

掺铁半绝缘磷化铟的深能级研究

彭 承 李建林* 陆 峻** 孙恒慧

(复旦大学 物理系, 上海)

1989年5月8日收到修改稿

文章简要地叙述了光激电流瞬态谱(PICTS)及恒流光电导(CCPC)设备的建立过程及测量方法。并首次用二种方法结合起来以研究掺铁半绝缘磷化铟(InP)中深能级的热电离能,载流子的发射与俘获特性,杂质波函数的局域程度及电子与晶格之间的相互作用。并给出了铁能级在禁带中的确切能量位置。

主题词 半绝缘磷化铟, 深能级, 光电离截面谱, 电子-声子相互作用

一、引言

随着 MBE 和 MOCVD 技术的日渐成熟, 在半绝缘磷化铟衬底上生长晶格匹配的 InGaAsP 器件, 以实现最大的光纤传输效率已经成为可能。而在半绝缘磷化铟上直接制备光电池和光发射器件更是光电集成电路的重要发展方向之一。众所周知, 材料中杂质缺陷对器件的性能及可靠性有重要的影响。因此, 对半绝缘磷化铟中杂质行为的研究不仅具有理论意义而且具有重大的应用背景。由于理想的半绝缘磷化铟单晶制备上的困难, 对于其中杂质缺陷性质的研究直至 70 年代后期方有报道^[1]。迄今为止, 大多数测量方法集中于光学手段。它们对禁带中部的主要深能级往往因缺乏高效的红外光探测器而遇到困难。而且单纯的光学方法难以揭示杂质缺陷能级上电子-声子相互作用。用电学方法研究深能级, 历来被认为是一个有价值的手段, 然而, 由于半绝缘材料的高阻特性, 使电学测量遇到了诸如欧姆电极的制备, 样品电容的时间弛豫效应及较大的高频感应信号等一系列困难。本文在克服上述困难的前提下, 用光激电流瞬态谱及恒流光电导成功地研究了掺铁半绝缘磷化铟中深能级的性质, 并首次将这二种方法相结合, 进一步揭示了由铁而引入的深能级中电子-声子的相互作用, 并得到了它在禁带中的能级位置。

二、测量方法

1. 光激电流瞬态谱 (PICTS)

常用的测量半导体中深能级参数的方法是测量结电容随外加偏压的变化。然而该法

* 现在上海交通大学应用物理系。

** 现在上海无线电十七厂。

对于电阻率大于 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 的半绝缘材料却难以应用^[2]。光激电流瞬态谱是在低温下用光生载流子填充深能级，然后在升温过程中测量从深能级热发射的载流子所产生的瞬态电流来获得能级的热电离能。

假设样品中存在着能量位于导带下 E_T 的电子发射深中心（即忽略该中心上空穴的发射和俘获），浓度为 N_T 。同时还具有多种复合中心，它们对电子的复合寿命为 τ_n ，且保持常数。用光强为 I_0 的本征激发脉冲光在 $0 < t < t_p$ 的时间中照射样品，在低温，受激电子浓度足够大及 τ_n 较小等条件下，深中心中的电子浓度 n_T 为^[2]：

$$n_T(t) = \frac{N_T}{1 + \frac{e_n}{\beta_n}} \{ 1 - \exp[-(e_n + \beta_n)t] \} \quad (1)$$

其中 $\beta_n \equiv I_0 \alpha_n \sigma_n^t v_n \tau_n$ ， α_n 为样品的吸收系数， e_n 为深中心的发射率， σ_n^t 为能级对电子的热俘获截面， v_n 为电子的平均自由速度，由(1)式可知，若 $\beta_n \gg e_n$ ，则当光强足够强， t_p 足够大时，深能级上可以完全填满电子，即 $n_T(t_p) = N_T$ 。

从 $t = t_p$ 时刻起撤消光脉冲，则导带中电子的浓度为^[2]：

$$\begin{aligned} n(t) = & \frac{e_n N_T}{(\tau_n^{-1} - e_n) \left(1 + \frac{e_n}{\beta_n} \right)} \{ 1 - \exp[-(e_n + \beta_n)t_p] \} \\ & \cdot \{ \exp[-e_n(t - t_p)] - \exp[-(t - t_p)\tau_n^{-1}] \} \\ & + I_0 \alpha_n \tau_n \exp[-(t - t_p)\tau_n^{-1}] \end{aligned} \quad (2)$$

(2) 式表明，当光脉冲撤消以后，电子浓度随时间的衰退可以分解为二个幂指数分别为 e_n 及 τ_n^{-1} 的指数曲线的叠加。对于磷化铟这类直接禁带半导体，很容易满足 $\tau_n^{-1} \gg e_n$ 的条件，因此当时间足够长以后，(2) 式可以简化为单指数，相应的瞬态电流 i 为：

$$i(t) = q \mu_n E A \tau_n N_T e_n \exp[-e_n(t - t_p)] \quad (3)$$

其中 E 为外电场强度， μ_n 为电子迁移率。类似于 DLTS，用 Boxcar 做率窗在时间 t_1 和 t_2 处取样，则 Boxcar 输出信号为：

$$\Delta i = E \mu_n q A \tau_n N_T e_n \{ \exp[-e_n(t_1 - t_p)] - \exp[-e_n(t_2 - t_p)] \} \quad (4)$$

如果改变温度 T 从而改变发射率 e_n ，则在 $\Delta i - T$ 谱上会出现一极大值。据此，用与 DLTS 相似的方法可得深能级的表观热电离能 E'_T 等参量。在推导过程中采用的各种近似条件，从实验角度来说，主要表现为被测样品应选择复合寿命短的高阻样品。有关的测量应在低温和强光照下进行。测量时应注意避免快指数的影响。

用 PICTS 测得的 E'_T 通常称为表观电离能。它与热电离能 E_T 不同。在发射率公式中，发射率 e_n 与热俘获截面 σ_n^t 成正比。而在一般情况下 σ_n^t 依赖于温度，这一关系可以表示成 $\sigma_n^t(T) = \sigma_{\infty} e^{-\frac{E_A}{kT}}$ ^[3]。所以用 PICTS 求得的能量 E'_T 应等于 $E_T + E_A$ 。 σ_n^t 与温度的关系主要是由于能级上电子-声子相互作用而产生的。为了更加深入地了解深能级的性质，准确测量热电离能，有必要对电子-声子相互作用作进一步的研究。

2. 恒流光电导 (CCPC)

恒流光电导是 Grimmeiss^[4] 等首先提出的。它能准确地，直接了当地给出深能级的光电离截面谱。因此，可以在假设一定的杂质势场的解析表式(含拟合参数)后，从理论上推出光电离截面的解析表式。调节拟合参数使其与实验曲线相符，则能给出深能级势场的信息，并揭示电子-声子相互作用的基本参数。

假设样品中导带下有浓度为 N_T 的单一电子发射深能级，在低温下受到一定频率的光(光强为 I_0) 照射后，电子受激跃迁至导带，并达到稳态。在受激电子数目大于非受激电子数时，光电离截面 $\sigma_n^0(h\nu)$ 可以表示为^[4]：

$$I_0 \sigma_n^0(h\nu) n_T = C_s (N_T - n_T) n \quad (5)$$

n 为导带电子密度， C_s 为电子俘获系数，若保持导带电子密度不变，即能级的电子占有数不变，则：

$$\sigma_n^0(h\nu) \sim \text{常数} / I_0(h\nu) \quad (6)$$

假设载流子的迁移率在实验中保持常数，则通过保持光生电流值可以使导带的电子密度不变，据此，在不同的入射光频率 $h\nu$ 下，用不同的入射光强以实现恒定的光生电流，即可由这些光强值直接得到 $\sigma_n^0(h\nu)$ 。

$\sigma_n^0(h\nu)$ 还可以从量子力学的理论模型中导出，假设杂质势场为 δ 势，波函数为 $\psi_r = r^{-1} \exp(-\alpha r)$ ，其中 α^{-1} 为波函数的扩展长度，可作为调节参量。在考虑电子-声子的相互作用并假设跃迁为许可跃迁的情况下，可推出光电离截面谱的表达式为^[5]：

$$\sigma_n^0(h\nu) = \frac{E_0}{h\nu \theta^{1/2}} PM \int_1^\infty \frac{(x-1)^{1/2}}{[(x-1)+m]^2} \exp\left(-\frac{(h\nu - x)^2}{\theta}\right) dx \quad (7)$$

其中 $\theta = \frac{4kT d_{FC}}{E_0^2}$ ， $m = \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m_\Gamma^* E_0}$ ， M 是导带的等效极点数，对 Γ 点 $M = 1$ 。 P 为可调的比例常数。 E_0 为杂质态的光电离能， d_{FC} 为 Frank-Condon 移动， m_Γ^* 为导带 Γ 点的有效质量。为计算简便起见，我们在(7)式中排除了电子从杂质态向除 Γ 点之外的其他导带能谷的跃迁。这样在式(7)中只留下二个可调参数，即波函数的扩展范围 α^{-1} (式中用无量纲量 m 表示)及 E_0 ，而 E_0 与热电离能 E_T 之间有紧密的联系，从位形空间坐标^[6]可知 $E_0 = E_T + d_{FC}$ ，因而有可能和 PICTS 的结果相比较而选择。

三、实验设备及样品制备

PICTS 的设备中采用了 EG&G 公司生产的 162 型 Boxcar 加 165 型前置放大器，为了充分利用 Boxcar 前置放大器的灵敏度，我们设计了一个前级闸门电路，以消除光脉冲所激发的非平衡载流子电流。在测量过程中应注意随时调节外加偏压的大小，保证由温度变化而引起的暗电流变化仅局限于一个较小的范围以内。为了满足式(4)的成立条件，实验采用了 40 mW 的 He-Ne 激光器，其稳定度优于 5%，并将光脉冲宽度调节到光电流显示出饱和状态为止。为避免快指数衰退对光电流的影响，Boxcar 的第一取样点应至少设置在光脉冲结束后 5 ms 以后。在 CCPC 测量时，我们选用 400W 的卤钨灯。经 WDF-1 型单色仪分光后再分为二路：一路入射到热释电探测器，经锁相放大器放大

后得到光强讯号, 另一路入射至样品上。由于半反射镜的存在及光路上的差异, 热释电探测器测得的光强与实际入射到样品上的光强之间相差一个与光波频率有关的比例常数 $k(h\nu)$, 它可以由实验测定。用于激发深中心电子的光波频率主要处于红外波段。故在设计 CCPC 光路时应注意选用红外吸收较小的光学器件, 并缩短光路, 以减小光强损失, 实验所用的锁相放大器系美国 EG&G 公司的 5205 和 9505 型产品, 样品架为 Air Products 公司的低温闭循环致冷恒温装置。其最低致冷温度为 10 K。稳定度优于 ± 0.05 K。

实验所用的样品为 LEC 生长的掺铁半绝缘磷化铟单晶, 室温电阻率大于 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 。先在 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 4:1:1$ 的溶剂中腐蚀清洗, 然后放入 10^{-6} 托真空室中镀 In, 制备欧姆电极。电极做在同一抛光面上, 间距 5 mm 左右。

四、实验结果及分析

1. 表观电离能

鉴于对半绝缘磷化铟的 PICTS 的报道极少, 本实验在 100 K 至 300 K 的温度范围内对掺铁的半绝缘磷化铟样品的 PICTS 谱作了反复的测量, 认定仅在 260 K 附近存在一个峰值(如图 1(a) 所示)。改变 Boxcar 的率窗值, 可以得到一组 σ_n^0 与峰值温度的关系(见图 1(b)), 由该直线的斜率可求得能级的表观电离能 $E'_T = 0.67 \text{ eV}$, 热俘获截面 $\sigma_n^0 = 3.7 \times 10^{-12} \text{ cm}^2$ 。

半绝缘材料中与浅能级起补偿作用的深能级往往位于禁带中央附近, 因而一个重要问题是区分该能级上空穴和电子发射数目的比例。亦即该能级是所谓的“空穴能级”还是“电子能级”。对此目前还缺少有效的方法。从理论上来说, 如果被测能级存在着相当数量的两种载流子的发射, 则将导致式(3)中 $i(\cdot)$ 的非指数, 从而使 Δi 与温度 T 的关系曲线较之仅存在单一电子发射时的 $\Delta i-T$ 曲线有较大的差异。本文采用的方法是在单一电子发射的假设下, 按式(4)对 Δi 与温度的关系作计算机计算, 看是否与实验测得的 PICTS 谱线相符合。如能符合, 则可认为基本上属单一电子发射。对于实验样品我们选取 $E'_T = 0.65 \text{ eV}$, 和 $\sigma_n^0 = 1.5 \times 10^{-12} \text{ cm}^2$ 代入式(4)计算, 可得如图 1(a) 中实线所示的图形。它与实验点基本相符。表明了对于我们所研究的能级为单一电子发射能级的看法是基本符合实际情况的。对照 Fang^[6] 等提出的铁在磷化铟中的能级概图, 可以认为实验测得的能级是由 Fe^{2+} 态所引起的。

2. $\sigma_n^0(h\nu)$ 谱及有关理论计算结果

用与上述实验相同的样品, 分别在 25 K, 35 K, 82 K, 92 K 四个温度下测量了光电离截面谱。图 2 给出了在 $T = 82 \text{ K}$ 时的典型结果。图中在 0.6 eV 左右 σ_n^0 出现上升趋势。对照 PICTS 的结果可知这是因电子受激从铁能级向导带跃迁所致。用式(7)对 $\sigma_n^0(h\nu)$ 作理论计算, 计算中所用的常数及计算得出的能级参数列于表 1。为便于讨论, 表 1 中还列出了 PICTS 法测得的表观热电离能 E'_T 及文献[7]的测量数据。

理论计算所得到的四个温度下的 $\sigma_n^0(h\nu)$ 曲线能与相应温度下实验结果相吻合(例如在 $T = 82 \text{ K}$ 时图 2 中实线所示), 由于计算所用的机型为 Apple II, Basic 语言, 运算

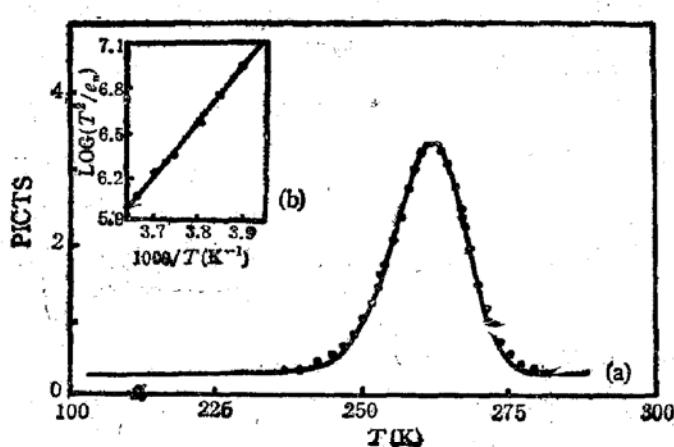


图 1 PICTS 实验结果

(a) PICTS 谱: 实验条件 $t_1 = 15\text{ms}$, $t_2 = 30\text{ms}$,
偏压: 20V (b) $\epsilon_n - 1/T$ 图

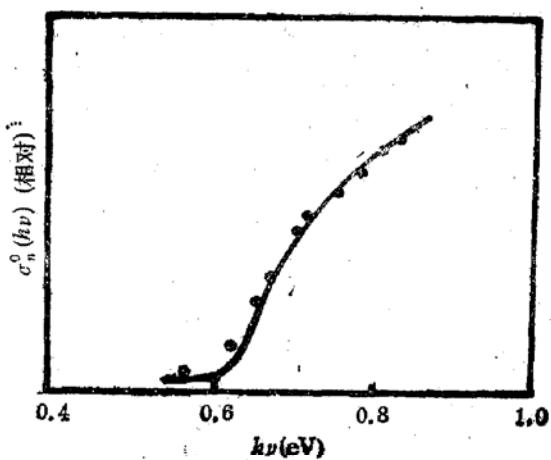


图 2 CCPC 的实验结果

——计算结果 ●●● 实验点

表 1 对 $\sigma_n^0(hv)$ 计算所用的常数及计算结果

	PICTS 结果 $E'_T(\text{eV})$	计算所用常数				对 $\sigma_n^0(hv)$ 计算所得能级参数			$E_T(\text{eV})$
		M	m_F^*/m_e^*	P	m	$\alpha^{-1}(\text{\AA})$	$d_{FC}(\text{eV})$	$E_i(\text{eV})$	
本文结果	0.67	1.03	0.077	1	10	1.5	0.1	0.68	0.58
文献[7]结果	/	1	0.078	1	/	2.5	0.1	0.70	0.60

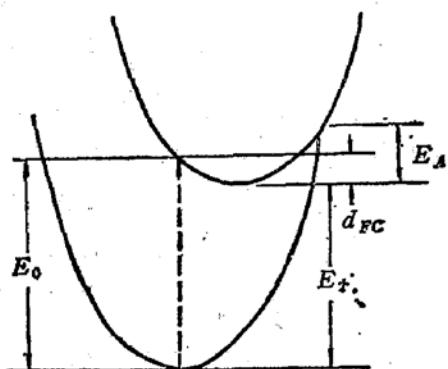
速度及内存有限。故对式(7)中的积分采用了梯形近似的方法。计算得到的能级参数的偏差可以由微调能级参数至计算曲线与实验点之间出现可观察的偏离后获得。计算证

明: E_i 的偏差不大于 $\pm 0.01\text{ eV}$, 而如将 $d_{FC} = 0.2\text{ eV}$ 代入式(7)则计算结果与实验点会出现较大的偏差。图 3 给出了根据上述计算结果所作的位形坐标示意图。

对于掺铁半绝缘磷化铟, 有关上述结果的报道较少, 这些结果与 Bremond 等^[7]对非半绝缘磷化铟中铁能级的 DLOS 研究结果相近。Demberal 等^[8]曾报道了半绝缘 InP:Fe 的光吸收数据, 发现室温下 0.64 eV 处有一个吸收峰, 据此 Fung^[6]结合自己光电导的实验结果, 认为 Fe^{2+}

能级位于导带下 0.64 eV (低温下为 0.66 eV) 处。然而由于 Fung 并未采用恒流光电导的方法, 不能将实验结果直接转化为 $\sigma_n^0(hv)$, 因而也不能用理论计算的方法得出电离能的确切数值。本实验结果指出 Fe^{2+} 能级的确切热电离能应在导带下 0.58 eV , 而上述 0.64 eV 的能级仅是指光吸收边。从图 3 可知, 由于 Franck-Condon 移动, 光吸收边的能量应为热电离能加上 d_{FC} ^[9]。

由 Fe^{2+} 能级的 d_{FC} 值可以估计该能级具有较小的晶格弛豫能。电子俘获和发射中的多声子效应 (MPE) 较弱。因此 Fe^{2+} 能级的电子热俘获截面随温度的变化不会

图 3 Fe^{2+} 能级的位形坐标示意图

很大。比较用 CCPC 方法计算出来的热电离能 E_T 和用 PICTS 法测得的表观电离能 E'_T ，可以知道，如果将 σ_n^t 与温度 T 的关系写成 $\sigma_n^t = \sigma_\infty e^{-E_A/kT}$ ，则 E_A 约为 0.09 eV。

五、结 论

用光激电流瞬态谱 (PICTS) 及恒流光电导谱 (CCPC) 二种方法对半绝缘磷化铟中铁能级的热激和光激电子发射过程作了研究。由 PICTS 法测得铁能级的表观电离能为 0.67 eV，通过对实验曲线的计算机拟合，确认它主要是电子发射能级。实验用受激跃迁模型对 CCPC 法测得的 $\sigma_n^0(h\nu)$ 谱作了理论计算，在选定合理的能级参数的前提下，对四个温度的 $\sigma_n^0(h\nu)$ 谱的理论计算和实验结果相符。从而定量地给出了 Fe^{2+} 杂质态的波函数扩展长度 $\alpha^{-1} = 1.5 \text{ \AA}$ 和能级与晶格声子相互作用的参数——Franck-Condon 移动 $d_{FC} = 0.1 \text{ eV}$ 。画出了位形空间的坐标示意图，并确定 Fe^{2+} 能级的热电离能为 0.58 eV。对照 PICTS 结果半定量地给出了该能级的热俘获截面 σ_n^t 随温度的大致变化规律。这些结果为今后对 Fe 能级的进一步研究提供了依据。

中国科学院上海冶金研究所材料室及机电部 13 所为实验提供了样品，谨此致以衷心的谢意。

参 考 文 献

- [1] B. Cierjaud, *J. Phys.*, **C** 18, 3615(1985).
- [2] D. C. Look, *Semiconductors and Semimetals*, **19**, 75(1983).
- [3] C. H. Henry and K. V. Lang, *Phys. Rev.*, **B**, **15**, 989(1977).
- [4] J. G. Grimmeiss and L. A. Ledebo, *J. Appl. Phys.*, **46**, 2155(1975).
- [5] A. Chaatre, G. Vincent and D. Bois, *Phys. Rev.*, **B23**, 5335(1981).
- [6] S. Fung, R. J. Nicholas and R. A. Stradling, *J. Phys.*, **C12**, 5145(1979).
- [7] G. Bremond, A. Nonailhat and G. Guillot, *Solid State Communication*, **41**, 477(1982).
- [8] L. A. Demberel, A. S. Popov, D. B. Kushner and N. N. Zhelva, *Phys. Stat. Solidi*, **A52**, 341(1979).

Investigation of Deep Level in Iron Doped Semi-Insulating InP

Peng Chen, Li Jianlin, Lu Jun and Sun Henghui

(Department of Physics Fudan University, Shanghai, China)

Abstract

The constant current photo-conductivity (CCPC) was used in combining with the photo-induced current transient spectroscopy (PICTS) to study the deep level in iron doped semi-insulating InP. The information on the characteristics of carrier emission and capture process, the localization of deep level wave function as well as the parameter of interaction between electron and phonon are given. The accurate energy level of Fe^{2+} is given according to the configuration coordinate diagram.

Key words Semi-Insulating InP, Deep level, Spectral distribution of photo ionization cross sections, Electron-phonon interaction