

电子辐照 N 型 LPE-GaAs 层中 复合中心能级的研究

胡雨生 汪乐 陈正秀

(中国科学院上海冶金研究所, 上海)

1990年1月24日收到

本文用深能级瞬态谱 (DLTS) 法, 结合表面光伏 (SPV) 法和某些常规测试, 较系统地研究了 1 MeV 能量和不同剂量的电子辐照下对 N 型 LPE-GaAs 层逐次引入的缺陷. 研究了 400~550 K 温区等时退火行为. 讨论了随辐照剂量逐次增大及等时退火后, 缺陷浓度 N_T 的变化和少子扩散长度 L_p 随 N_T 的变化情况. 首次用理论和实验手段论证了由电子辐照引入的所有电子缺陷能级中, E_3 为主要的复合中心能级. 同时通过对 Shockley-Read-Hall 公式的简化提出了一个在诸多缺陷能级中判别出其中主要复合中心能级的方法, 实验结果也证实了这种判别方法是行之有效的.

主题词 电子辐照, GaAs, 复合中心

一、引言

GaAs 属直接跃迁化合物半导体材料, 其室温禁带宽度为 1.43 eV. 理论推导结果表明^[1], 阳光下, 在 $E_g = 1.4$ eV 附近出现光电转换效率的极大值. 由此可知, GaAs 是适合太阳能电池最佳禁带宽度的材料. 其理论极限效率可达 30.8%, 是比较理想的高效空间电源. 但在空间应用时, GaAs 太阳能电池由于受到各种辐照损伤而引入多个缺陷能级从而使其性能衰退, 其中最主要的是电子辐照, 质子辐照和 γ 射线辐照^[2,3], 为此早在 70 年代初人们就对粒子辐照后的 GaAs 等化合物材料进行了大量的研究^[4-6].

用深能级瞬态谱 (DLTS) 方法^[7]已查明, 在室温下用 1 MeV 电子辐照后, GaAs 中引入五个电子陷阱 (标为 E_1-E_5) 和一个空穴陷阱 (标为 H_1)^[8]. 目前对这些缺陷的起因及结构仍无明确的统一结论. 对鉴别辐照引入的“E”缺陷中 (泛指前述 E_1-E_5 缺陷), 何种缺陷与少子寿命相关的复合中心迄今尚未见报道.

鉴于上述情况, 本文在系统测量的基础上, 通过对 Shockley-Read-Hall 公式分析和简化, 提出了一个识别半导体中主要复合中心的方法, 对由电子辐照在 GaAs 中引入的“E”缺陷能级进行了讨论.

二、样品制备和实验方法

选取外延层 L_p 值较均匀, 载流子浓度为 $2-7 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$, 外延层厚度在 40 μm 左

右,衬底是 n^+ 层的 LPE-N-GaAs 样品. 并分别将其解理,一半作 DLTS 测试,一半作 SPV 测试^[10]. 经常规表面清洗处理后作 SPV 测试和制作肖特基二极管.

DLTS 测试用肖特基二极管,正面掩膜蒸发 Au 形成势垒(面积为 $3.85 \times 10^{-3} \text{cm}^2$),样品背面涂 In 放电后形成欧姆接触. 电子辐照前,用 SPV 法和 C-V 法测定各样品少子扩散长度 L_p 和载流子浓度 n_0 ,经 DLTS 法观察,所有样品在电子辐照前均不存在大于 $10^{11}/\text{cm}^3$ 的任何电子陷阱. 在室温下进行能量为 1MeV,辐照剂量由 $1 \times 10^{13} \text{e}/\text{cm}^2$ 增加到 $6 \times 10^{14} \text{e}/\text{cm}^2$,采用累积增加的形式分五次进行,即 $1 \times 10^{13}; 5 \times 10^{13}; 1.2 \times 10^{14}; 3 \times 10^{14}; 6 \times 10^{14} \text{e}/\text{cm}^2$. 每次电照后用 SPV 法测定 L_p 值. 同时用 DLTS 和 C-V 法,测定各电子陷阱缺陷浓度 N_T 和载流子浓度 n_0 . 结束了五次变剂量电照后,将所有样品进行在高纯氩气保护下的等时退火实验,退火温度在 403~558K 范围. 其间隔一般为 40~50K,各温度等时退火 10 分钟,退火的温度精度为 $\pm 2^\circ\text{C}$. 每次等时退火后,用 SPV 法, DLTS 法以及 C-V 法分别测出 $L_p; N_T$ 及 n_0 值.

三、实验结果

图 1 的曲线 1—5 分别表示典型的 1MeV 电照条件下,改变辐照剂量采用累积增加形式,而得到的五条不同辐照剂量的 DLTS 谱图. 从图中可以清楚地看到对应于 E_3, E_4, E_5 三个缺陷峰. 各缺陷能级的谱峰高度随辐照剂量的增大而增高. 由此得出图 2,从图中可看出电照引入的缺陷浓度中只有 E_3 缺陷浓度随电照剂量呈线性增大,而 E_4, E_5 缺

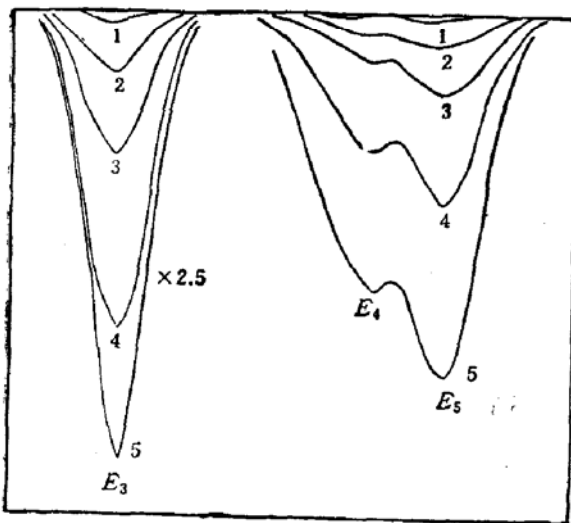


图 1 N型 LPE-GaAs 中部分电照缺陷的 DLTS 谱图. 能量为 1MeV, 剂量为 $1 \times 10^{13}; 5 \times 10^{13}; 1.2 \times 10^{14}; 3 \times 10^{14}; 6 \times 10^{14} \text{e}/\text{cm}^2$ 得到的 1—5 条 DLTS 谱. 率窗 $143 \text{s}^{-1} \tau_0/\tau_1 = 10$

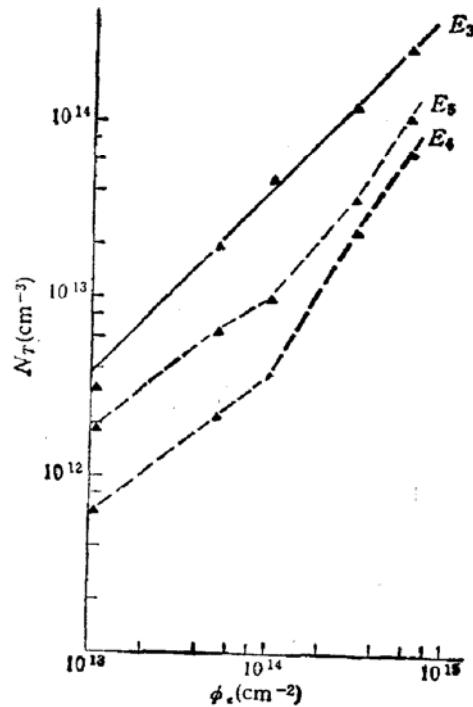


图 2 1MeV 电子辐照下 N-GaAs 中 E_3, E_4, E_5 各能级的缺陷浓度随电照剂量的变化关系

陷浓度随电照剂量呈非线性增大。

如果将“E”缺陷各自的 N_T 与 L_p 按 $L_p^2/D \sim N_T^{-1}$ 作图, 发现所有样品中只有 E_3 能级的 N_T 与 L_p 之间呈很好的线性关系, 见图 3。通过图 3 中直线截矩可求得 1#; 2#; 3# 样品的 E_3 能级少子俘获截面 σ_{p1} , 分别为 7.5×10^{-13} , 4.03×10^{-13} ; $4.39 \times 10^{-13} \text{cm}^2$ 。

将图 3 中 3# 样品的 $L_p^2/D \sim N_T^{-1}$ 直线中各实验点分别用其未经电照前所测得的 $L^2/D = \tau_0$ 归一化, 得寿命相对值 τ_p/τ_0 随缺陷浓度的变化(如图 4)。由图所示, 当 N_T 增大一个数量级时, τ_p/τ_0 将下降二倍以上。

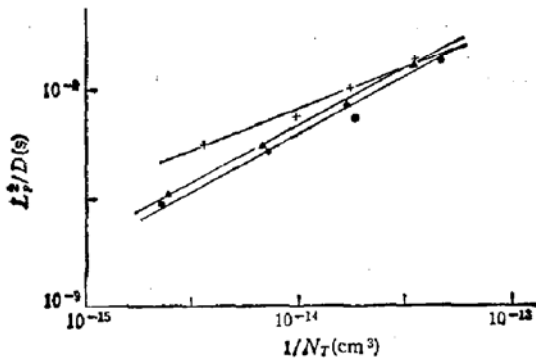


图 3 “+”——1#; “0”——2#; “△”——3# 样品中 E_3 能级的缺陷浓度与少子寿命的关系

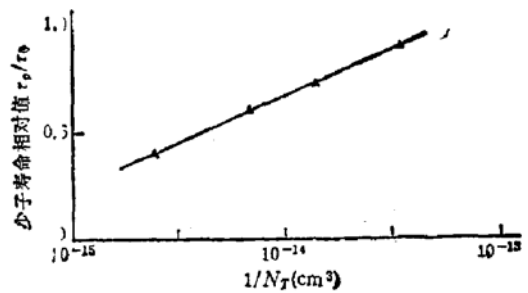


图 4 少子寿命相对值 τ_p/τ_0 与 E_3 能级的缺陷浓度关系

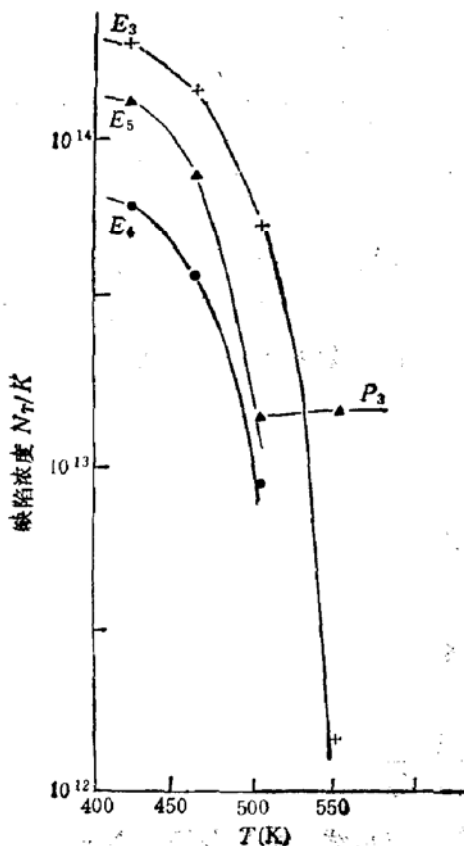


图 5 3# 样品 E_3, E_4, E_5 各能级的缺陷浓度随退火温度变化的曲线

根据 M. Bleicher^[11] 的理论, “E”缺陷中的各缺陷浓度 N_T 的浓度修正因子, 分别为 $F(E_3) = 0.618$; $F(E_4) = 0.32$; $F(E_5) = 0.27$; 经 F 因子修正后每次退火后的各缺陷浓度与退火温度的关系如图 5 所示。由图 5 可知各缺陷浓度在 480K 时已退成原值的 $\frac{1}{2}$ 。这与 Pons 等人^[6]的结果 (470K) 较一致。在 560K 左右 E_3 缺陷浓度已退至 $1.6 \times 10^{12} \text{cm}^{-3}$, 而 E_4, E_5 能

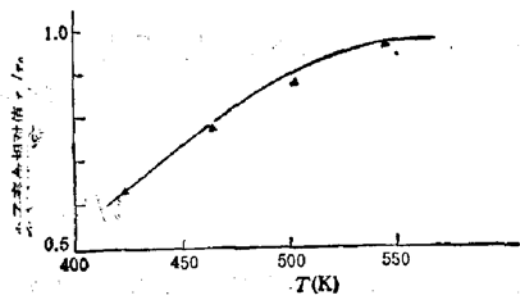


图 6 少子寿命相对值 τ_p/τ_0 随退火温度变化曲线

级在 500K 时的 N_T 退至 $1 \times 10^{13} \text{cm}^{-3}$ 左右。

图 6 表示的是电照后, 3# 样品的少子寿命相对值 τ_p/τ_0 (τ_0 是未引进缺陷前在同一位置所测得的寿命值) 随退火温度的变化曲线。在退火温度 550K 处由于电照引入的缺陷浓度已基本退尽(见图 5), 从而使少子寿命接近恢复到原值。由间接复合理论可知, 非平衡载流子通过复合中心复合时, 其寿命基本上由复合中心的浓度所决定。

四、讨 论

电子辐照在 GaAs 半导体材料中引入多个深能级中心, 在一般情况下, 往往是通过深能级的间接复合决定少子寿命的主要过程^[12]。从以上的实验结果中可看出电照引入的“E”能级中的确存有对少子寿命起主要控制作用的复合中心能级。

a. 复合中心的判别

1MeV 电照后样品的 C-V 测试结果表明, GaAs 载流子浓度 n_0 与辐照前相比无明显差别, 不同辐照剂量也未引起 n_0 呈趋势性变化, 其变化范围为 $(2.37 - 1.39 \times 10^{15} \text{cm}^{-3})$ 。用等光伏的 SPV 法, 测得少子寿命在辐照前后分别为 2×10^{-9} 和 5×10^{-9} [S]。辐照后寿命的降低反映了辐照引入“E”缺陷能级对少子的间接复合作用。

在小注入条件下, 半导体中非平衡载流子通过单一深能级复合寿命的 Shockley-Read-Hall 公式如下:

$$\tau = \frac{\delta_n V_{Tn}(n_0 + n_1) + \delta_p V_{Tp}(p_0 + p_1)}{N_T \delta_p \delta_n V_{Tp}(n_0 + p_0)} \quad (1)$$

其中 δ_n, δ_p 分别为电子和空穴俘获截面, V_{Tn}, V_{Tp} 分别为电子和空穴热运动速度, N_T 为电子陷阱缺陷浓度, n_0, p_0 为电子和空穴浓度, n_1, p_1 在数值上分别为费米能级 E_f 位于 E_t 时的电子和空穴平衡浓度。

其中 E_f 比 E_3, E_4, E_5 各能级位置 E_t 更接近 E_c , 显然 $n_0 \gg p_0, p_1 n_1$, 根据文献[13], 通过改变脉冲宽度 T_p 对俘获截面直接作了测量, 求得 E_3 能级的室温俘获截面 $\delta_n = 5 \times 10^{-14} \text{cm}^2$, 以及由 $L^2/D \sim N_T^{-1}$ 直线的截距, 求得的 E_3 能级少子俘获截面 $\delta_p = 4 \sim 7 \times 10^{-14} \text{cm}^2$, 故: $\delta_n V_{Tn}(n_0 + n_1) \gg \delta_p V_{Tp}(p_0 + p_1)$

则上式可简化成

$$\tau = \tau_p = \frac{1}{N_T \delta_p V_{Tp}} \quad (2)$$

由 $L_p^2 = D_p \tau_p$ 及爱因斯坦关系式

$$D_p = \mu_p kT/q \quad (3)$$

(2)式可整理成

$$L_p^2/D_p = \tau_p = \frac{1}{N_T \delta_p V_{Tp}} \quad (4)$$

由(4)式可知, 若在一定的温度下 L_p^2/D_p 对 N_T^{-1} 作图成直线, 说明少子寿命 τ_p 与该能级缺陷浓度 N_T 呈线性变化, 从而反映该能级对少子寿命起主要控制作用。

将(3)式代入(4)式得

$$\frac{L_p^2 N_T}{\mu_p} = \frac{kT}{qV_p \delta_p} = c(T) \quad (5)$$

显然等式右边是一个只与温度有关的常数 $c(T)$, 由此可见, 对于控制少子扩散长度 L_p 的主要复合中心, 其浓度 N_T 与 L_p^2/μ 的乘积, 在室温下应为常数。将所有样品的 E_3, E_4, E_5 缺陷能级浓度与 $c(T)$ 值列于表 1。(电照剂量为 $\phi = 6 \times 10^{14} e/cm^2$)

表 1 电照剂量 $\phi = 6 \times 10^{14} e/cm^2$ 时测得的结果。

样品		1#	2#	3#
扩散长度 $L_p, \mu m$		2.8	2.25	2.32
E_3	N_T, cm^{-3}	1.79×10^{14}	2.79×10^{14}	2.58×10^{14}
	$C(T)$	35084	35298	34716
E_4	N_T, cm^{-3}	2.67×10^{13}	3.87×10^{13}	6.59×10^{13}
	$C(T)$	5233	4897	8878
E_5	N_T, cm^{-3}	3.49×10^{13}	5.13×10^{13}	1.056×10^{14}
	$C(T)$	6836	6492	14209

由表 1 可知, 除 E_3 外, 其他的电子陷阱都不满足(5)式根据(4)式, 分别将 E_3, E_4, E_5 的缺陷浓度 N_T 对 L_p 作图, 发现也只有 E_3 的缺陷浓度 N_T 与 L_p 呈很好的线性关系, 此外, 从图 3 中直线的截距求得 E_3 能级室温空穴俘获截面 $\delta_p = 4.39 \times 10^{-13} cm^2$, 这与由 DLTS 测得该能级室温电子俘获截面 $\delta_n = 5 \times 10^{-14} cm^2$ 比较, 两者的俘获截面 δ 均较大。而且与文献[15]所得的俘获截面较一致见表 2, 从表中还可以看出 E_1, E_2, H_1 缺陷的俘获截面均比 E_3 缺陷的俘获截面要小二个数量级以上, 因此 E_3 缺陷无疑是电照引入缺陷能级中的一个很强的复合中心能级, 而 E_3 的存在增加了载流子复合机会, 使少子寿命随缺陷浓度增大而衰退。少子寿命衰退直接导致太阳能电池短路电流减少。使电池的光电转换效率 η 下降。要提高电池效率 η 就必须有效地降低 E_3 缺陷浓度。

表 2 1MeV 电子辐照下 N-GaAs 中 E_1, E_2, H_1, E_3 能级的俘获截面

文 献	陷阱	能级位置	俘 获 截 面	
		$E_i (eV)$	$\delta_n [cm^2]$	$\delta_p [cm^2]$
[14]	E_1	$E_c - 0.08$	10^{-17}	
[15]	E_2	$E_c - 0.20$	1×10^{-16}	
[14]	H_1	$E_v + 0.13$		5.9×10^{-16}
[15]	E_3	$E_c - 0.31$	1.8×10^{-14}	4×10^{-13}
本工作	E_3	$E_c - 0.35$	5×10^{-14}	4.39×10^{-13}

b. 等时退火

电照引入的缺陷是由 GaAs 材料中单个原子被电子轰击离开原晶格位置所致。而高温热退火可使其恢复到原完整晶格结构, 其中 E_3 缺陷的消失温度 T^d , Lang^[16] 等人已

测出 T_{GaAs}^d 约为 500K 左右,从图 5 中可看到退火温度 $T = 550K$ 时, E_3 能级的缺陷浓度已基本退尽. 即在高温下 E_3 缺陷在获得能量后发生迁移而恢复到原完整晶格.

在 $T = 550K$ 时, τ_p/τ_0 的相对比值已接近 1, (图 6)这说明经等时退火后,随退火温度增大,少子寿命逐渐恢复到电照前水平,这一结果与电照后少子寿命随 E_3 缺陷浓度呈线性下降(见图 3)的结果相互印证了 E_3 即为“E”缺陷中的一个主要复合中心能级.

五、结 论

较为系统地研究了不同剂量的电子辐照在 N 型 LPE-GaAs 层中产生的 E_3, E_4, E_5 缺陷,测量了包括载流子浓度,各缺陷浓度, E_3 能级的少子俘获截面,少子扩散长度等各项特性参数.

通过对 Shockley-Read-Hall 公式分析和简化提出了一个通过少子扩散长度和深中心缺陷浓度值来判别主要复合中心的方法. 在退火温度 $T = 550K$ 时, E_3 缺陷浓度已基本退尽,这时的少子寿命相对值 τ_p/τ_0 也已接近于 1,这与 Lang^[4] 所测出的缺陷消失温度 $T_{GaAs}^d = 500K$ 比较接近. 以上结果与电照后 E_3 缺陷浓度与寿命呈很好的线性关系的结果均证实了 E_3 能级即为“E”缺陷中少子寿命起控制作用的主要复合中心能级.

E_3 为主要复合中心能级这一结果,对太阳电池 GaAs 在辐照条件下,及外层空间的应用提供一定参考价值.

致谢: 本工作为国家自然科学基金资助项目,其中电子辐照得到上海整流器厂许志祥、朱国良等同志的帮助,所用 LPE-GaAs 材料由本所液相外延组提供,在此一并表示谢意.

参 考 文 献

- [1] 赵富鑫等主编“太阳电池及其应用”国防工业出版社18(1985).
- [2] S. Matsuda and M. Ootoda, Kimitsui, The conference record of the seventeenth IEEE Photovoltaic specialists conference, Florida may 1—4 97 (1984).
- [3] F. Therez, R. Alcubilla and A. Chikouche, *Solar Cells*, 18, 163 (1986)
- [4] D. V. Lang, *Inst. Phys. Conf. ser.*, 31, 70 (1977).
- [5] D. Pons, *J. Appl. Phys.*, 51, 2038 (1980).
- [6] D. Pons, A. Mircea and J. Bourgoin, *J. Appl. Phys.*, 51, 4150 (1980).
- [7] D. V. Lang, *J. Appl. Phys.*, 45, 3023 (1974).
- [8] D. V. Lang and L. C. Kimmerling, *Inst Phys. Conf. Ser.* 23, 581 (1975).
- [9] 黄昆、谢希德,半导体物理(科学出版社)231(1958).
- [10] Goodman A. M., *J. Appl. Phys.*, 32, 2550 (1961).
- [11] M. Bleicher and E. Lange *Solid-st. Electron.*, 16, 375(1973).
- [12] 叶良修,半导体物理(高等教育出版社)260(1958).
- [13] D. L. Partinetal, *J. Appl. Phys.*, 50, 6845 (1979).
- [14] M. Yamaguchi and C. Uemura, *J. Appl. Phys.* 57, 15, 604 (1985).
- [15] S. S. Li, W. L. Wang, R. Y. Loo and W. P. Rahilly, *Solid State Electron.*, 26, 835 (1983).
- [16] D. V. Lang, R. A. Logan and L. C. Kimmerling, *Phys. Rev.*, B15, 4874 (1977).

Study of Recombination Centre Levels In N-Type LPE GaAs Layers Irradiated by Electrons

Hu Yusheng, Wang Le and Chen Zhengxiu

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica)

Abstract

Using deep-level transient spectroscopy, surface photovoltage and the routine measurements, the defects induced by different doses of electron irradiation with 1MeV energy in the N-type LPE GaAs layers, and their isochronal annealing behavior at temperatures ranging from 400K to 550K have been systematically studied. The variations of defect density and minority carrier diffusion length are discussed as the electron radiation dose increases and after isochronal annealing. It has been proved both theoretically and experimentally for the first time that the level E_s is the main recombination centre level in all of the defect energy levels induced by electron radiation. It is also shown that the main recombination centre level among all the defect levels can be effectively identified by using Shockley-Read-Hall formula.

Key words Electron Irradiation, GaAs, Recombination centre