

分子束外延生长 Al 掺杂 n 型 $ZnS_{1-x}Te_x$ 的类 DX 中心*

卢励吾 张砚华

(中国科学院半导体研究所 半导体材料科学开放实验室, 北京 100083)

K. K. Mak Z. H. Ma J. Wang I. K. Sou Weikun Ge

(香港科技大学物理系, 九龙, 香港)

摘要: 应用光致发光(PL)、电容-电压(C-V)、深能级瞬态谱(DLTS)和光电导(PC)技术系统研究Al掺杂 $ZnS_{1-x}Te_x$ 中与Al有关的类DX中心。实验结果表明, $ZnS_{1-x}Te_x$ 中存在与III-V族半导体DX中心相类似的性质。获得与Al有关的类DX中心光离化能 E_i (~1.0eV和2.0eV)和发射势垒 E_e (0.21eV和0.39eV),这表明 $ZnS_{1-x}Te_x$ 大晶格弛豫的出现是由类DX中心引起。

关键词: 分子束外延; 宽禁带II-VI族半导体; 类DX中心

PACC: 6170T; 7155; 7280E; 7360

中图分类号: TN 304

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2001)02-0145-06

1 引言

宽禁带II-VI族半导体(ZnS 、 $ZnSe$ 、 $ZnTe$ 和 CdS)和相关的三元合金在光电子和集成光学方面有广泛的应用前景。其中人们对 $ZnS_{1-x}Te_x$ 合金研究相对较少。 $ZnS_{1-x}Te_x$ 室温带隙能量范围从2.26eV($ZnTe$)到3.67eV(ZnS)延伸到几乎整个可见和近紫外光谱,成为制备短波长光电子器件很有希望的材料之一。

近年在含有Te的II-VI族半导体外延和量子阱异质结构的研究表明Te作为等电子中心明显改变材料的光学性质。特别是Te加入使得 ZnS 和 $ZnTe$ 光发射效率大为增强。尽管II-VI族半导体在器件应用中有很大潜力,但是n型和p型掺杂技术还未完全解决。最近报道^[1] $x < 10\%$ 的Al掺杂n型 $ZnS_{1-x}Te_x$,其载流子浓度可达到 $1.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$,使得相关光电器件的制备向前迈进了一步。但是要获得p型 $ZnS_{1-x}Te_x$ 却困难得多。其中原因还不十分清楚。有

关实验表明,它与III-V族半导体DX中心相类似的替位施主深中心形成有关。

实验证明在一些II-VI族半导体中存在着类DX中心^[2-5]。在这些材料里,由于杂质加入或压力的应用,提高了导带极小值(CBM),使类DX中心进入带隙。由于类DX中心的生成,影响II-VI族半导体的掺杂以及相关光电器件的制备。

本工作应用PL、C-V、DLTS和PC技术系统研究分子束外延(MBE)生长Al掺杂 $ZnS_{1-x}Te_x$ (x 值分别为0、1.7%、2.3%和5.7%)中与Al有关的类DX中心的物理行为,为其光电器件制备提供有价值的基础性资料。

2 实验

本实验利用MBE VG V80H系统在SI和n⁺-GaAs衬底上生长 $ZnS_{1-x}Te_x$ 样品。样品生长条件详见有关文献^[6]。

在室温下使用Q开关锁模Nd:YAG激光器对

* 国家自然科学基金和香港科技大学资助项目,合同号分别为69776014和HKUST6125/98p。

卢励吾 男, 1946年出生, 副研究员, 目前从事半导体的杂质与缺陷研究。

2000-02-18 收到, 2000-04-18 定稿

©2001 中国电子学会

未掺杂和 Al 掺杂 $ZnS_{1-x}Te_x$ (x 值分别为 0 和 2.3%) 样品进行 PL 测量。

C-V 和 DLTS 测量是在 $Au/ZnS_{1-x}Te_x$ (x 值分别为 0 和 1.7%) 肖特基二极管上完成。电容测量的信号频率为 1MHz, 微分电压为 30mV。

利用高灵敏度 $10^{-7}(N_D - N_A) < N_T < 10^{-5}(N_D - N_A)$ 深能级瞬态傅立叶谱仪 Bio-Rad DL 8000 系统在 77—350K 范围进行 DLTS 测量。本工作使用的 DLTS 技术是建立在傅立叶分析基础上, 也称为深能级瞬态傅立叶谱(DLTFS)。在 $ZnS_{1-x}Te_x$ 样品表面蒸发面积为 $9 \times 10^{-4} cm^2$ 的金点作成 $Au/ZnS_{1-x}Te_x/n^+ - GaAs$ 肖特基二极管。利用合金铟作为 $n^+ - GaAs$ 衬底的欧姆背接触。在 DLTFS 测量期间, 样品的反向偏压设置在不同数值, 而填充陷阱的周期脉冲电压值为 0V。DLTFS 技术首先是由 Weiss 和 Kassing 提出的^[7]。它在灵敏度和能量分辨率方面明显优于传统的率窗和锁相放大技术。

PC 测量是在 SI-GaAs 衬底上生长 Al 掺杂 $ZnS_{1-x}Te_x$ (x 值分别为 0 和 5.7%) 样品上完成。样品的欧姆接触是利用合金铟在 250°C 3min 氮气氛中退火形成。测量期间, 样品保持在 20K, 由 Keithley 238 高电流源测量单元提供 $10\mu A$ 恒流通过样品的两个欧姆接触, 把已知波长的单色光束照射在样品上, 单色光由 Xe 灯经过 Spex 1681 单色仪提供。在光照期间两个欧姆接触之间的电压由 HP 34401 A 万用表记录。

3 结果和讨论

典型的未掺杂和 Al 掺杂 ZnS 外延层的 PL 谱如图 1(a) 所示。对未掺杂 ZnS, 仅观察到 3.65eV 带边峰。对轻 Al 掺杂样品($n \sim 1 \times 10^{17} cm^{-3}$), 除 3.65 eV PL 峰外, 还有两个较宽的峰(2.75 和 3.0 eV)。对重 Al 掺杂样品($n \sim 5 \times 10^{18} cm^{-3}$), 呈现浓度与温度无关的特性, 表明有非常浅施主能级的形成^[1]。在这个样品里, 3.65eV 带边峰受到压制(强度降低和宽度加宽), 2.75 和 3.0eV 峰得到加强, 这可能与 Al 的辐射和非辐射的深中心有关。PL 结果表明, Al 在 ZnS 中的作用是多重的。一部分 Al 原子形成浅施主, 产生高浓度的自由载流子。部分 Al 原子形成辐射和非辐射深中心, 导致带边峰减弱和加宽以及产生新的 PL 峰(2.75 和 3.0eV)。作为 Al 掺杂浓度函数的 $ZnS_{0.977}Te_{0.023}$ PL 行为如图 1(b) 所示。观察

到随 Al 浓度的增加, 与 Te 有关 PL 峰强度降低, 这可能与 Al 的非辐射深中心形成有关。虽然没有观察到与 Al 有关相应 PL 峰, 但它可能与 Te 等电子中心 PL 峰相重合。

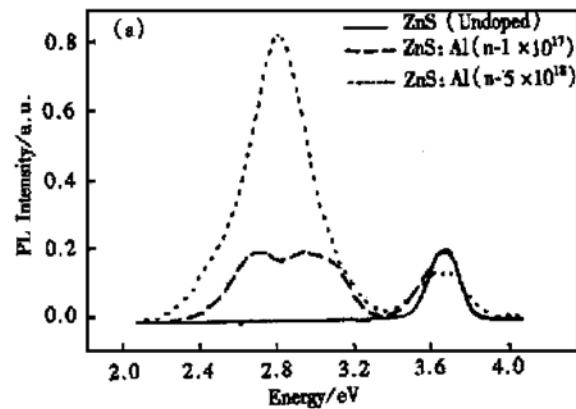


图 1(a) 未掺杂和 Al 掺杂 ZnS 外延层室温下的 PL 谱

FIG. 1(a) PL Spectra of Undoped and Al-Doped ZnS Epilayers at Room Temperature

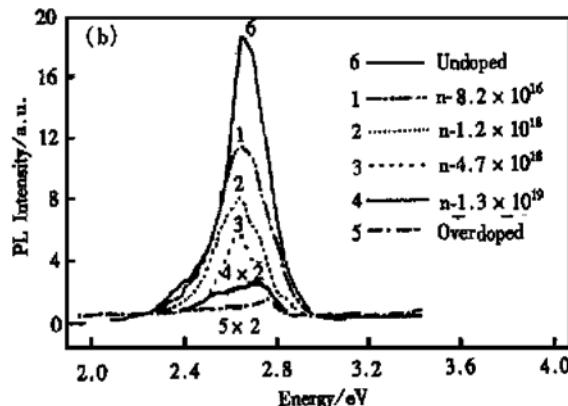


图 1(b) 未掺杂和 Al 掺杂 $ZnS_{0.977}Te_{0.023}$ 外延层室温下的 PL 谱

FIG. 1(b) PL Spectra of Undoped and Al-Doped $ZnS_{0.977}Te_{0.023}$ Epilayers at Room Temperature

n 型 Al 掺杂 ZnS 肖特基二极管典型的 DLTFS 谱如图 2(a) 所示。由图可观察到电子发射峰 E1 和 E2(曲线 1 和 2)。从 Arrhenius Plots 得到的激活能分别为 $E_a = 0.21 eV$ 和 $E_a = 0.39 eV$ 。从 $1/C^2$ 和 V 关系可获得净施主浓度为 $1.93 \times 10^{18} cm^{-3}$, 它位于样品表面下 86—88nm 处(相当于反向偏压 2—4V 的耗尽层深度)。考虑到此事实, 即不掺杂 ZnS 外延层呈现出高阻特性, 而 PL 谱仅观察到 3.65eV 带边峰。可以认为, E1 和 E2 陷阱来自 Al 掺杂。在该样品里 E1 和 E2 浓度与净施主浓度之比仅为 1% 左右。

图 2(b) 为典型的 Al 掺杂 ZnS_{0.983}Te_{0.017} 肖特基二极管的 DLTS 谱。可见到三个深电子陷阱 E1、E2 和 E3。它们能级位置分别为 $E_{c1} = 0.21\text{eV}$ 、 $E_{c2} = 0.39\text{eV}$ 和 $E_{c3} = 0.26\text{eV}$ ($V_R = -1\text{V}$)。从 $C-V$ 特性可获得相当于反向偏压 1~10V 的耗尽层深度, 即样品表面下 125~200nm 的平均净施主浓度为 $4.54 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 。E1、E2 和 E3 浓度之和与净施主浓度之比大约为 1%。这也表明仅有少量 Al 原子形成非辐射

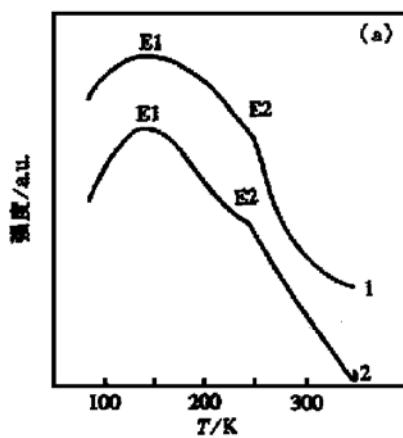


图 2(a) 在 1ms 脉冲宽度和不同反向偏压下 Al 掺杂 ZnS 外延层 DLTS 谱 曲线 1: - 2V; 2: - 4V

FIG. 2 (a) DLTS Spectra for Al-Doped ZnS Epilayer with 1ms Pulse Width and Various Biases Line 1: - 2V and 2: - 4V

图 3(a) 为 20K 下 Al 掺杂 ZnS_{0.943}Te_{0.057} 样品在 400nm 波长光照期间和之后典型的电阻变化曲线。当光照在样品上时, 由于深施主中心受光照离化而跃迁到导带的电子增多, 使样品电阻下降。当光停止照射, 样品电阻有小的正向跳跃且随时间缓慢上升, 这是与 III-V 族半导体 AlGaAs DX 中心相类似的持久光电导(PPC) 效应。即使在室温下, Al 掺杂 ZnS 和 ZnS_{0.943}Te_{0.057} 在 400nm 短激发波长照射期间也能观察到明显的持久光电导(PPC) 效应(见图 3(b))。这表明与 III-V 族半导体 DX 中心相比较 ZnS 和 ZnS_{0.943}Te_{0.057} 中至少存在一个类 DX 中心, 但具有较高的俘获势垒。

在单色光激发的基础上, 样品里深施主态占据的密度变化率为:

深中心。在曲线 3~6 中, 当反向偏压大于 4V 时, E1 消失, E1 信号太弱以至低于 DLTS 系统灵敏度范围。随反向偏压增加, E2 和 E3 陷阱重合, 产生 0.31eV 能级(如曲线 6 所示)。E1 和 E2 陷阱与 Al 掺杂 ZnS 样品里 E1 和 E2(图 2(a))有相似的 DLTS 参数, 这表明它们均是来自 Al 掺杂引起的非辐射深中心。与图 2(a) 相比, Al 掺杂 ZnS_{0.983}Te_{0.017} 样品 E3(图 2(b)) 的出现可能与 Te 有关。

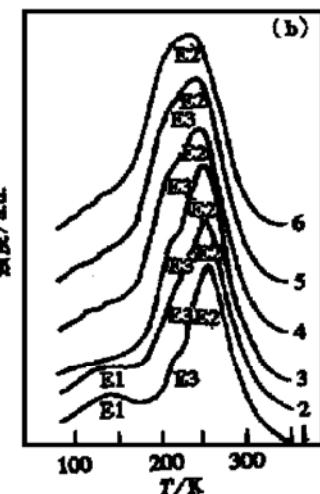


图 2(b) 在 1ms 脉冲宽度和不同反向偏压下 Al 掺杂 ZnS_{0.983}Te_{0.017} 外延层 DLTS 谱 曲线 1: - 1V, 2: - 2V, 3: - 4V, 4: - 6V, 5: - 8V, 6: - 10V

FIG. 2 (b) DLTS Spectra for Al-Doped ZnS_{0.983}Te_{0.017} Epilayer with 1ms Pulse and Various Biases Line 1: - 1V, 2: - 2V, 3: - 4V, 4: - 6V, 5: - 8V, 6: - 10V

$$\frac{dn_T}{dt} = - \sigma_n \phi_{hT} \quad (1)$$

式中 n_T 为深施主占据密度; σ_n 为光激发截面; ϕ 为光子通量密度。把式(1)两边积分可得:

$$n_T = N_T e^{-\sigma_n \phi} = N_T e^{-t/\tau} \quad (2)$$

式中 N_T 为深施主密度。

$$\Delta n = (N_T - n_T) = N_T (1 - e^{-t/\tau}) \quad (3)$$

而电阻 γ 与样品总载流子密度成反比,

$$\gamma \propto \frac{1}{n_d + \Delta n}$$

若掺杂浓度 $n_d \gg N_T$, 且有不止一个深施主中心的话:

$$\gamma \propto \left[1 - \sum_{i=1}^j \frac{N_T^i}{N_d} (1 - e^{-t/\tau_i}) \right] \quad (4)$$

时间常数 τ 可由式(4)的实验激发曲线模拟获得。而离化截面 σ_n 可从激发波长指数函数的时间常数计算得到。因此可以模拟出激发波长从 900 到 400nm 的 Al 掺杂 ZnS_{1-x}Te_x (x 值分别为 0 和 5.7%) 的光激发截面曲线, 如图 4(a) 和(b) 所示。比较这两条曲线, 对 ZnS_{0.943}Te_{0.057} 来说, 可看到一个附加的峰, 其位置在 600nm, 相应的激发能量为 2.07eV, 它与 Te 深施主态有关。

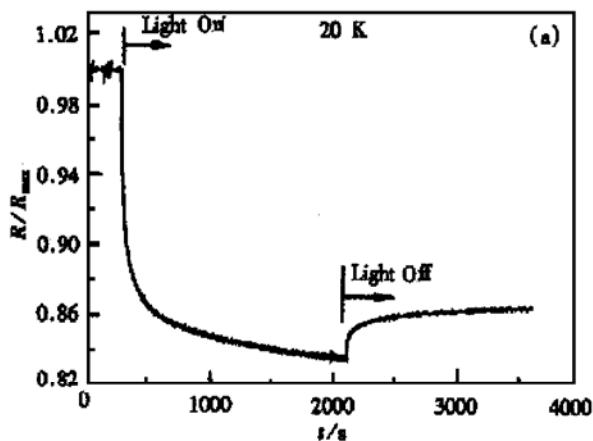


图 3(a) 20K 下 400nm 波长光照期间和之后 ZnS_{0.943}Te_{0.057} 外延层电阻变化

FIG. 3(a) Resistance Change of ZnS_{0.943}Te_{0.057} Epilayer upon Illumination with Wavelength of 400nm at 20K

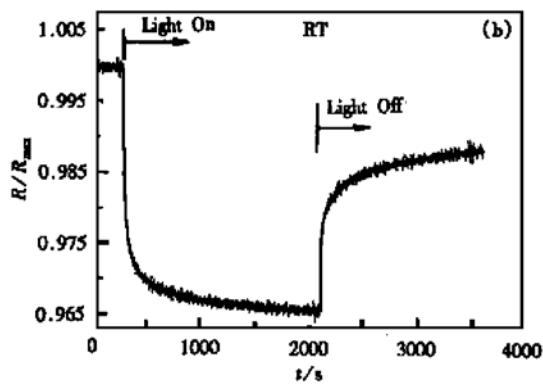


图 3(b) 室温下 400nm 波长光照期间和之后 ZnS_{0.943}Te_{0.057} 外延层电阻变化

FIG. 3(b) Resistance Change of ZnS_{0.943}Te_{0.057} Epilayer upon Illumination with Wavelength of 400nm at Room Temperature

在图 4(a) 中, Al 掺杂 ZnS 光激发截面在 1.5eV 位置有一个峰。按照 Lucovsky's 理想模型^[8], 其阈值能量应该是该峰能量的一半, 即 0.775eV, 这里我们大约估算为 $E_i \sim 1.0\text{eV}$ 。而在短波长区域光激发

截面数值呈现增加, 虽然该峰的数值处于测量范围之外, 但它的开始位置在 600—650nm, 该峰阈值能量 E_i 小于 $\sim 2.0\text{eV}$ 。

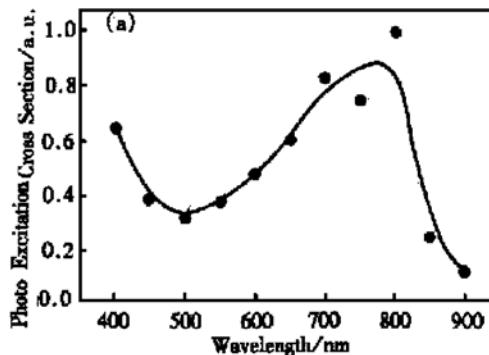


图 4(a) 20K 下 ZnS 样品的激发波长和光激发截面的关系

FIG. 4(a) Photoexcitation Cross Section A-against Wavelength at 20K for ZnS

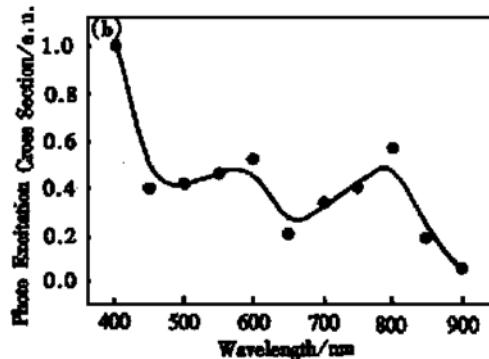


图 4(b) 20K 下 ZnS_{0.943}Te_{0.057} 样品的激发波长和光激发截面的关系

FIG. 4(b) Photoexcitation Cross Section A-against Wavelength at 20K for ZnS_{0.943}Te_{0.057}

为了确定与 Te 有关深施主中心光离化阈值能, Al 掺杂 ZnS 和 ZnS_{0.943}Te_{0.057} 样品在 20K 下由 400 到 1000nm 波长范围单色光激发, 激发波长每半小时减少 50nm。实验结果分别如图 5 和图 6 所示。对 ZnS_{0.943}Te_{0.057} 样品值得注意的是在 700/650nm 边界处有明显的电阻下降, 表明在光照以后与 Te 有关的深施主中心开始离化, 相应离化阈值能约为 1.5eV。这与光离化截面在 600nm 附加峰的位置(2.07eV)基本一致。与 Al 有关的类 DX 中心, 其光离化能 E_i 约为 1.0 和 2.0eV, 与 Te 有关深施主中心, 其光离化能 E_i 约为 1.5eV。

由光离化测量获得的光离化能 E_i (1.0 和

2.0eV为与Al有关类DX中心,1.5eV为与Te有关深施主中心)和由DLTS测量获得的发射势垒E_e(0.21和0.39eV为与Al有关类DX中心,0.26eV

为与Te有关深施主中心).因此获得晶格弛豫能量下限为0.79eV,这表明类DX中心的形成伴随有较大的晶格弛豫现象产生.

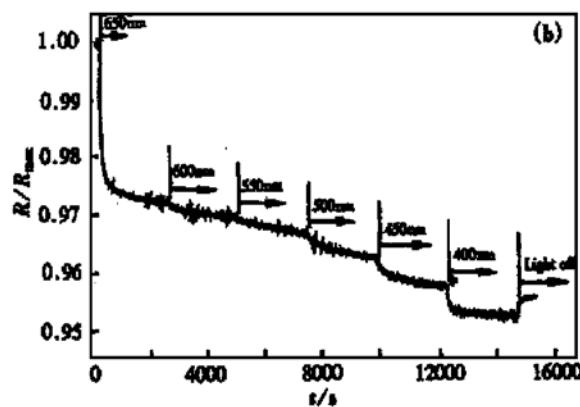
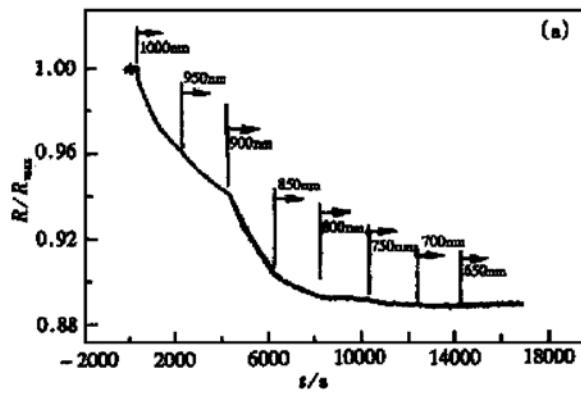


图5 20K下Al掺杂ZnS样品在波长范围为1000到650nm光照期间电阻的变化 (a) 波长范围从1000到650nm,(b) 波长范围为650到400nm.

FIG. 5 Resistance Change of Al-Doped ZnS upon Illumination with Wavelength Ranging from 1000 to 400nm at 20 K The left one ranges from 1000 to 650nm, the right one from 650 to 400nm.

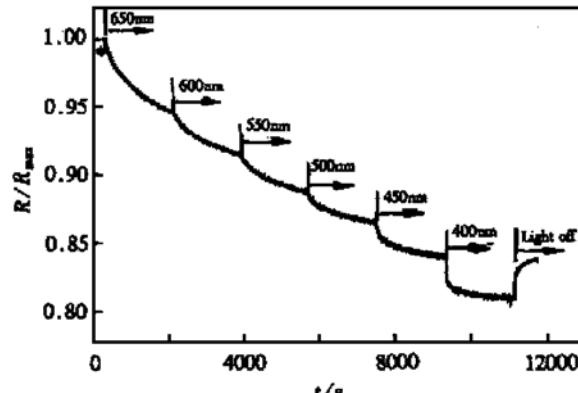
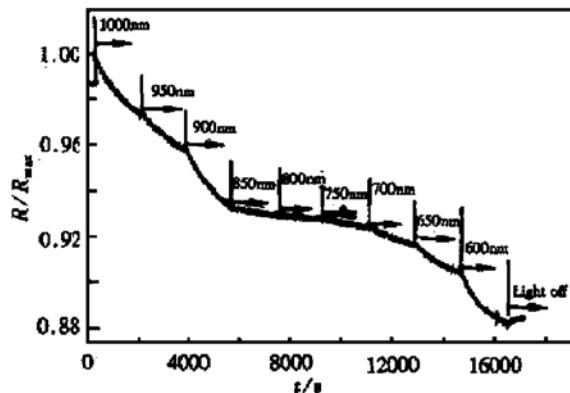


图6 20K下Al掺杂ZnS_{0.943}Te_{0.057}样品在波长范围为1000到400nm光照期间电阻的变化

FIG. 6 Resistance Change of Al-Doped ZnS_{0.943}Te_{0.057} upon Illumination with Wavelength Ranging from 1000 to 400nm at 20K

图7为n型Al掺杂ZnS中与Al有关类DX中心位形图.光(E_i)和热(E_d)离化能和俘获(E_a)和发射(E_e)势垒已标明.其中与Al有关辐射深中心(E_g-E_i)则由PL测量获得的.

由载流子(电子)浓度.少量Al原子形成辐射和非辐射深施主态引起ZnS带边峰的加宽和强度减弱,与Al有关的PL峰生成以及掺Te等电子中心发射峰降低.与PL数据相一致,DLTS结果证实E_e-0.21eV和E_e-0.39eV与Al掺杂有关,Te原子也涉及到E_e-0.26eV深施主能级.PL和DLTS结果表明,Al掺杂ZnSTe与AlGaAs相似存在与DX中心有关的施主浅-深能级转移.在20K和室温下,ZnS和ZnS_{0.943}Te_{0.057}中分别观察到PPC效应表明,存在与Al有关的类DX中心.它的光离化能和发射势垒表明DX中心形成伴随着大的晶格弛豫产生.

4 结论

观察到MBE生长Al掺杂ZnS_{1-x}Te_x(x值分别为0.1.7%、2.3%和5.7%)中与Al有关类DX中心.未掺杂ZnS和Al掺杂的ZnS和ZnS_{0.977}Te_{0.023}PL谱表明大部分Al原子形成浅施主能级,产生高自

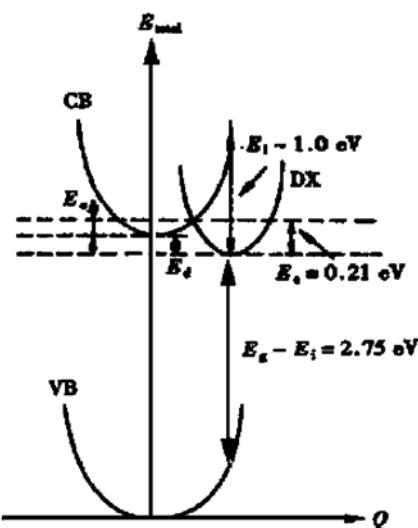


图 7 Al 摊杂 ZnS 中与 Al 有关的类 DX 中心位形图
FIG. 7 Configuration Coordinate Diagram for Al-Related DX-Like Centers in Al-Doped ZnS

参考文献

- [1] I. K. Sou, Z. Yang, J. Mao, Z. H. Ma, K. W. Tong, P. Yu and G. K. L. Wong, Appl. Phys. Lett., 1996, **69**: 2519—2521.
- [2] K. Khachaturyan, K. Kaminska, E. R. Weber, P. Becla and R. A. Street, Phys. Rev. B, 1989, **40**: 6304—6307.
- [3] B. C. Burkhardt, R. P. Khosla, J. R. Fischer and D. L. Losee, J. Appl. Phys., 1976, **47**: 1095—1098.
- [4] I. Terry, T. Penney, S. Von Molnar, J. M. Rigotti and P. Becla, Solid State Commun., 1992, **84**: 235—239.
- [5] G. W. Iseler, J. A. Kaflas, A. J. Strauss, H. F. MacMillan and R. H. Bude, Solid State Commun., 1972, **10**: 619—623.
- [6] I. K. Sou, S. M. Mou, Y. W. Chan and G. K. L. Wong, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1994, **340**: 481—485.
- [7] S. Weiss and R. Kassing, Solid State Electron., 1988, **31**: 1733—1737.
- [8] G. Lucovsky, Solid State Commun., 1993, **88**: 879—883.

DX-Like Centers in n-Type Al-Doped $ZnS_{1-x}Te_x$ Grown by Molecular Beam Epitaxy*

LU Li-wu and ZHANG Yan-hua

(Laboratory of Semiconductor Materials Sciences, Institute of Semiconductors,
The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

K. K. Mak, Z. H. Ma, J. Wang, I. K. Sou and Weikun Ge

(Department of Physics, The Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong, China)

Abstract: Al-related DX-like centers were observed in n-type Al-doped $ZnS_{1-x}Te_x$ epilayers grown by molecular beam epitaxy on GaAs substrates. The photoluminescence, capacitance-voltage, deep level transient spectroscopy, and photoconductivity spectroscopy revealed that the behavior of Al donors in $ZnS_{1-x}Te_x$ was similar to the so-called DX centers in $Al_xGa_{1-x}As$. The optical ionization energies (E_i) and emission barrier (E_e) for the observed two Al-related DX-like centers were determined as $E_i \sim 1.0\text{ eV}$ and $\sim 2.0\text{ eV}$ and $E_e = 0.21\text{ eV}$ and 0.39 eV , respectively. It was also shown that the formation of Al-related DX-like centers resulted in a significantly large lattice relaxation in $ZnS_{1-x}Te_x$.

Key words: molecular beam epitaxy; wide band-gap II-VI semiconductors; DX-like centers

PACC: 6170T; 7155; 7280E; 7360

Article ID: 0253-4177(2001)02-0145-06

* Project Supported by National Natural Science Foundation of China Under Grant No. 69776014 and Research Grant Council of Hong Kong Under Grant No. HKUST 6125/98p.

LU Li-wu male, was born in 1946, vice-professor. His research interests are in the area of impurities and defects in semiconductors.

Received 18 February 2000, revised manuscript received 18 April 2000

©2001 The Chinese Institute of Electronics