

P 型 LEC-GaAs 中双重受主态的研究

江德生 宋春英 何宏家 许振嘉

(中国科学院半导体研究所)

1986年2月22日收到

在富镓的未掺杂 P 型 LEC-GaAs 锭条的头部和尾部样品中,低温下 ($T \leq 40\text{K}$) 在低频区和高频区分别观察到两组红外吸收峰. 在原生长的 LEC-GaAs 中所观察到的高频区红外吸收,经鉴定与在掺硅或中子辐照处理过的 LEC-GaAs 中所观测到的、电离能为 200meV 的受主吸收是一致的. 除了从基态到 $2p_{3/2}(\Gamma_6)$ 和 $2p_{1/2}(\Gamma_7)$ 激发态电子跃迁所相应的吸收外,还观察到了可能与从基态到 $3p_{3/2}$ 态跃迁相应的吸收峰. 4K 的光致发光光谱和变温霍尔测量,进一步证实了在未掺杂 P 型 LEC-GaAs 锭条中,从头部到尾部都存在电离能为 78meV 和 200meV 的双重受主,其浓度沿晶体生长方向(从头到尾)增大. 实验结果进一步支持了双重受主是 Ga_{As} 反位缺陷所产生的看法.

一、引 言

GaAs 中的本征缺陷,特别是反位缺陷,其行为及性质是人们很关心的问题. GaAs 的本征缺陷可能以空位、填隙原子、反位缺陷及络合物等形式存在. 这些本征缺陷的浓度与晶体生长时熔体的化学比具有密切关系;也与晶体生长后冷却过程中的缺陷相互作用有关^[1]. 未有意掺杂的液封直拉法 (LEC) GaAs 晶体的导电类型和补偿机构常常受到本征缺陷的控制. 因此,在晶生长时,改变熔体中的砷/镓比可使制备的晶体具有不同的电学性质. 在富镓条件下生长的不掺杂 LEC-GaAs 一般是低阻 P 型,说明在晶体中存在着浓度较高的、与化学计量比有关的受主缺陷. 但关于受主缺陷的种类和性质至今还有很多问题未澄清. 例如对 LEC-GaAs, 曾用光学和电学方法测到了 77meV , 200meV 和 236meV 等受主能级. 虽然最近已有较多的证据说明 78meV 和 200meV 的两个受主能级是由同一双重受主的两种电离状态所引起的^[2-4], 认为双重受主与 Ga_{As} 反位缺陷有关的人也较多,但许多人仍认为没有充分的证据说明双重受主究竟是由 Ga_{As} 反位缺陷还是由 B_{As} 代位杂质所产生的^[4], 对 236meV 的受主能级与双重受主的关系也存在很多疑问^[5]. 此外,只有在掺硅或中子辐照的 P 型 LEC-GaAs 中观察到电离能为 200meV 的受主在高频区引起的红外吸收^[3], 还没有人报道过在原生长的 P 型未掺杂 LEC-GaAs 中观察到这种高频区的受主吸收.

鉴于本征缺陷(特别是反位缺陷)对未掺杂的 LEC-GaAs 的电学性质产生重要的影响,因此,研究这些材料中与化学比有关的缺陷的微观结构和电子能级是很有意义的. 本文用低温红外吸收、光致发光以及变温霍尔测量等方法,研究了富镓条件下生长的未掺杂 P 型 LEC-GaAs 锭条中,受主杂质和本征缺陷引起的受主的分布,除了进一步证实 78meV

能级和 200meV 能级是同一双重受主的两种不同电离状态所引起的以外,还证明这种双重受主沿晶体生长方向(从头部到尾部)逐渐增大,在尾部样品中能看到很强的 200meV 受主所引起的红外吸收,不仅可测出从基态到 $2p_{3/2}(\Gamma_6)$ 和 $2p_{3/2}(\Gamma_7)$ 激发态的电子跃迁,还看到了很可能是由基态到 $3p_{3/2}$ 态的跃迁所引起的吸收。通过分析,我们认为把双重受主归因于 Ga_{As} 反位缺陷是合理的,同时对与红外吸收及发光有关的物理过程也进行了讨论。

二、实 验

研究用的 LEC-GaAs 单晶是在高压氩气氛下氮化硼坩埚中生长的,高纯镓和砷在单晶炉合成后,原位生长单晶。液封材料为氧化硼。

制备的不掺杂 LEC-GaAs 晶体的电阻率与熔体中的砷/镓比密切相关。当砷/镓比从 ~ 1.0 降到 0.75 时, GaAs 晶体从高阻变为低阻 P 型。空穴浓度最高为 $\sim 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 数量级。本实验用的 LEC-GaAs 锭条(84-10)是在富镓程度很高的情况下生长的,初始熔体中,砷/镓比为 0.75。在结晶过程中,由于镓和砷基本上以 (1:1) 的比例结晶,所以越

靠近锭条尾部的 GaAs 晶体偏离化学计量比越严重,以致在尾端出现了过剩的镓液。该锭条全长约 650mm。从锭条的不同部位切取研究所用的样品,如图 1 所示。

在室温下,从头部到尾部,所有的样品都是 P 型。头部, $\rho = 1.54 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$; 尾部, $\rho = 9.0 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 。

红外吸收测量是在富里叶光谱仪上进行的。温度范围为 (300—10K)。光致发光采用 Ar^+ 离子激光器 5145 \AA 光源的连续激发,功率密度为 20 mW/cm^2 , 温度为 4.2K。变温霍尔测量采用范德堡法。P 型的欧姆电极是 In-Zn 合金,在 450°C

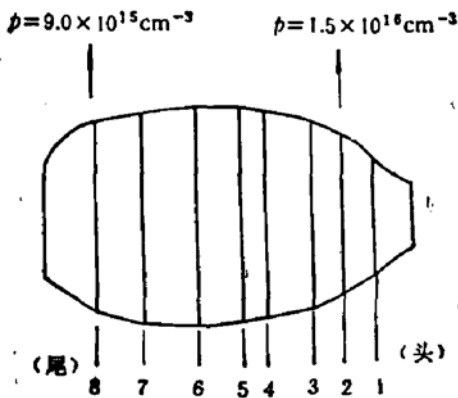


图 1 锭条 84-10 示意图。切取样品的位置及编号示于图下方。

真空下制备。

三、结果与讨论

1. 吸收光谱

首先测量了一系列样品在 ($400-4000 \text{cm}^{-1}$) 范围内的红外吸收光谱。在液氮温度下,所有样品在 582cm^{-1} 处都出现代位杂质 (C_{As}) 所引起的局域模振动吸收^[9]。根据吸收带的积分面积,证明样品残留的碳受主杂质浓度相当高。头部样品 (84-10-2), $[C]_h \sim 3.0 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$; 尾部样品 (84-10-8), $[C]_t \sim 1.5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, $[C]_h > [C]_t$, 这是由于碳在 GaAs 中的有效分凝系数 ~ 1.3 所产生的。另一可能存在的残留的重要受主杂质是硼。硼仅在占据砷位时起受主作用,其一次电离态下的局域模振动吸收频率位于 601cm^{-1}

(^{11}B) 和 628cm^{-1} (^{10}B) 处^[6]。但我们未观察到这两个吸收峰, 说明假如存在 B_{As} , 其浓度也低于探测限 ($\sim 5 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$)。质谱分析表明, 在 (84-10) 锭条中, 硼杂质含量相当低, $\leq 0.1\text{ppm}$, 这与红外吸收的观察结果相一致。

当红外吸收测量的温度降低到 40K 以下, 在锭条 (84-10) 不同部位的样品中, 出现了一些由受主态上的电子跃迁所引起的红外吸收, 其特点是吸收峰之间具有一定的能量间距, 相应于受主激发态之间存在一定的能量差。关于这些吸收光谱, 有以下几点值得讨论:

1. 低频区 ($540-620\text{cm}^{-1}$)

在 10K 下, 样品 (84-10-1) 的典型红外吸收光谱如图 2a 所示。 582cm^{-1} 处存在 C_{As} LVM 吸收峰; 在 571cm^{-1} 和 588cm^{-1} 处存在两个半宽较 C_{As} LVM 大的红外吸收峰。当温度较低时, 碳吸收峰面积较小, 估计是由于温度降低引起费米能级向价带顶移动, C_{As} 发生消电离使带负电的 C_{As} LVM 吸收减小所致 (见后文讨论)。 571cm^{-1} 和 588cm^{-1} 两个吸收峰随温度增高而减小, 并逐渐被本底噪音所淹没。这两个峰过去已被认为是在富 Ga 条件下生长的 GaAs 中特有的受主电子跃迁所引起的^[4], 即分别相应于受主基态 $1s_{3/2}$ 到两个不同激发态 $2p_{3/2}(\Gamma_6)$ 和 $2p_{3/2}(\Gamma_7)$ 的跃迁。此两个激发态的间距为 17cm^{-1} 。受主电离能则为 77meV 。

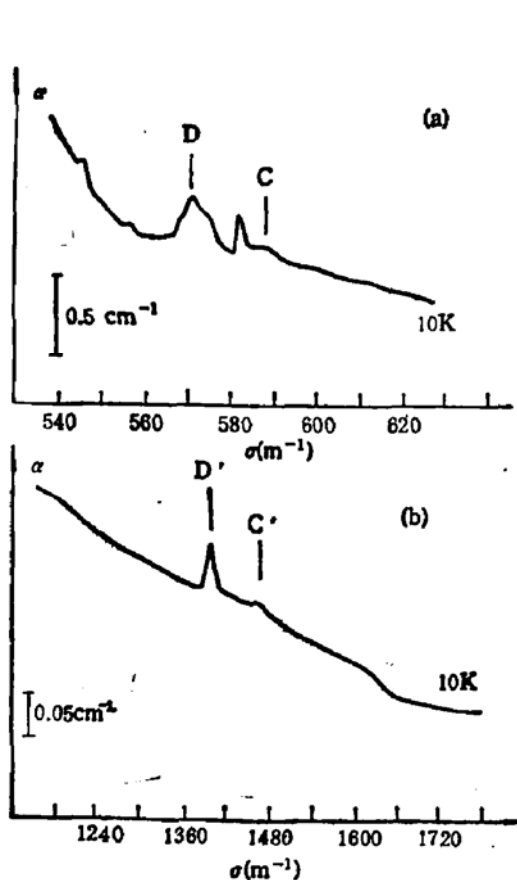


图2 LEC-GaAs 在 10K 下的红外吸收光谱。箭头指出了受主吸收峰位置。
(a) 样品 84-10-1, (b) 样品 84-10-7

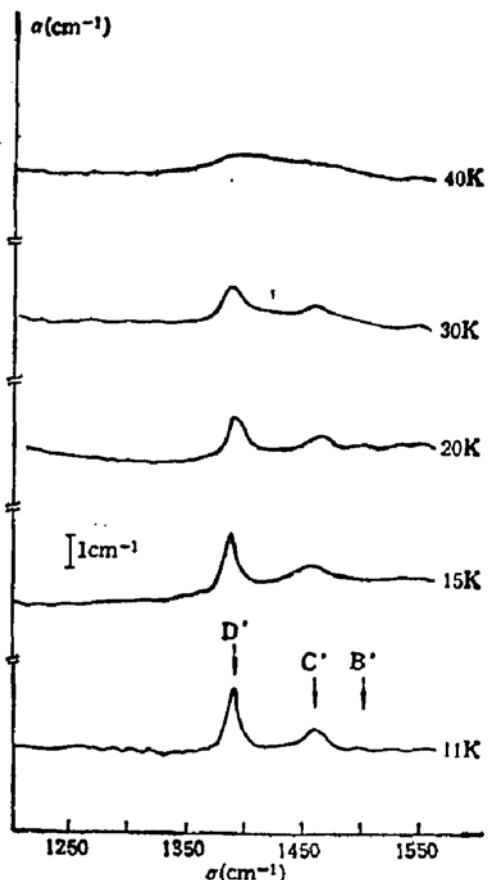


图3 样品 84-10-8 在 10K 到 40K 的红外吸收光谱

2. 高频区 ($1120-1720\text{cm}^{-1}$)

在偏离化学计量比更大的尾部,如 (84-10-7), 571cm^{-1} 和 588cm^{-1} 两个峰消失,而在原来没有观察到吸收峰的高频区,即在 $1388\text{cm}^{-1}(172\text{meV})$ 和 $1458\text{cm}^{-1}(180\text{meV})$ 处却出现了两个吸收峰,如图 2b 所示。当样品位置取自锭条更接近尾端部位时,如样品 (84-10-8), 高频峰更强,如图 3 所示。此样品在 11K 下, 1388cm^{-1} 和 1458cm^{-1} 峰处的吸收系数比 (84-10-7) 要高 20 倍左右。同时,在 $1505\text{cm}^{-1}(187\text{meV})$ 处可观测到第三个弱吸收峰 (B')。这些峰随温度升高而逐渐变宽,吸收峰值减小。到 40K 时已无法从背景区分开。

3. 这些仅在低温下出现的高频区的吸收峰显然是由于受主的电子跃迁所引起的。最强的两个峰 D' 和 C' , 与在故意掺硅和中子辐照的 GaAs 中观察到的受主跃迁相同^[5], 分别相应于从受主基态 $1s_{3/2}$ 到 $2p_{3/2}(\Gamma_8)$ 和 $2p_{3/2}(\Gamma_7)$ 的跃迁^[7]。频率最高的 B 峰在过去未见过报道。Baldereschi 和 Lipari 对具有简并价带的立方半导体中的浅受主态曾进行了详细的讨论^[6]。在计算受主的能级时,可把受主作为自旋等于 3/2 的粒子处理。在哈密顿量中要考虑自旋轨道相互作用项。当计入球对称的自旋轨道相互作用项后,未微扰的基态 ns 能级不发生分裂(用 $n_{3/2}$ 表示); np 能级则分裂为 $np_{1/2}$ 、 $np_{3/2}$ 和 $np_{3/2}$ 。当进一步计入立方项(低对称项)的自旋轨道相互作用后,六重简并的浅受主能级 $np_{3/2}$ 态分裂为四重 $p_{3/2}(\Gamma_8)$ 和二重 $p_{3/2}(\Gamma_7)$ 态。

在可能发生二次电离的受主中,第二个空穴的电离能一般高于第一个空穴的电离能。我们认为,特别是在研究电离受主的激发态时,可把 Baldereschi 和 Lipari 对浅受主的分析合理推广应用于一次电离受主的情况。按照他们的计算,在立方半导体中,如果价带参数 μ 和 β 已知,则受主激发态的能量(距带边的距离)与有效里德伯常数 R_0 成正比。对于中性浅受主来说, $R_0 = \frac{e^4 m_0}{\hbar^2 \epsilon_0 \gamma_1}$, 其中 γ_1 是价带参数,其它符号具有通常的含意。当受主处于一次电离态时,杂质原子实的电荷量为电子电荷量的两倍 ($z = 2$), 原子实与空穴之间的静电库仑作用能基本上应是中性受主情况下的两倍,有效里德伯常数

$$R'_0 = z^2 R_0 = 4R_0.$$

因此,受主的各激发态(包括各分裂的能级,如 $2p_{3/2}(\Gamma_8)$ 和 $2p_{3/2}(\Gamma_7)$) 到价带顶的距离应基本上是中性的浅受主情况下相应值的 4 倍。受主中心内部电子跃迁所引起的红外吸收谱中最强的 D' 线和 C' 线(分别与基态到 $2p_{3/2}(\Gamma_8)$ 和 $2p_{3/2}(\Gamma_7)$ 跃迁相应)的间距也应基本上是中性的浅受主相应间距的 4 倍。同时,我们可以推算出,样品 84-10-8 在 1505cm^{-1} 处的 B' 吸收峰很可能是电离受主的 $1s_{3/2}$ 态到 $3p_{3/2}$ 态的跃迁所引起的。此受主的二次电离能可算得约为 200meV 。此二次电离能级位于禁带内较深处,与预期是一致的。

2. 光致发光光谱

对 (84-10) 锭条不同部位的样品和其它一些未掺杂的 P 型 LEC-GaAs 样品进行了 4.2K 光致发光测量,如图 4 所示。对于这些光致发光光谱,有几点值得讨论:

1. 对于样品 (84-10-1) 和 (84-10-4), 在 1.519eV 、 1.492eV 、 1.450eV 和 1.443eV 处都出现发光峰。 1.519eV 处的发光峰是由激子复合引起的带边发光所产生的。 1.492eV 的发光峰一般被指派为残留碳受主所引起的,它是 B-A (导带电子和中性受主上的空穴)

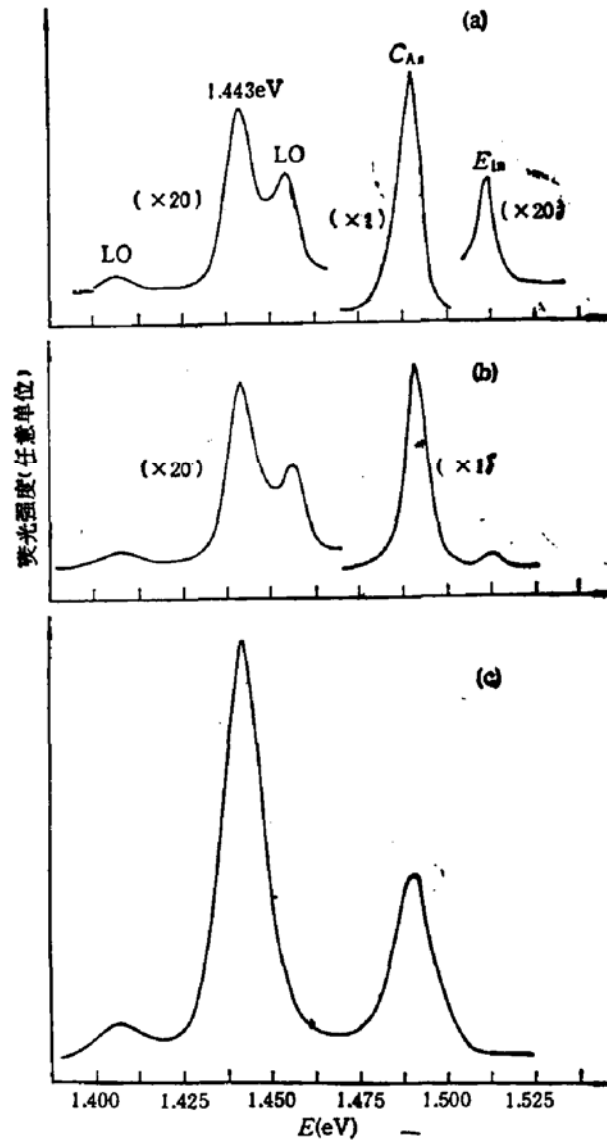


图4 LEC-GaAs 在 4.2K 下的光致发光光谱. 激发的激光波长为 5145 \AA .
(a) 样品 84-10-1 (b) 样品 84-10-4 (c) 样品 84-10-8

复合及 D-A (施主上的电子和受主上的空穴) 复合发光迭加而产生的。1.450eV 处的发光峰则是上述发光峰的 LO 声子伴线 (LO 声子能量为 43meV)。在 1.443eV 处的发光峰一般认为是涉及距价带顶 78meV 的受主能级^[2]。在 (84-10-8) 样品的光致发光光谱中, 同样出现与杂质碳有关的 $\sim 1.490\text{eV}$ 的发光峰和与 78meV 受主能级有关的 1.443eV 的发光峰, 但后者强度明显增加, 而且在 1.400eV 处出现了该峰的 LO 声子伴线。

2. 若我们考虑碳受主是 GaAs 禁带中相互竞争的两种复合中心, 则根据 $\sim 1.492\text{eV}$ 和 1.443eV 两发光峰的相对强度比就可了解两种不同受主的浓度比例, 即碳受主浓度与 78meV 受主浓度的比例。由光致发光的结果可以看出, (84-10-8) 样品中, 78meV 受主能级浓度很高。由于 78meV 受主能级一般仅在富镓条件下生长的 GaAs 晶体中出现, 而锭条尾部正是高度富镓的, 因此上述结果是预料之中。但是, 在 (84-10-7) 样品中的红外吸收光谱中, 却只观测到 200meV 受主能级所引起的吸收, 并没有观测到 78meV 受

主能级所引起的吸收。我们认为,这种现象进一步证实了 78meV 和 200meV 两个受主能级是同一双重受主的两个不同荷电状态(中性状态和一次电离状态)的电离能。在进行光致发光测量时,因为光照产生非平衡电子空穴对,双重受主由于俘获过量空穴而改变荷电状态,因此总能观测到中性状态下的双重受主参加复合过程产生的发光峰;而红外吸收测量时,样品基本上处于平衡态,红外吸收峰如何出现,与样品在平衡状态下双重受主的荷电状态有关,仅取决于样品中费米能级的位置。这意味着:对于红外吸收过程,若双重受主在平衡态主要处于中性状态,则其红外吸收峰应出现于低频区(571cm⁻¹等),相应的电离能为 78meV;若平衡态时双重受主主要处于一次荷电态,则情况正好相反,只能出现高频峰(1388cm⁻¹等),不能产生低频峰(或只有很弱的低频峰)。我们设想铈条(84-10)尾部的样品其费米能级在低温下不受碳受主能级($E_v + 26\text{meV}$)所控制,而是位于 78meV 附近的更高处,则在这种情况下,相当大部分的双重受主将处于一次电离状态,处于中性状态的双重受主只占很小的比例。这时,即使双重受主浓度很高,低温红外吸收光谱中也将可能只出现高频吸收峰而看不到低频吸收峰。

3. 变温霍尔测量

为了证实上面的设想,我们对样品(84-10-4)和(84-10-8)进行了变温霍尔测量。图5和图6分别画出了两块样品的载流子浓度和费米能级随温度的变化。在计算P型样品的费米能级位置时,如取价带顶的能量为零点,则

$$E_F = kT \ln \left(\frac{N_A}{p} \right)$$

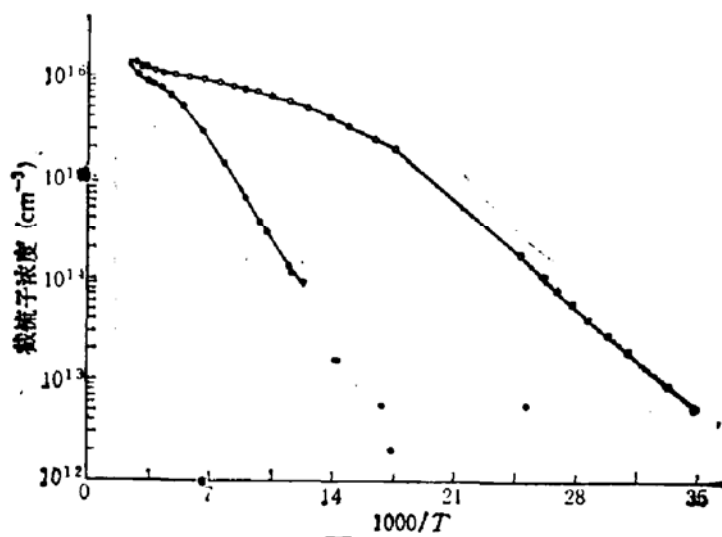


图5 两块P型 LEC-GaAs 样品中载流子浓度随温度的变化
○ 样品 84-10-4 ● 样品 84-10-8

N_v 为 GaAs 中价带的有效态密度。取空穴有效质量 $m_h^* = 0.491m_0$ 时,

$$N_v = \frac{(2\pi m_h^* kT)^{3/2}}{h^3} = 1.7 \times 10^{15} T^{3/2}.$$

p 为空穴浓度, T 为绝对温度。对结果有两点进行讨论:

1. 对于样品 (84-10-4), $(\ln p \sim 1/T)$ 曲线在相当宽的温度范围内是一根直线, 根据直线的斜率可以算出载流子的电离能为 25meV , 与报道的碳受主能级 (26meV) 接近。这表明, 从约 40K 到更低温度, 位于 $E_v + 26\text{meV}$ 的碳受主能级上空穴的激发决定了此样品中的空穴浓度。从图 6 该样品的 $E_F \sim T$ 曲线可进一步看到, 在 40K 以下, 费米能级已基本钉扎在 26meV 处的碳受主能级附近。在这种情况下, 由于 E_F 能级比 78meV 受主能级的位置低 $5kT$ 以上, 因此绝大部分双重受主应处于消电离的中性状态。此样品中红外吸收光谱中只出现低频峰的现象与此是一致的。

2. 对 (84-10-8) 样品的电学测量结果表明, 该样品存在严重补偿, 迁移率较低。此样品的室温载流子浓度虽与样品 (84-10-3) 接近, 但随温度下降减小得很快, 电阻率变得很高。当 $T = 60\text{K}$ 时, 此样品的载流子浓度比 (84-10-4) 低三个数量级。在更低温度进行测量时, 数据点比较分散, 表现出严重的不均匀性。由于多个受主能级对载流子统计具有贡献, 因此对实验曲线的分析必须采用参数拟合法, 才能算出正确的受主电离能和浓度, 但我们可以从 $E_F \sim T$ 曲线确定, (84-10-8) 样品的费米能级位置比样品 (84-10-4) 高, 并估计出在低温下大致位于价带顶上方 78meV 处附近。因此, 在低温下, 当样品处于平衡态时, 中性状态的双重受主所占的比例很小, 而一次电离状态则占很大部分。由此可以理解红外吸收光谱中高频峰很大, 但低频峰却甚小以至无法测出的原因。

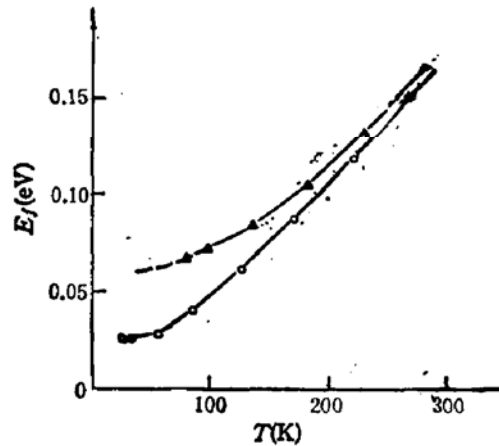


图 6 两块 P 型 LEC-GaAs 样品中费米能级位置随温度的变化
▲ 样品 84-10-8 ○ 样品 84-10-4

4. 双重受主性质的讨论

综上所述, 在锭条 (84-10) 中, 除了残留的碳杂质受主外, 主要的受主是电离能分别为 78meV 和 200meV 的双重受主。在偏离化学配比最严重的锭条尾部, 双重受主浓度最高。我们在另一些偏离化学配比较小的 LEC-P-GaAs 样品中, 未观测到与 78meV 受主能级有关的光致发光峰。这说明只有在富镓程度很高的条件下生长的晶体中才有较高浓度的双重受主。

由于已经证明锭条 (84-10) 占砷位的硼受主杂质很低, 我们认为这种双重受主不是由于硼所引起的, 而是 Ga_{As} 反位缺陷所引起的, 虽然 Ga_{As} 反位缺陷和 V_{As} 缺陷都可能在晶体中引入双重受主, 但一般认为 V_{As} 缺陷引入的能级应接近禁带中部, 而代替砷位的镓则可能处于价带上方不太深的位置^[9]。现在还不能排除双重受主是 Ga_{As} 的更复杂的络合物的可能性。但若其组态更为复杂, 则缺陷的对称性将低于 T_d 对称性, 受主的基态和激发态应受到微扰而发生分裂, 使相应的红外吸收峰产生分裂。图 3 中的 1388cm^{-1} 处的 11K 吸收峰半高宽约为 11cm^{-1} (1.4meV), 并不很大。因此, 把双重受主指认为 Ga_{As} 反位缺陷的看法^[3,4] 似是合理的。

四、结 论

研究了富镓条件下生长的未掺杂 P 型 LEC-GaAs 中存在的受主缺陷。在所研究的晶体中除了残留的 C_{As} 浅受主外, 还存在较深的双重受主(其一次和二次电离能分别为 78meV 和 200meV)。平衡时, 由于不同材料中费米能级位置不同, 双重受主可能处于不同的荷电状态。按照双重受主模型, 可以很好解释低温红外吸收, 光致发光和变温霍尔测量的实验结果。

由于该双重受主浓度随样品在锭条中的部位而变, 即随向富镓方向偏离化学计量比的程度而变, 我们的结果支持了把双重受主指认为 Ga_{As} 反位缺陷的看法。

本工作得到了吴灵犀、张泽华、王万年、何广平和张玉爱等同志在电学和光学测量方面的帮助。王占国同志和作者进行了有益的讨论, 谨表衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] J. A. Van Vechten, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 419(1975).
- [2] P. W. Yu, W. C. Mitchel, M. G. Mier, S. S. Li and W. L. Wang *Appl. Phys. Lett.*, **41**, 532(1982).
- [3] S. G. Bishop, B. V. Shanabrook and W. J. Moore, *J. Appl. Phys.*, **56**, 1785(1984); W. J. Moore B. V. Shanabrook and T. A. Kennedy, in "Semi-insulating 3—5 Compounds", p. 453(1984); B. V. Shanabrook et al. *ibid.* p. 302(1984).
- [4] K. R. Elliot, D. E. Holms, D. E. Chen and C. G. Kirpatrick, *Appl. Phys. Lett.*, **40**, 898(1982); K. R. Elliot, *Appl. Phys. Lett.*, **42**, 274(1983).
- [5] 江德生、宋春英、郑捷飞, 许振嘉, 《红外研究》**3**, 4(1984).
- [6] G. A. Gledhill, R. C. Newman and J. J. Woodhead *J. Phys. C Solid State Phys.*, **17**, L301(1984).
- [7] R. F. Kirkman, R. H. Stradling and P. J. Lin-Chung, *J. Phys. C Solid State Phys.*, **11**, 419(1978).
- [8] T. Baldreschi, N. O. Lipari, *Phys. Rev.*, **B9**, 1525(1973).
- [9] G. B. Bechlet, G. A. Baratt and M. Schuller, *Phys. Rev.*, **B24**, 915(1981).

Investigation on Double Acceptor States in P-type LEC-GaAs

Jiang Desheng, Song Chunying, He Hongjia and Xu Zhenjia

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

Abstract

Two groups of low temperature ($T \leq 40$ K) IR absorption peaks are observed for the as-grown samples, cutting respectively from top and tail parts of an ingot of the undoped P-type LEC-GaAs. The peaks at higher frequency region are identified to be due to intracenter transitions of a singly ionized acceptor with energy level at $E_v + 200$ meV, as previously reported in the case of Si-doped or electron irradiated P-type LEC-GaAs. Besides the absorption due to electronic transitions from ground state to $2p_{5/2}(T_8)$ and $2p_{5/2}(T_7)$ states, the absorption due to ground state to $3p_{3/2}$ state is observed.

The photoluminescence at 4 K and temperature-dependent Hall measurements confirm that there are double acceptors ($E_A = 78$ meV and 200 meV) existing in the undoped P-type LEC-GaAs throughout the whole ingot. The concentration increases along the direction of crystal growth. Our results support the suggestion that the double acceptors are due to Ga_{As} antisite defects.