

Ga 掺杂 ZnSe 超晶格的稳恒光电导效应*

胡古今 张雷 戴宁 陈良尧

(复旦大学物理系半导体物理实验室 上海 200433)

摘要 通过直接测量激光照射前后电阻随温度的变化关系, 研究了 Ga δ 掺杂 ZnSe 超晶格的稳恒光电导效应。被研究的两块样品都显示了稳恒光电导效应, 其中一块样品稳恒光电导的淬灭温度为 120K, 另一块样品的淬灭温度接近 290K。描述了对这类超晶格稳恒光电导现象的测量结果, 讨论了掺杂过程对光电导淬灭温度的影响。

关键词: 光电导, 超晶格, ZnSe

PACC: 7240, 7220, 7865, 6320P

文章编号: 0253-4177(2000)01-0051-05

Persistent Photo-Conductivity in Ga -Doped ZnSe Superlattices*

HU Gu-jin, ZHANG Lei, DAI Ning and CHEN Liang-yao

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

Received 8 October 1998, revised manuscript received 17 December 1998

Abstract Persistent photo-conductivity effect in Ga δ -doped ZnSe superlattices has been studied by measurement of resistance as a function of temperature. Between two samples measured, one exhibits persistent photo-conductivity effect at the temperature up to 120K, while the other shows the effect up to 290K. The experimental results are presented and the effect of doping conduction on annealing temperature of persistent photo-conductivity is discussed.

Key Words: Photo-Conductivity, Superlattices, ZnSe

PACC: 7240, 7220, 7865, 6320P

Article ID: 0253-4177(2000)01-0051-05

* 国家自然科学基金资助项目(Project Supported by National Natural Science Foundation of China).

胡古今 男, 1964 年出生, 硕士研究生, 目前从事半导体光电特性研究。

张雷 男, 1972 年出生, 硕士研究生, 目前从事半导体光电特性研究。

戴宁 男, 1959 年出生, 教授, 目前从事半导体光学性质研究。

1998-10-08 收到, 1998-12-17 定稿

1 引言

在某些III-V 和 II-VI族化合物半导体中,一个中性浅能级杂质可以俘获另外一个中性浅能级杂质电离出来的电子,并经过晶格弛豫,形成一个断裂键结构、带负电的深能级中心。这类深能级中心典型的例子如GaN:Si 中的 Si 和 ZnTe:Ga 中的 Ga。形成深能级中心的物理过程可由如下方程来描述:



或统一地写成



(1)~(3)式中 d^0 和 d^+ 分别表示中性和电离浅施主杂质; e 为电子; DX^- 代表带负电的深能级中心,通常称为 DX 中心。当材料受到光照射时,DX 中心的电子被激发到导带,变成带正电的普通浅施主态。被激发到导带的电子欲回到深能级 DX 态需克服由晶格畸变形成的势垒。如果没有其他的激发机制,在撤去光照以后光电子受俘获势垒的约束会长久地留在导带,形成稳恒光电导(Persistent Photo-Conductivity,简称 PPC)^[1~3]。特别值得指出的是,这类材料的 PPC 还具有局域性,即 PPC 仅局域在受过光照的区域,不会向没受过光照的地方扩散(这方面的研究将另外报道)。显然,具有这类特性的材料极具应用价值^[4,5]。如有人利用 PPC 效应在 $Al_xGa_{1-x}As:Si$ 样品上用光子写入方式制备成可擦除的等离子体光栅^[5]。此外,这类新型材料在高密度信息存储以及制备光控开关、光控调制器等光电子器件方面有着广泛的应用前景。

然而,由于俘获势垒较小和受到声子,特别是纵光学声子(LO 声子)散射的影响,在撤去光照后留在导带的电子将很快被杂质中心俘获。因此,一般半导体的 PPC 效应要在液氮温度以下,当 LO 声子的散射已很弱的情况下才能表现出来。显然,如果电子的俘获势垒足够大,有可能在室温下观测到 PPC 效应。Park 和 Chadi 从理论上估算出纤锌矿结构的 $Al_xGa_{1-x}N$ 半导体 PPC 淬灭温度 T_g 约为 230K; ZnSe、ZnTe 等宽禁带 II-VI 族半导体的 T_g 可能会更高^[1]。Thio 等人研究了分子束外延生长 ZnSe:Ga 的 PPC 效应,发现其中一块样品的 T_g 为 100K,而另一块样品的 T_g 则高达 300K^[6]。造成两块样品淬灭温度相差甚大的原因是外延层同 GaAs 衬底界面上能带排列不同。可惜界面状况很难控制,因此重复性不好。

提高 PPC 淬灭温度的关键在于提高俘获势垒的高度。 δ 掺杂深能级杂质仅分布在掺杂层内,其能带分布如图 1 所示。 δ 掺杂超晶格同均匀掺杂的体材料相比,杂质中心对电子作用的不同至少表现在以下两个

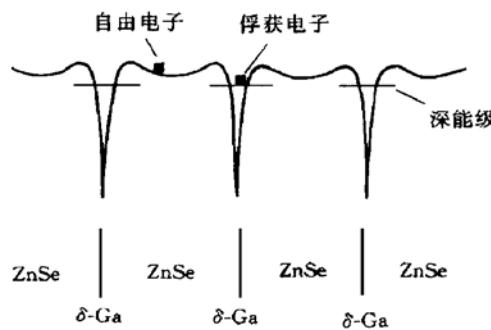


图 1 Ga δ 掺杂 ZnSe 超晶格的能带分布

FIG. 1 Energy Band of Ga δ Doping ZnSe Superlattices

方面。首先, δ 掺杂超晶格的掺杂浓度比均匀掺杂体材料要小得多,杂质被限制在二维,自由电子在平行于 δ 掺杂面的本征(非掺杂)层内运动,因此不易被杂质中心俘获。另一方面, δ 掺杂过程中可以人为地调节杂质中心周围的环境。比如在 Ga δ 掺杂时开着 Zn 源(样品 A),或开着 Se 源(样品 B),通过延长 δ 掺杂时间在杂质中心周围形成一个富 Zn 或富 Se 的环境。我们将在分析试验结果时讨论富 Zn 或富 Se 环境对俘获势垒的影响。显然, δ 掺杂超晶格特有的能带分布及其杂质周围的环境有可能改变电子的俘获势垒和俘获几率,从而影响 PPC 的淬灭温度。

目前对 ZnSe 超晶格结构 PPC 效应的研究尚未有报道。在本工作中,我们通过电学测量研究了 Ga δ 掺杂 ZnSe 超晶格光电导随温度的变化关系,发现这类超晶格具有同

Ga 替位施主形成的 DX 中心相关的稳恒光电导效应。其中一块样品 PPC 的淬灭温度(T_g)为 120K,另一块样品的 T_g 达到 290K,非常接近室温。本文将报道实验结果,并对这些结果进行初步的分析和讨论。

2 实验

Ga δ 掺杂 ZnSe 超晶格用分子束外延方法生长在未掺杂的半绝缘(001)GaAs 衬底上。超晶格每个周期 ZnSe 层厚度为 8nm, 其中周期为 300 的超晶格(记为 A)掺 Ga 的同时开着 Zn 源; 周期为 180 的超晶格(记为 B)掺 Ga 时开着 Se 源。样品清洗后, 在表面真空热蒸发 Ag 电极。正负 Ag 电极的间距为 2~3mm。因为 Ag 在 ZnSe 中的扩散不大, 测到的 PPC 效应主要来自表面。用数字万用表测量样品电阻。用波长为 632.8nm 的氦-氖激光器作光电导激发光源。

测量过程分为三步。第一步将暗室中的样品从室温慢降到 80K 附近, 第二步用激光辐照两电极之间的样品表面, 然后关闭激光并待电阻稳定下来(约 10min), 最后在暗室中将样品温度慢升到室温。在升温、降温过程中每隔一定的温度间隔测量样品的电阻。

3 结果与讨论

Leighton 等人^[4]用测样品电阻率随温度变化的方法研究了 Cd_{1-x}Mn_xTe : In 样品的稳恒光电导效应, 所得结果跟用测电导率、载流子浓度的方法得出的结果一致。这说明采用测量电阻率随温度的变化来研究 PPC 效应是切实可行的。我们通过测量样品表面两个电极间电阻随温度的变化来研究样品的 PPC 特性, 这在原理上与 Leighton 等人的方法一致。由于很难在宽禁带的 ZnSe 上制备良好的欧姆接触电极, 测得的电阻值中有一部分的贡献来自接触电阻。因此, 实际上测到的电阻并不能完全准确地反映材料的电阻特性, 不过我们所关心的仅是光照前后光电导的定性变化, 可以推断接触电阻不影响我们对实验结果的分析。

为了更好地反映光照撤去以后所剩下的稳恒光电导, 我们将光照撤去以后的电阻 R 用光照前的电阻 R_0 来归一化后取倒数, 然后减去 1, 得到的 $(R_0/R) - 1$ 便反映了稳恒光电导的变化情况。比如, 在淬灭温度以上 $R = R_0$, 这时 $(R_0/R) - 1 = 0$ 表明稳恒光电导现象消失。应注意的是, 因存在接触电阻, 实际 PPC 效应要比测到的 $(R_0/R) - 1$ 大。

测量结果如图 2、图 3 所示, 曲线经过反复多次测量, 重复性很好。当温度下降到 87K, 用氦-氖激光照射样品产生显著的光电导现象。撤去光照后光电导下降, 并在 10min 左右达到稳定值。从图 2 可以看到, 稳定以后的电导率依然要比光照前大得多, 表明样品呈明显的稳恒光电导现象。随后对样品进行升温, 当温度升到 120K 左右时, PPC 效应消失。一般认为这类体材料的 T_g 应当在 100K 附近, 同这块样品的结果一致。

氦-氖激光器输出光子的能量为 1.96eV, 远低于 ZnSe 的禁带宽度(约 2.8eV), 因而光电子不可能来自价带。显然, 对稳恒光电导的贡献来自替位式的 Ga 原子深能级 DX 中心。半导体中的深能级在导带底以下 100~300meV, 所以在暗室条件下不容易离化。当样品处在光照条件下, 深能级上的电子将被激发到导带, 引起光电导。光电导是一个动态平衡过程, 即光电子不断被深能级中心俘获而光源又不断将电子激发到导带。撤去光照后样品 A 的电导率依然明显大于光照前的电导率, 即一部分光电子还留在导带。这表明导带和 DX 中心之间存在一俘获势垒, 但是, 处在这种亚稳态的光电子是不稳定的, 因为固体中存在各种散射机构。值得指出的是, 在液氮温度以上纵光学(LO)声子对电子的散射尚不能忽略, 图 2 中在 87K 到 120K 的温度范围, 材料所显示的 PPC 效应表明这种材料中俘获势垒同 LO 声子能量可以相比拟。当温度进一步升高时, 滞留在导带上的光生电子从散射获得的能量足以克服俘获势垒而同施主杂质复合, 光电子消失, 导致 PPC 消失。

图 3 给出了样品 B 归一化的稳恒光电导率随温度的变化曲线。同样品 A 相类似, 撤去光照以后样品 B 也存在明显的稳恒光电导现象。当温度上升时, 稳恒光电导一开始下降较快, 但在 150K 左右到 270K 的温度范围内下降趋缓。270K 以后稳恒光电导的下降加剧, 并在 288K 附近完全消失。这样高的 PPC 淬灭温度

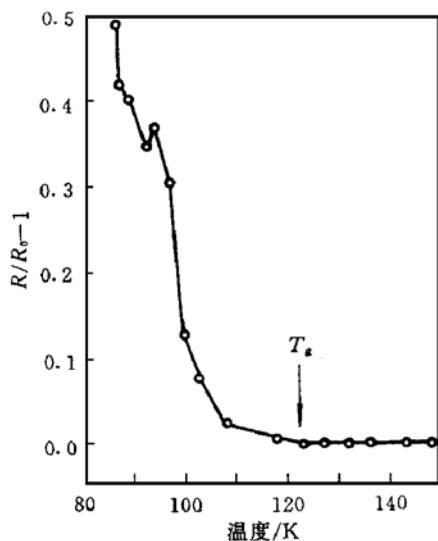


图 2 样品 A 稳恒光电导随温度的变化

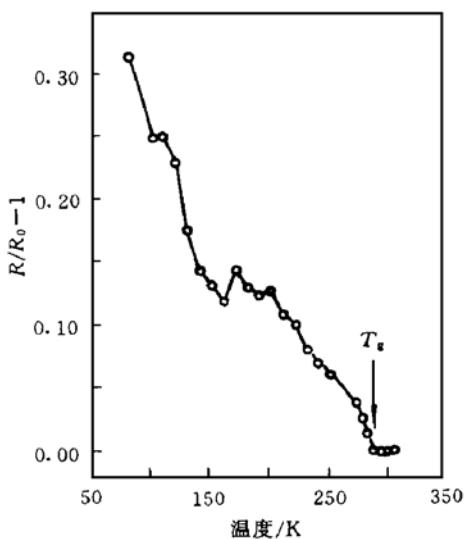
FIG. 2 Persistent Photo-Conductivity
versus Temperature for Sample A

图 3 样品 B 稳恒光电导随温度的变化

FIG. 3 Persistent Photo-Conductivity
versus Temperature for Sample B

同 Thio 等人报道的其中一块样品的结果很相似. 因 PPC 效应来自 δ 掺杂层, 可以推断两块样品 PPC 淬灭温度的差别起因于外延生长时的掺杂过程(超晶格周期不同不会影响 PPC 效应). 样品 B 的 Ga 掺杂过程中伴有过量的 Se(掺杂时开着 Se 源挡板), 而样品 A 掺杂过程中伴有过量的 Zn(掺杂时开着 Zn 源挡板). 可以推断样品 B 的 δ 掺杂层处于一个相对富 Se、样品 A 处于相对富 Zn 的 ZnSe 环境. 这种差别将导致 ZnSe 同 Ga 掺杂层之间“界面”能带排列方式不同, 从而影响从导带到 DX 中心的俘获势垒. 样品 B 的 PPC 淬灭温度明显高于样品 A, 显然前者的俘获势垒高于后者.

在文献[6]中, Thio 等人把 PPC 淬灭温度因样品而异归因于 ZnSe : Ga/GaAs 界面处能带偏差不同. 他们认为, 当 GaAs 衬底上生长 ZnSe 的最初几个原子层内 Zn 含量比 Se 大时, 界面上导带的能带偏差很小, 光生电子主要滞留在 ZnSe 层内. 这时 PPC 淬灭温度较低. 当生长的最初几个原子层内 Se 含量较丰富时, ZnSe/GaAs 界面处导带偏差很大. 异质结对光电子构成一个较深的势阱, 光电子被限制在这个势阱中, 使电子不易被位于 ZnSe 层内的带正电的 Ga 电离施主杂质俘获而形成深能级 DX⁻ 态, 导致 PPC 淬灭温度 T_g 明显升高. Thio 等人提出的上述解释同我们的情况很相近.

4 结论

我们用电学方法研究了分子束外延生长 Ga δ 掺杂 ZnSe, 超晶格的稳恒光电导效应, 发现被研究的样品均表现出稳恒光电导现象. 对于 δ 掺杂层附近富 Zn 的样品 A, PPC 的淬灭温度约为 120 K; 掺杂层附近富 Se 的样品 B, PPC 的淬灭温度接近室温. 这表明可以通过选择材料和生长来控制掺杂原子的势垒分布和稳恒光电子俘获势垒, 从而提高稳恒光电导淬灭温度.

致谢 作者非常感谢黄大鸣、陆〇教授等对本工作的大力支持.

参 考 文 献

- [1] C. H. Park and D. J. Chadi, Phys. Rev., 1997, **B55**: 12996.
- [2] D. J. Chadi, Phys. Rev. Lett., 1997, **72**: 534.
- [3] D. J. Chadi and K. J. Chang, Phys. Rev. Lett., 1988, **61**: 873.
- [4] C. Leighton and I. Terry, P. Becla, Phys. Rev., 1997, **56**: 6689.
- [5] R. A. Link, T. Thio, D. J. Chadi and G. E. Devlin, Appl. Phys. Lett., 1994, **65**: 17.
- [6] T. Thio, J. W. Bennett, D. J. Chadi *et al.*, J. Electron. Mater., 1996, **25**: 230.