

# n-InP 中深能级的研究

胡冰华 周炳林

(中国科学院上海冶金研究所)

1986年8月23日收到

本文主要利用夹有薄氧化层、势垒高度约为0.65eV的Au/InP肖特基势垒来研究未掺VPE n-InP、未掺及轻掺Fe InP体材料中的深能级。共测到七个电子陷阱和两个空穴陷阱，对其中两个电子陷阱进行了详细的研究。我们在掺Fe晶体中测到一个电子发射激活能为0.69eV的电子陷阱，考虑到其中包含有0.050eV的俘获势垒，则能级值应为0.64eV，这与用Hall方法在掺Fe半绝缘材料中发现的0.65eV能级较一致，所以我们认为该能级与铁有关。另外在所有的材料中都存在0.62eV的电子陷阱，估计该能级与本征缺陷有关。

## 一、引言

InP是制备光电器件和微波器件较为理想的材料，所以系统地研究InP中深能级杂质的行为及成因对于改善材料性能、控制其对器件的影响是十分重要的。但迄今为止，这方面的工作报道得不多，且已有的结果相当分散，其主要原因是难以制备性能良好的Au/InP肖特基结，而制备p-n结需经高温扩散，这可能会使一些杂质缺陷发生变化。目前多数仍采用肖特基结进行研究，所得到的唯一较一致的结果是在各类样品中基本上都能测到0.62eV电子陷阱。1980年O.Wada<sup>[1]</sup>提出该能级与本征缺陷有关，但1981年G.Bremond<sup>[2]</sup>及P.R.Tapster<sup>[3]</sup>等研究了掺Fe材料后，对此提出了不同看法，他们认为该能级可能与铁有关。

本工作主要在成功地制备夹有薄氧化层、势垒高度约为0.65eV的Au/InP肖特基结的基础上<sup>[4]</sup>，通过研究VPE n-InP、未掺及轻掺Fe单晶，并与扩Zn制成的p<sup>+</sup>-n结进行对比，以对首次在掺Fe晶体中测到的0.69eV的电子陷阱以及普遍存在的0.62eV的电子陷阱的起源作出一些推断。

## 二、实验方法

本实验主要采用四种材料：(1)未掺VPE n-InP，载流子浓度 $n = 1.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ，(2)未掺直拉体单晶， $n = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ，(3)轻掺Sn直拉体单晶， $n = 5 \times 10^{13} - 2.3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ，(4)轻掺Fe直拉体单晶， $n = 5.4 \times 10^{13} - 3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 。将化学机械抛光后的样品烧In制备欧姆接触，经清洁处理后反复进行几次阳极氧化、稀盐酸剥层，直到表面平整光亮，最后阳极氧化生长70—100Å的薄层氧化膜。蒸金前在220℃温度下、高纯氢气中退火20—90分钟，然后马上蒸金，由此得到的肖特基结平均势垒高度约为0.65eV，

为了进行对比同时制备了 p<sup>+</sup>-n 结。Zn 扩散是在 525℃高温下。真空度为  $3 \times 10^{-5}$  托的封闭石英管中进行,采用 ZnAs<sub>2</sub> + Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> 粉末源,时间 20 分,一般结深为 2 μm。

实验所用的测量仪器是一般商用 DLTS 仪,检测限  $\Delta C/C \geq 10^{-3}$ ,  $t_2/t_1 = 10$ 。这些样品的势垒高度虽已提高,但在 300 K 以上的高温下,仍不能承受较高的反偏压,所以我们采用 0.5V 的反向偏置电压,率窗为  $1.0 \times 10^2$ — $1.6 \times 10^4$ s<sup>-1</sup>。

### 三、实验结果

对所有的样品进行了 DLTS 测量。计算陷阱的电子发射激活能及电子俘获截面的关系如下所示:

$$1/\tau_n = g_n \sigma_\infty \langle V_n \rangle N_c \exp(-\Delta E_{nn}/KT), \quad (1)$$

其中电子发射激活能:

$$\Delta E_{nn} = \Delta E_T + \Delta E_B. \quad (2)$$

$\Delta E_T$  是能级位置,  $\Delta E_B$  是俘获势垒,后者可以通过直接测量俘获截面与温度关系后由(3)式求出:

$$\sigma = \sigma_\infty \exp(-\Delta E_B/KT). \quad (3)$$

我们在 77—350 K 温度范围内,共测到七个电子陷阱、两个空穴陷阱,详细结果见表 1。

表 1 各个陷阱的电子发射激活能与俘获截面

样品类型	能级标号	$\Delta E_{nn}$ (eV)	$\sigma_{nn}$ (cm <sup>2</sup> )	$\Delta E_{ps}$ (eV)	$\sigma_{ps}$ (cm <sup>2</sup> )
轻掺 Fe 晶体	ME <sub>1</sub>	0.69			
各类 n 型材料	ME <sub>2</sub>	0.62 ± 0.02	$2.84 \times 10^{-13}$		
未掺外延 轻掺 Fe 晶体	ME <sub>3</sub>	0.5	$7.09 \times 10^{-14}$		
未掺晶体 轻掺 Fe 晶体	ME <sub>4</sub>	0.43 ± 0.02	$7.21 \times 10^{-14}$		
未掺、掺 Sn 轻掺 Fe 晶体	ME <sub>5</sub>	0.35 ± 0.02	$5.66 \times 10^{-14}$		
轻掺 Fe 晶体	ME <sub>6</sub>	0.17	$9.22 \times 10^{-16}$		
未掺晶体	ME <sub>7</sub>	0.13	$4.32 \times 10^{-16}$		
未掺晶体	MH <sub>1</sub>			0.12	$2.53 \times 10^{-16}$
未掺晶体	MH <sub>2</sub>			0.19	$1.94 \times 10^{-16}$

### 四、讨 论

#### 1. ME<sub>1</sub> 的起源

我们第一次发现在所有三种不同编号的轻掺 Fe 样品中都存在导带下 0.69 eV 的电子

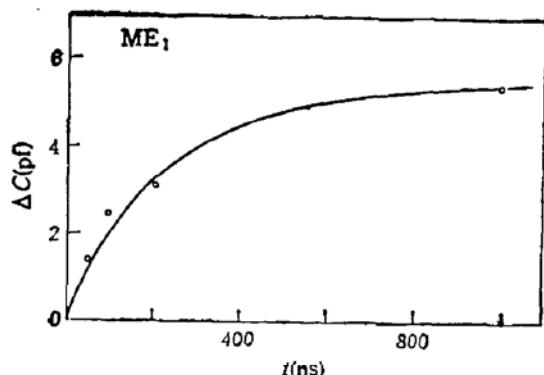


图 1 瞬态电容  $\Delta C$  与注入脉冲宽度  $t_p$  关系的理论与实验拟合曲线。 $\sigma_s = 4.9 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ ,  $T = 292 \text{ K}$

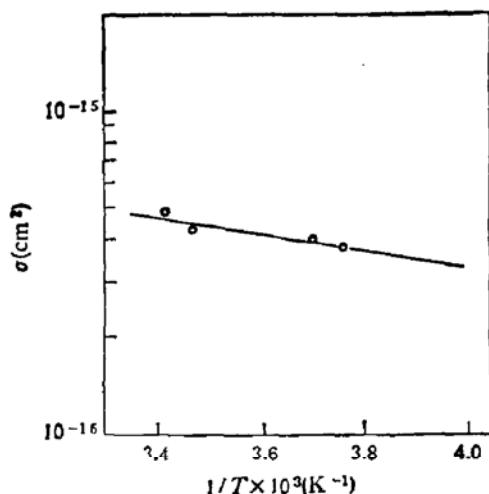


图 2 ME<sub>1</sub> 的电子俘获截面的温度关系。 $\sigma_e = 3.38 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ ,  $\Delta E_B = 0.05 \text{ eV}$

陷阱 (ME<sub>1</sub>)。对这些样品做 SIMS 分析表明,材料内确实含有 Fe, 但与掺 Fe 半绝缘晶体相比 Fe 含量低一些, 同时发现样品中也含有 Si。由于 ME<sub>1</sub> 的相对浓度较高, 几乎可以与  $N_D$  相比拟 ( $N_T/N_D$  的平均值约为 0.16)。此时用一般的 DLTS 方法测量电子发射激活能和表观俘获截面有一定的偏差。鉴于该能级在注入脉冲宽度  $t_p = 200 \text{ ns}$  时, 处于非饱和注入状态, 且仅注入 50%, 可使  $N_T/N_D < 0.08$ 。所以我们在这特定的条件下进行测量, 得到 ME<sub>1</sub> 的电子发射激活能为  $E_c = 0.69 \text{ eV}$ 。但由于改变  $t_p$  使 ME<sub>1</sub> 的峰值位置略有移动, 故很难测准表观俘获截面。为了进一步研究该能级的特征, 我们直接测量了电子俘获截面的温度关系。由于该能级存在较为明显的非指数俘获瞬态, 无法用一般的电子俘获速率公式:  $C_s = \sigma_s \langle V_s \rangle n$  来求  $\sigma_s$ 。为此我们采用以下计算公式<sup>[3]</sup>:

$$\Delta C = C \{ 1 - [1 + N_T/N_D (1 - e^{-\sigma_s \langle V_s \rangle N_D t_p})]^{-\frac{1}{2}} \} \quad (5)$$

其中  $C$  是总电容,  $\langle V_s \rangle$  是电子平均热运动速度,  $t_p$  是注入脉冲宽度。在某一固定温度测量一组  $t_p-\Delta C$  值, 然后通过适当调整  $N_T/N_D$  及  $\sigma_s$  值, 按(5)式拟合实验数据, 最终可以找到某一  $\sigma_s$  值, 使理论曲线和实验数据最吻合。图 1 给出了瞬态电容值  $\Delta C$  与注入脉冲宽度  $t_p$  关系的测量值和计算机拟合曲线。由图可见当选取  $\sigma_s = 4.9 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$  时, 理论计算曲线与实验数据拟合得很好。改变温度进行测量便可得到  $\sigma_s$  的温度关系。图 2 给出了掺 Fe 晶体中 0.69 eV 能级的电子俘获截面的温度关系。我们发现俘获势垒  $\Delta E_B = 0.050 \text{ eV}$ 。根据(2)式可知该陷阱的能级位置  $\Delta E_T = 0.64 \text{ eV}$ 。我们已经用 Hall 方法在掺 FeN 型半绝缘晶体中测到一个主要的深能级位于导带下 0.65 eV。DLTS 测试结果与 Hall 测试结果较一致, 所以我们认为 ME<sub>1</sub> 是与 Fe 有关的深能级, 并可能就是占据锢位的  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 。

但是 G. Bremond 和 P.R. Tapster 等为什么没有在掺 Fe 晶体中观察到 ME<sub>1</sub>? 我们认为可能是他们的肖特基势垒太低 (<0.50 eV), 无法测量较深的能级。O.Wada 虽然用硝酸氧化法提高了势垒, 但他们没有研究掺 Fe 材料, 所以也没观察到这一能级。

## 2. ME<sub>2</sub> 的起源

我们早在 1983 年就发现各类 N 型 InP 材料中都存在 ME<sub>2</sub>, 这次研究进一步表明在掺 Fe 晶体中也可测到 ME<sub>2</sub>. 只是由于 ME<sub>1</sub> 的浓度较高, 一般检测不出 ME<sub>2</sub>. 但是当注入脉冲宽度 < 100 ns 时, ME<sub>1</sub> 处于非饱和注入状态, 可使它的峰高明显下降, 此时可以看到 ME<sub>2</sub> 确实存在, 如图 3 所示. 图中谱线 (b) 是在小的脉冲宽度及小的反偏压下得到的, 这也提示了 ME<sub>2</sub> 的表面浓度可能较高, 而 ME<sub>1</sub> 则相反. 我们发现 ME<sub>2</sub> 的峰高与峰值位置不太稳定. 开始我们曾怀疑该能级是否与界面态有关, 但在未掺晶体制成的 p<sup>+</sup>-n 结中也能测到该能级. 所以我们仍然支持 O. Wada 的看法, 该能级可能起源于晶体的结构缺陷.

至于 ME<sub>2</sub> 的峰值温度不稳定可能是与附近能级交迭所致. 如图 3 所示, ME<sub>3</sub>、ME<sub>4</sub> 与 ME<sub>2</sub> 共同形成一个宽峰, 如果分辨率不高, 就会测不准这些能级. 其次也可能与界面薄层氧化膜厚度有关. 如果氧化膜太厚也会影响其峰值位置.

## 3. 其它一些能级的起源

我们在掺 Fe、掺 Sn 以及未掺晶体制备的 p<sup>+</sup>-n 结中经常测到 ME<sub>7</sub> (0.35 ± 0.02 eV). 这可能与 G. Bremond 等测到的 IE<sub>3</sub> (0.40 eV) 是同一能级. 他认为该能级来源于 Cr 的沾污, 是占据位的 Cr<sup>2+</sup>/Cr<sup>3+</sup>.

我们在用未掺晶体制备的 p<sup>+</sup>-n 结中除了 ME<sub>2</sub>, 还观察到 ME<sub>7</sub>、MH<sub>1</sub>、MH<sub>2</sub> 三个能

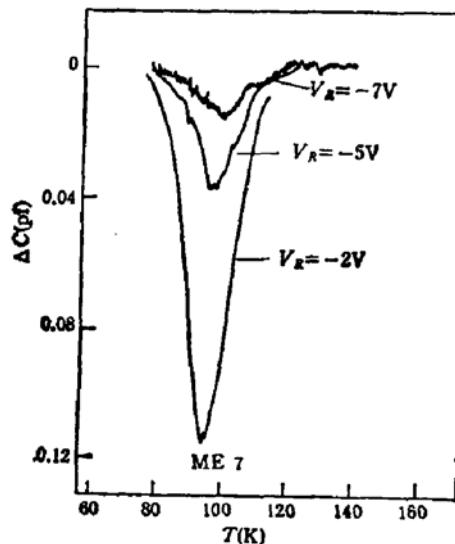


图4 p<sup>+</sup>-n 结样品中 ME<sub>7</sub> 随反向偏压的变化.  $t_i = 300 \mu s$  未掺晶体制备, 采用零偏注入

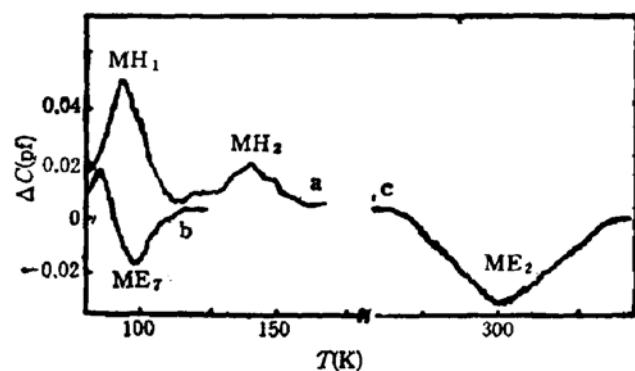


图5 用未掺杂晶体制备的 p<sup>+</sup>-n 结测得的未掺晶体制备的 DLTS 谱  
a:  $V_R = -5V$ ,  $V_P = +7V$   
b, c:  $V_R = -2V$ ,  $V_P = +4V$

级。在  $p^+-n$  结区附近,  $ME_1$  浓度高于  $MH_1$ , 当反偏加大耗尽区进一步扩展到  $n$  区体内时,  $ME_1$  浓度越来越小, 最后  $MH_1$  几乎将  $ME_1$  淹没。如图 4、图 5 所示。由此可见,  $ME_1$  主要存在于结面附近。因为在类似材料的肖特基样品中从未观察到此能级, 所以我们认为  $ME_1$  可能是与扩 Zn 有关的缺陷, 至于  $MH_1$  和  $MH_2$  以前没人报道过。S. R. McAfee<sup>[6]</sup> 等曾报道过用未掺晶体扩 Zn 制备  $p^+-n$  结所测得的 DLTS 谱, 与我们的结果差别很大。考虑到他们的扩散源是  $Zn_3P_2 +$  红磷, 即在富 P 的条件下扩散, 所以他们测到的这些电子陷阱可能是与  $V_{ta}$  或  $P_{ta}$  有关的缺陷。相比之下我们是在缺 P 的条件下扩散, 因此  $MH_1$ 、 $MH_2$  可能与  $V_p$  有关, 但要最后下定论, 还必须做更多的对比实验。

## 五、结 论

我们用 DLTS 方法在四种不同类型的  $n$ -InP 中仔细研究了所测到的九个深能级。我们认为  $ME_1$  (0.69 eV) 电子陷阱是占锢位的  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ ; 普遍存在的  $ME_2$  (0.62 eV) 电子陷阱可能是本征缺陷; 高温扩 Zn 可能会引入与 Zn 有关的  $ME_1$  (0.13 eV) 电子陷阱以及与  $V_p$  有关的一些空穴陷阱。

本工作得到了我所单晶组、气相外延组以及陈正秀、李维旦、孙希皎同志的大力帮助, 特在此一并致谢。

## 参 考 文 献

- [1] O. Wada, A. Majerfeld and A. N. M. M. Choudhury, *J. Appl. Phys.*, 51, 423, (1980).
- [2] G. Bremond, A. Nouailhat, G. Guillot, *Inst. Phys. Conf. Ser. No 63, Chapter 5*, 239(1981).
- [3] P. R. Tapster, M. S. Skolnick, R. G. Hompherys, P. J. Dean, B. Cockayne and W. R. MacEwan, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 14, 5069(1981).
- [4] 胡冰华、周炳林、张洪方, 电子学报, 13, 119(1985).
- [5] B. L. Zhou (周炳林), K. Ploog, E. Gmelin, X. Q. Zheng (郑祥钦) and M. Schulz, *Appl. Phys.*, A28, 223(1982).
- [6] S. R. McAfee, F. Capasso, D. V. Lang, A. Hutchinson and W. A. Bonner, *J. Appl. Phys.*, 52, 6158(1981).

## Deep Impurity Levels in N-InP

Hu Binghua and Zhou Binglin  
(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica)

### Abstract

Based on the high-quality Au/InP Schottky barrier obtained by inserting a thin native oxide, we have investigated deep levels on several undoped N-InP samples (LEC crystals and VPE layers) and iron-doped bulk materials by using DLTS technique. Seven electron traps and two hole traps have been found in these samples. Especially we characterized electron trap  $ME_1$  (0.71 eV) and  $ME_2$  (0.62 eV) in detail. The former is observed for the first time and only exists in iron-doped InP material. Besides, its electron emission energy includes energy barrier of  $\Delta E_B = 0.055$  eV, the actual energy level for  $ME_1$  should be  $\Delta E_T = \Delta E_m - \Delta E_B = 0.66$  eV, which fairly accords with the dominant deep level observed by Hall measurements on iron-doped Si material ( $\Delta E_T = 0.67 \pm 0.015$  eV). Therefore, it is suggested that  $ME_1$  is due to the iron occupying In site with  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  state. On the other hand, the common occurrence of trap  $ME_2$  indicates that it is probably due to a native defect.