

EL2 光淬灭过程中光电导 增强现象原因新探

徐波 王占国 万寿科 孙虹 张辉 杨锡权 林兰英
(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)

I. P. Koutzarov*

(中国科学院半导体材料科学开放实验室 中山大学)

摘要 本文用光电导的实验方法对 LEC SI-GaAs 单晶中 EL2 能级的光淬灭过程进行了研究。通过对实验结果的分析,提出了一种解释 EL2 淬灭过程中 EPC 现象起因的模型:光照前因补偿受主而已经电离的一部分 EL2 中心在近红外光照射下可通过从价带和其它深能级得到电子而被淬灭,使材料的费米能级下降,在价带中留下大量寿命很长的空穴,使光电导出现再上升。我们还发现 EPC 的饱和值与材料的电子补偿度及热稳定性有一定的联系。

PACC: 7240, 7220J, 7280E, 7155

1 引言

未掺杂半绝缘砷化镓 (undoped SI-GaAs) 中的深能级中心 EL2 是对材料的电学补偿及半绝缘性起决定性作用的本征缺陷。它的一个显著特征,即低温下的光淬灭及热恢复现象,是由于 EL2 的基态 ($EL2^{\circ}$ 或 $EL2$) 与亚稳态 ($EL2^*$) 间相互转化造成的^[1,2,3],这一现象可通过光电导^[4]、光电容^[5]、光致发光^[6]、电子顺磁共振^[7]、红外吸收^[8]等许多实验观察到。在光电导实验中,低温下 ($T \leq 124-125K$)^[9] 样品被近红外光 ($1.0-1.3eV$)^[2] 照射时,恒定偏压下流过样品的电流先很快上升到一极大值,然后逐渐下降,直至达到一个很小的值。但在很多淬灭 EL2 的光电导实验中^[3],光电流在下降到一极小值之后会又缓慢增大,最终达到一饱和值。这种现象被称为光电导增强(Enhancement of Photoconductivity),或称增强光电流(Enhanced Photocurrent),简称 EPC。

目前有关 EPC 的文献报道很多。其实验结果大体相似,但也有一些差别:有的 EPC 的饱和值与开始光照时光电流的极大值相比很小^[3];有的两者相近;还有的前者要超过后者,甚至大几个量级^[2,9]。关于 EPC 产生的机理,目前有各种解释:有的认为 EPC 与 $EL2^{\circ} \rightarrow EL2^*$ 的转变无关^[2],而与其它深能级的填充状态有关;有的认为 EPC 源于某种光生缺陷^[9];还有的提出 EPC 是否出现与淬灭光的强度有关^[2],等等。但这些

* 保加利亚籍博士研究生(导师莫 党)

1992年11月5日收到初稿,1993年3月8日收到修改稿

都未能圆满地解释实验现象。本文提出了一个新的模型, 可对 EPC 的产生机理作较好的说明。

2 实验

我们实验所用的样品是在 As 过量条件下拉制的未掺杂 LEC SI-GaAs 单晶, 其中两个典型样品的电学参数如表 1 所示^[2]。用于淬灭 EL2 的近红外光是 1.13 eV 的单色光, 由钨带灯经单色仪分光获得。实验温度 $(77 \pm 0.15) \text{K}$, 样品电极为欧姆接触, 偏压 10V。

从我们实验的结果看, 所有样品中都观察到了 EPC 现象。多数样品的 EPC 饱和

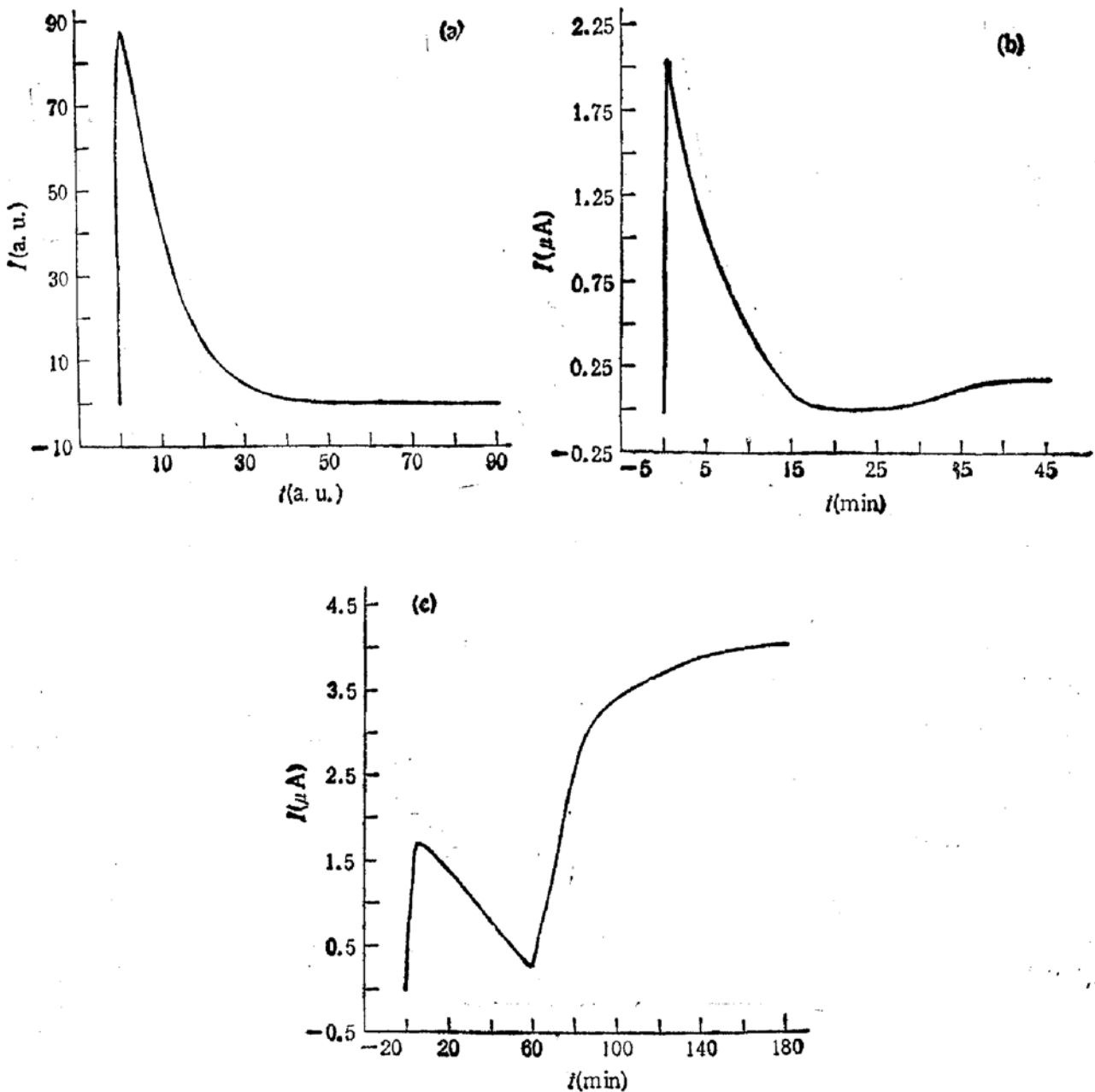


图 1 光淬灭 EL2 时光电流随时间变化曲线 (a) 理想的淬灭曲线 (b) 热稳定性较好的样品 (c) 热稳定性较差的样品 ($T = 77 \text{K}$ $h\nu = 1.13 \text{eV}$ $V_B = 10 \text{V}$)

表 1 两个典型样品的材料参数及有关实验情况

样品	导电类型	电阻率 (Ω cm)	Si 浓度 cm^{-3}	C 浓度 cm^{-3}	EL2 浓度 cm^{-3}	Fe 浓度 cm^{-3}	热处理 稳定性	EPC 幅度
(b)	n	5.6×10^7	$< 1 \times 10^{13}$	1.5×10^{13}	2.0×10^{16}	$< 2.0 \times 10^{13}$	好	小
(c)	n	1.3×10^8	$< 1 \times 10^{13}$	4.1×10^{13}	1.8×10^{16}	6.7×10^{13}	差	大

值与初始光电流极大值之比远小于 1; 少数样品(尤其是一些热稳定性较差的样品) EPC 的饱和值较大, 上述比值可到 0.1 以上, 甚至大于 1; 但没有发现比值远大于 1 的情况. 光电流随时间变化的曲线如图 1(b)、(c) 所示.

3 分析与讨论

由于 EPC 出现在 EL2 已经被显著淬灭之后, 我们认为 EPC 现象与 $\text{EL2}^{\circ} \rightarrow \text{EL2}^*$ 的转变是紧密相关的. 另一方面, 为解决光电导再上升的起因问题, 还应考虑材料中除 EL2 外其它深能级的影响, 尤其是禁带下半部的深能级.

图 2(a) 是未掺杂 LEC Si-GaAs 的禁带能级分布示意图. 低温下无光照时费米能级 E_F 位于 EL2 以上很远处. E_F 上、下方较远处的能级分别是全空 ($n_T(0) = 0$) 和填满电子 ($n_T(0) = N_T$) 的, 只有离 E_F 很近的能级 (EL2 等) 是被电子部分占据的. 光照时系统处于非平衡态, 禁带中大部分能级的电子占据率将发生变化. 77K 下 GaAs 的禁带宽度为 $1.51\text{eV}^{[10]}$, 用 1.13eV 的光淬灭 EL2 时, 位于 $E_C - 0.38\text{eV}$ 和 $E_V + 0.38\text{eV}$ 间的所有深能级, 如 EL2、 E_{DD} 、 E_{DA} 等, 都能通过价带 \rightarrow 深能级、深能级 \rightarrow 导带的两步光激发在导带和价带中分别引入电子和空穴, 使电导加大. 达到稳恒后深能级上终态电子占据率由电子光激发、空穴光激发、电子俘获和空穴俘获四个过程的作用来决定. 设某一深能级 E_T (浓度 N_T) 在 1.13eV 光照下的电子、空穴光发射率为 e_n° 、 e_p° , 电子、空穴俘获系数为 c_n 、 c_p , 则 E_T 上终态电子浓度 $n_T(\infty)$ 可由下式求出^[11]:

$$\frac{n_T(\infty)}{N_T} = \frac{c_n n + e_p^{\circ}}{c_n n + c_p p + e_n^{\circ} + e_p^{\circ}}, \quad (1)$$

位于 E_C 与 $E_C - 0.38\text{eV}$ 间(如 E_D 等)及 $E_V + 0.38\text{eV}$ 与 E_V 间(如 E_A 等)的深能级由于能量限制, 1.13eV 光照下分别缺少了空穴、电子光激发过程, 只能在能带中引入一种类型的载流子, $n_T(\infty)$ 可由 (1) 式中分别令 e_p° 、 e_n° 等于零得到. 如果用其它能量的单色光淬灭 EL2 (光能为 $h\nu$), 则前面分析中的 0.38eV 要用 $E_g - h\nu$ 替代.

光照下深能级上电子浓度 n_T 的变化 $\Delta n_T = n_T(\infty) - n_T(0)$ 会使能带中载流子浓度产生相应变化. 设一般能级的 $n_T(\infty)$ 值与 0 和 N_T 都不很接近, 则对于 E_F 下方较远处的能级 (E_A 和 E_{DA} 等), $\Delta n_T < 0$, 减少的部分电子进入导带, 使导带电子浓度 n_c 加大(也会有一部分被其它深能级俘获或与价带空穴复合). 对 E_F 上方较远处的能级 (E_D 、 E_{DD} 等), $\Delta n_T > 0$, 即 $\Delta p_T < 0$, 减少的部分空穴进入价带, 使价带空穴浓度 p_V 加大(也会有一部分被其它深能级俘获或与导带电子复合). 对于离 E_F 很近的 EL2 能级

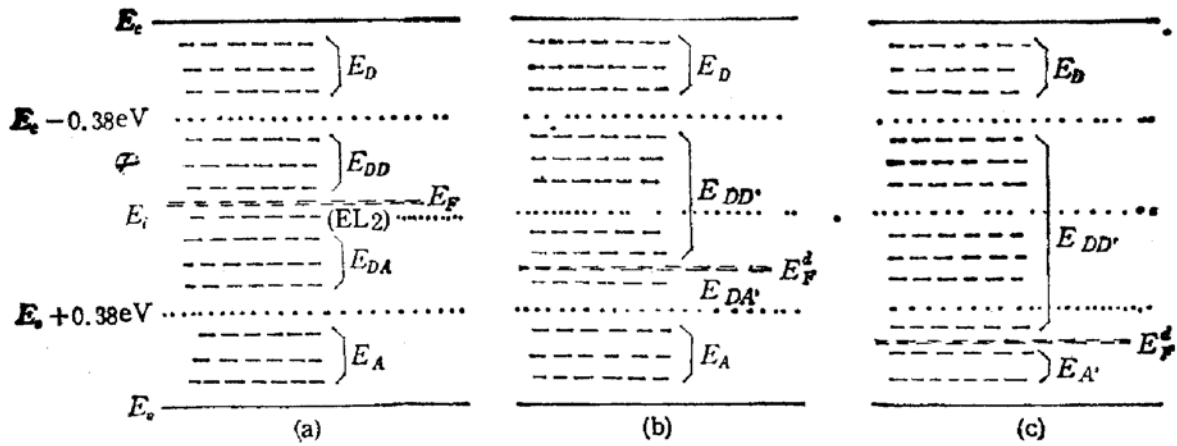


图2 LEC SI-GaAs 材料的禁带能级分布示意图 (a) 未光照以前 (E_D 、 E_{DD} 、 E_{DA} 和 E_A 分别代表相应区间内的所有能级) (b) 光淬灭 EL2 后 E_F 下降到 E_i 与 $E_V + 0.38\text{eV}$ 之间 (E_D 、 $E_{DD'}$ 、 $E_{DA'}$ 和 E_A 分别代表相应区间内的所有能级) (c) 光淬灭 EL2 后 E_F 下降到 $E_V + 0.38\text{eV}$ 以下 (E_D 、 $E_{DD'}$ 和 $E_{A'}$ 分别代表相应区间内的所有能级, 无 $E_{DA'}$ 能级)

(基态), 因一般的未掺杂 LEC SI-GaAs 补偿度较低, EL2 初态电子占据率接近于 1, 而 1.13eV 光照下由(1)式算出的终态电子占据率较小, 所以 EL2 也会使 n_c 加大。材料中各深能级对能带中载流子的贡献是相互影响的, E_F 上、下方较远处的深能级贡献的载流子由于类型相反, 会通过带间复合抵消很大一部分, 因此由 E_{DD} 、 E_D 、 E_{DA} 和 E_A 共同引起的光电导较小。但一般未掺杂 LEC SI-GaAs 中 EL2 的浓度远远超过其它杂质和缺陷的浓度, 它对 n_c 的贡献很大, 构成了淬灭前光电导的主要成份。

光照下由于 $\text{EL2}^0 \rightarrow \text{EL2}^*$ 过程的发生, EL2^0 的浓度不断降低, 使 n_c 下降, 光电导减小。使光电流在达到初始极大值后明显下降。如果不计 EL2 与其它深能级间的相互作用, 理想情况下此过程应一直进行到 EL2^0 被完全淬灭, 光电流持续下降直到最后保持在一较小的值(由 E_{DD} 、 E_D 、 E_{DA} 和 E_A 引起)上不变, 如图 1(a) 所示。

而实际上在很多样品中都看到了或大或小的 EPC 现象, 说明光照下其它深能级与 EL2 间的相互作用必须考虑。我们注意到 EPC 饱和值较大的样品是那些热稳定性较差的材料, 这提示我们 EPC 与材料中电子补偿情况有某种联系。GaAs 材料的热稳定性差, 说明补偿度比较大, E_F 以下的受主浓度之和 ($\sum N_A$, 包括浅受主与深受主) 与 E_F 以上的施主浓度之和 ($\sum N_D$, 包括浅施主与深施主, 但不包括 EL2) 的差比较大, 只略小于 EL2 浓度。

未光照时, 由于电子补偿, EL2 (基态) 中既有一部分是电中性的 ($\text{EL2}(0)$), 也有一部分是电离的 ($\text{EL2}(+)$)。光照下 $\text{EL2}(0)$ 会电离, 提供导带电子, 使光电导增大; 且红外光照下只有 $\text{EL2}(0)$ 能发生 $\text{EL2}^0 \rightarrow \text{EL2}^*$ 的转变^[4]。 $\text{EL2}(+)$ 则无上述能力。因此实验中光电流的初始峰值及其淬灭过程反映的是 $\text{EL2}(0)$ 对光电流的贡献及其淬灭过程。当 $\text{EL2}(0)$ 大部分被淬灭以后, 光电流已下降到一个很小的值(由 E_{DD} 、 E_D 、 E_{DA} 和 E_A 引起)。但此时材料中还存在着 $\text{EL2}(+)$, 它们会通过下述几种渠道得到电子而成为 $\text{EL2}(0)$, 能发生 $\text{EL2}^0 \rightarrow \text{EL2}^*$ 的转变, 并导致 EPC 的出现:

1.13eV 光照下 $\text{EL2}(+)$ 既可以从由价带向 EL2 能级的光跃迁过程得到电子, 也可以从经过 E_{DD} 、 E_{DA} 等深能级的两步光跃迁将电子由价带激发到导带再被 EL2 能级

俘获的过程得到电子,还可能从由 E_F 下方的深能级直接向 EL2 能级的光跃迁过程得到电子. 这些过程会在价带中和禁带下部的深能级上留下空穴. 这时随着 EL2(+) 在光照下不断得到电子而被淬灭过程的进行,深能级上 n_T 不断减少, p_T 不断增加,价带中 p_V 也不断增加,这相当于材料在无光照下的热平衡费米能级 E_F^0 在不断下降^[1](材料中的 EL2* 一般被认为是电中性和电学、光学非活性的^[1,2,14]). 随着 E_F^0 的显著下降,材料的禁带能级分布呈图 2(b) 或 (c) 所示意的形式: E_F^0 以上的能级较多 ($E_{DD'}$ 和 E_D), E_F^0 以下的能级较少 ($E_{DA'}$ 和 E_A 或 $E_{A'}$). 由于在光照下前者能提供较多价带空穴,后者能提供较多导带电子,所以此时材料中 p_V 已明显超过 n_C ,材料转为空穴导电,呈 P 型. 文献中一些光电流/光霍尔实验的结果也证实, EPC 出现后材料为 P 型导电^[1,3,4]. 在 EL2(+) 的淬灭过程中, n_C 的下降对光电导的影响已经很小, p_V 的不断增长使光电导出现再上升 (EPC). 事实上光照开始时 EL2(+) \rightarrow EL2(0) 的过程也在发生,但因 n_C 太大,几率很小;至 EL2(0) 淬灭较多后才较显著.

在我们的实验中还发现,当淬灭 EL2 至光电流明显再上升以后,停止光照仍有很强的持续光电流 (PPC), 说明材料中有大量的价带空穴不能被复合. 这是因为很多电子与 EL2(+) 结合转变为 EL2* 后在价带中留下了大量空穴;而此时的 n_C 已经很低,禁带中又有几个浓度较大的电子陷阱束缚了较多电子,所以许多空穴不能被复合,具有很长的寿命 (τ_p 加大). 许多文献中也有 PPC 与 EPC 相伴出现的报道^[9]. 半导体的光电导值可以用下式表示^[15]:

$$\sigma_{ph} \approx \Delta\sigma \approx e * (\Delta n * \mu_n + \Delta p * \mu_p) = e * (g_n * \tau_n * \mu_n + g_p * \tau_p * \mu_p), \quad (2)$$

式中 g_n, g_p, τ_n, τ_p 分别代表导带电子、价带空穴的光产生率和寿命, μ_n, μ_p 为低温下电子、空穴的迁移率. 在空穴光电导占优势的情况下,式中后项是主要的. 由于 EPC 出现后 τ_p 值大大延长, E_F^0 下降使 g_p 也加大, μ_p 变化较小,所以空穴光电导的值显著增大, EPC 现象比较明显.

当 EL2(+) 也全部被淬灭以后,由于没有了“EL2(+) \rightarrow EL2(0) \rightarrow EL2*”的过程来抽取电子,价带 p_V 和禁带下部深能级上 p_T 将不再上升, E_F^0 也不再下降,于是光电导上升将达到饱和值. 显然 EPC 的饱和值大小与未淬灭时 EL2(+) 的多少有关,而后者取决于材料的电学补偿情况 ($N_{EL2(+)} = \sum N_A - \sum N_D$). 一般热稳定性好的未掺杂 LEC Si-GaAs 材料中,补偿度 ($(\sum N_A - \sum N_D)/N_{EL2}$) 很小, EL2(+) 很少^[13],因此淬灭 EL2 后 EPC 的饱和值很小(见图 1(b)). 而热稳定性比较差的样品,由于补偿度较大, EL2(+) 较多^[13], EL2(0) 较少,使光电流的初始极大值较低,而 EPC 的饱和值相当大,甚至可以超过光电流的初始极大值,这就是图 1(c) 的情况. 从这里我们又得出一个结论:通过淬灭 EL2 的光电导实验中 EPC 的饱和值与光电导初始极大值之比,能定性判断未掺杂 LEC Si-GaAs 材料的补偿度情况,并对其热稳定性进行预测. 通过进一步的理论计算还可以得到某些定量关系.

4 结论

综上所述,如果孤立考虑除 EL2 外其它深能级对光电导的影响,淬灭 EL2 后光电

流应稳定在一较小的(非零)值上而不会再上升。只有计入光照前已电离的 EL2 部分在光照下的淬灭及其对其它深能级(尤其是禁带下半部的深能级)电子占据率和价带空穴浓度的影响,即计入 EL2 与其它深能级的相互作用,才能正确解释 EPC 现象。由 EPC 的饱和值与光电流初始极大值之比,能定性判断 LEC Si-GaAs 材料的补偿度情况并估计材料的热稳定性。

我们这里的分析取了比较简化的情况,即假设除 EL2 外其它深能级在淬灭光照射下浓度都不发生变化。实际 LEC Si-GaAs 在淬灭 EL2 时其它一些能级也会发生变化,使情况复杂化^[3]。但这并没有改变我们的分析和结论的有效性,只是在分析时要考虑更多的因素:一些能级的消失和产生也会引起光电导的变化,但它们对光电导的影响比 EL2 小很多; E_F 以上、以下能级的多少也会在数量上发生一些变化,使 EPC 的饱和值有些改变,等等。但致使光电导增强的根本原因仍然是光照前已电离的 EL2 部分在光照下发生淬灭而在价带中留下大量寿命很长的空穴引起的空穴光电导。

致谢 本工作受到半导体材料科学开放实验室的支持,并得到何宏家,李成基,张靖巍,戴元筠,及本所 111 组和 108 组全体同志的协助,谨在此致以感谢。

参 考 文 献

- [1] J. Jimenez, P. Hernandez, J. A. de Saja and J. Bonnafé, *Phys. Rev.*, B1987,35:3832.
- [2] U. V. Desnica, D. I. Desnica and B. Santic, *Appl. Phys.*, A, 1990, 51:379.
- [3] Z-Q. Fang and D. C. Look, *Appl. Phys. Lett.*, 1991, 59:48.
- [4] A. L. Lin, E. Omelianovski and R. H. Bube, *J. Appl. Phys.*, 1976, 47:1852.
- [5] G. Vincent, D. Bois and A. Chantre, *J. Appl. Phys.*, 1982, 53:3643.
- [6] A. Mitonneau and A. Mircea, *Solid State Commun.*, 1979,30:157.
- [7] E. R. Weber and J. Schneider, *Physica B*, 1983, 116:401.
- [8] G. M. Martin, *Appl. Phys. Lett.*, 1981, 39:747.
- [9] W. C. Mitchel, D. W. Fischer and M. O. Manasreh, *Solid State Commun.*, 1989, 71:337.
- [10] C. D. Thurmond, *J. Electrochem. Soc.*, 1982, 53:123.
- [11] 中科院半导体所理化中心,半导体的检测与分析,北京:科学出版社,(1986).
- [12] 曹福年,杨锡权等,固体电子学研究进展,1991,11: 241.
- [13] 王占国,戴元筠等,固体电子学研究进展,1991,11: 216.
- [14] J. Dabrowski and M. Scheffler, *Semi-Insulating III-V Materials*, Malmo, Sweden, 1988, edited by G. Grossman and L. Ledebø (Hilger, Bristol, 1988), p. 37.
- [15] 应根裕,光电导物理及其应用,北京:电子工业出版社,(1990).

New Explanation to EPC Phenomenon in EL2 Photoquenching

Xu Bo, Wang Zhanguo, Wan Shouke, Sun Hong, Zhang Hui,

Yang Xiquan and Lin Lanying

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

I. P. Koutzarov

*(Semiconductor Materials Science Laboratory, The Chinese Academy
of Sciences, and Zhongshan University)*

Abstract We have studied the EL2 photoquenching process in undoped LEC Si-GaAs by means of photoconductivity. Through the analysis of the experiment results, we put forward a new model which can explain the EPC phenomenon in the quenching: part of EL2 centres which have been ionized before illumination on account of compensation can be quenched under IR-illumination by getting electrons from valence band and other deep levels, lowering the dark Fermi level of the material, remaining in valence band a large amount of holes whose lifetime is quite long, and this results in the enhancement of photoconductivity. We have also found that the saturation value of EPC is somehow related to the electron compensation and thermal stability of the materials.

PACC: 7240, 7220J, 7280E, 7155