 表观电离能为 0.82eV , 俘获截面为 $5 \times 10^{-14}\text{cm}^2$ 。以此电离能参数和俘获截面代入发射率公式进行理论拟合, 得到的理论 PICTS 曲线与实验曲线之间符合很好。

未经退火的 D 样品中 EL2 缺陷峰是很强的, 整锭退火的样品 C 中 EL2 浓度较弱。样品 D 单片快速退火后, 其中 EL2 浓度也减弱。由于我们进行单片退火后, 样品表面重新磨去 $100\mu\text{m}$ 以上并抛光腐蚀过, 因此 EL2 浓度在退火后减弱是反映体内 EL2 浓度的减弱。这与有些研究者认为单片退火后只会使表面层 EL2 浓度降低, 体内 EL2 不变的说法不一致^[4]。对样品 A 及其各种条件 ($500^\circ\text{C}, 650^\circ\text{C}, 800^\circ\text{C}, 900^\circ\text{C}$ 快速退火和 500°C 炉退火) 处理后的 PICTS 测量, 均测不到明显的 EL2 缺陷峰。这些问题将结合其它方法作进一步研究。

上海冶金所和北京有色院的同志为本工作提供了样品, 复旦大学物理系邬建根、彭承同志对实验给予了大力帮助和支持, 在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Z. Q. Fang, L. Shan, T. E. Schlesinger and A. G. Miles, *Solid State Electronics*, 32 405(1989).
- [2] C. C. Tin, C. K. Tab and F. L. Weichman, *J. Appl. Phys.*, 62 2329(1987).
- [3] Akio Kitagawa, Akira Usami, Takao Wada, Yutaka Tokuda and Hiryuki Kano, *J. Appl. Phys.*, 65 606 (1989).
- [4] Shigefusa Chichibu, Norio Ohkubo and Satoru Matsumoto *J. Appl. Phys.*, 64 3987(1988).
- [5] P. Dobrilla, *J. Appl. Phys.*, 64 6767(1988).
- [6] J. C. Bourgoin, H. J. Von Bardeleben and D. Stievenard, *J. Appl. Phys.*, 64 R. 65(1988).
- [7] D. C. Look *Semiconductors and Semimetals* 19 118(1983).
- [8] Y. J. Chan and M. S. Lin, *J. Appl. Phys.*, 60 2184(1986).
- [9] Akio Kitagawa, Akira Usami, Takao Wada and Yutaka Tokuda *J. Appl. Phys.*, 63 414(1988).
- [10] G. M. Martin and S. Makram-ebeid, *Physica* 116B 371(1983).
- [11] Tadeusz Wosinski *J. Appl. Phys.*, 65 1566(1989).
- [12] S. R. Blight and H. Thomas, *J. Appl. Phys.*, 65 215(1989).
- [13] Ch. Hurtes, M. Boulou, A. Mitonneau and D. Bois, *Appl. Phys. Letter.*, 32(12), 821(1978).

Investigation of Deep-Level Defects in LEC SI-GaAs by PICTS

Gong Dawei, Lu Fang and Sun Henghui

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai, 200433)

Abstract

Deep-level defects in some undoped LEC SI-GaAs materials have been investigated by photo-induced current transient spectroscopy (PICTS). The thermal behavior of these defects is reported and some of possible structures are suggested. In particular, W_3 ($E_a = 0.61\text{eV}$) might be associated with As_{Ga} , P_1 ($E_a = 0.54\text{eV}$), with V_{Ga} and W_4 ($E_a = 0.68\text{eV}$) may be created by thermal stress. The negative-peak observed in sample A is discussed, and it may be due to the emission from certain deep level to both bands. In some materials, EL2 is observed, and its concentration in bulk can be reduced by rapid thermal annealing.

PACC: 7155, 6170, 6170Y