

GaAsP 混晶中 Te 施主深能级的研究*

张文清 黄启圣 康俊勇

(厦门大学物理系, 厦门市, 361005)

1989 年 12 月 6 日收到

用深能级瞬态谱 (DLTS) 方法研究了组分范围为 $x = 0.11-0.95$ 的掺 Te 的 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 混晶中的深能级. 结果表明: 样品中出现的深能级可分为 A, B, C 三类, 其发射率激活能各约为: $E_A^{\Delta} = 0.18\text{eV}$, $E_B^{\Delta} = 0.28\text{eV}$, $E_C^{\Delta} = 0.38\text{eV}$. 其中只有 A 能级在 $x = 0.23-0.95$ 间的所有样品中出现, B 和 C 能级的出现不存在明显的规律性. 进一步研究了 A 能级的性质后, 认为它来源于 Te 替位杂质的 DX 中心, 而 B, C 能级的性质可能比较复杂.

主题词 深能级, DX 中心, 混晶半导体

一、引 言

III-V 族半导体混晶中普遍存在的施主深中心 (DX 中心), 由于其异常性质及对材料和器件性能的重要影响, 近年来十分引人注目. 已有的工作多数是对 AlGaAs 混晶中 DX 中心的研究, 在实验和理论两方面已有比较深入的研究结果^[1-2]. 与 AlGaAs 混晶比较, 对重要发光材料 GaAsP 混晶中施主深中心的研究尚较少, 多数工作只限于对个别组分的情况, 结果也显得不完全一致^[3-7]. 我们用 DLTS 方法, 对组分范围较宽的 n 型 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x:\text{Te}(x = 0.11-0.95)$ 材料中的施主深能级进行了研究.

二、实验方法

实验样品是组分不同的 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x:\text{Te}(x = 0.11, 0.23, 0.31, 0.39, 0.65, 0.75, 0.95)$ p⁺ 二极管. 用 MOCVD 方法在 GaAs ($x < 0.5$) 和 GaP ($x > 0.5$) 衬底上生长掺 Te 的 n-GaAsP 层. p 型层是 Zn 扩散的, 典型扩散条件为 710°C—810°C 下 5 分钟. 测量样品的 C-V 特性得到 n 区的电子浓度为 $(0.5-2) \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$. 通过扫描电镜的电子激发 X 射线分析确定样品的组分. 此外, 我们还对组分为 $x = 0.40$ 及 0.65 的掺 Te 的 GaAsP (p 层掺 Zn) 商用发光二极管 (LED) 进行了测量.

实验采用本实验室的 DLTS 测量系统, 设备包括经改进后响应时间为 0.1ms 的 Boonton 72BD 电容仪, Boxcar 取样积分器等. 为避免脉冲注入期间电容仪过载, 采用微动开关联接, 在脉冲注入时使电容仪断开. DLTS 测量率窗可取 $0.5-6 \times 10^3\text{s}^{-1}$, 脉冲宽度一般可为 $10\mu\text{s}-200\text{ms}$. 外接可变电容器以便在样品低温电容量变化较大时进行补偿

* 国家自然科学基金资助项目.

跟踪。所有数据处理都在 Apple II 微机和 MP1000 绘图上进行。

三、结果和讨论

(1) 对实验样品逐一进行 DLTS (77—300K) 测量。由率窗与谱峰温度的关系, 得到能级电子的热发射率 $e_{n0}(T)$, 再按 $\ln(e_{n0}/T^2) \sim 1/T$ 关系作线性拟合, 求得各能级的热发射率激活能 E_{n0} 。已经知道, 混晶无序效应及大的深能级浓度等对 DLTS 谱形, 尤其是谱宽及高度将产生影响。但实验表明, 一般情况下, 仍可用谱峰温度关系测量 E_{n0} ^[7-9]。这里, E_{n0} 相应于能级无序展宽后的热激活能的平均值。

实验结果发现, 除 $x = 0.11$ 的样品(不出现任何深能级)外, 其余各组分样品中出现的深能级可归为三类, 分别表示为 A, B, C。但只有 A 能级出现在 $x = 0.23—0.95$ 内的所有样品中, 它们的发射率激活能差别不大。B、C 能级的出现不存在明显的规律性。对 9 个不同组分样品的测量结果如表 1 所示。

表 1 不同组分的 GaAsP:Te 样品中的深能级及其热发射率激活能 E_{n0} 。

$E_{n0}(\text{eV})$	组分									
		0.11	0.23	0.31	0.39	0.40*	0.65	0.65*	0.75	0.95
能级										
A		—	0.17	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.19	0.20
B		—	0.28	0.28	0.28	—	—	—	—	—
C		—	—	—	—	0.38	—	0.38	0.41	0.37

说明: 1) 表中“—”表示不存在该能级(或小于设备灵敏度 10^{13}cm^{-3})。

2) 组分上标“*”表示该样品为商用发光二极管。

一些作者对 $x > 0.20$ 的掺 Te 的 GaAsP 的测量, 几乎都得到 E_{n0} 各为 0.16, 0.18, 0.20 或 0.22eV 的能级, 与这里的 A 能级相类似^[4-7]。但 B, C 能级的出现并不一致, 例如对组分 $x \sim 0.40$ 的掺 Te 杂质的 GaAsP 混晶, 不同作者得到样品中存在 A, B (0.27 或 0.28eV)^[5,7] 或 A, C (0.36, 0.38, 0.39, 0.40eV)^[4,6], 或同时存在 A, B, C 能级^[7]。

由于 B, C 能级不存在确定的组分关系, 与净施主浓度的关系也不明显, 且 B, C 能级的浓度都远小于 A 能级的, 这里主要报道对 A 能级的研究结果。

(2) 由 A 能级的发射率温度关系测量, 得到图 1 所示的 $\lg e_{n0}/T^2 \sim 1/T$ 关系, 由此求出各组分中 A 能级的热发射率激活能 E_{n0} , 结果已列于表 1 中。

由于 A, B, C 能级互相接近, 一般恒温电容瞬态方法较难适用, 这里我们仍用拟合 DLTS 峰高 $S(t_p)$ 与注入脉宽 t_p 关系的方法, 先得到在有限区域内能级的俘获系数的温度关系 $C_{n0}(T)$, 再由 $\ln(C_{n0} \cdot n_0/T^{1/2}) \sim 1/T$ 关系的线性拟合, 求得俘获激活能 E_{n0} 。在对 $S(t_p)$ 的实验数据进行拟合时, 考虑了俘获及发射激活能的混晶无序展宽效应^[9,10], 因此可有表达式:

$$1 - \frac{S(t_p)}{S(\infty)} = \int_{E_c}^{\infty} \int_{E_v}^{\infty} G(E_v) G(E_c) \exp[-(e_n + c_n \cdot n) t_p] dE_v dE_c \quad (1)$$

其中

$$G(E_s) = \frac{1}{\sqrt{\pi} B_s} \exp \left[- \left(\frac{E_s - E_{s0}}{B_s} \right)^2 \right] \quad (2)$$

$$G(E_c) = \frac{1}{\sqrt{\pi} B_c} \exp \left[- \left(\frac{E_c - E_{c0}}{B_c} \right)^2 \right] \quad (3)$$

式中, $S(t_p)$, $S(\infty)$ 分别为注入脉宽 t_p 时的谱峰高及饱和注入峰高; $G(E_s)$ 及 $G(E_c)$ 表示发射与俘获激活能的展宽的高斯分布; E_{s0} 及 E_{c0} 分别为发射及俘获激活能的平均值; B_s , B_c 为发射及俘获激活能的展宽系数. 实际拟合时, c_n 与 e_n 分别写成

$$c_n = c_{n0} \exp \left(- \frac{E_c - E_{c0}}{KT} \right); \quad e_n = e_{n0} \exp \left(- \frac{E_s - E_{s0}}{KT} \right).$$

这里 c_{n0} 及 e_{n0} 各相应于平均的俘获系数及发射率.

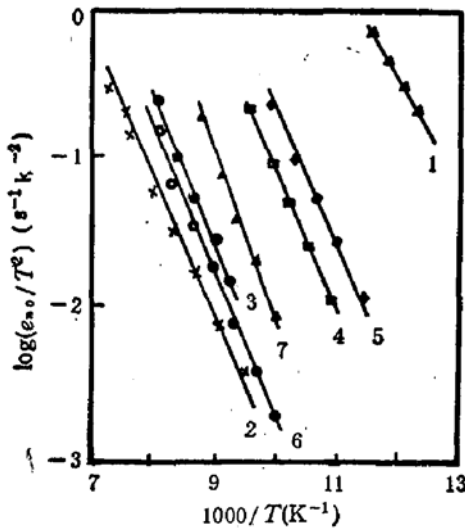


图1 不同组分样品中 A 能级的 Arrhenius 图

1x = 0.23, 2x = 0.31, 3x = 0.39,
4x = 0.40, 5x = 0.65, 6x = 0.75
7x = 0.95

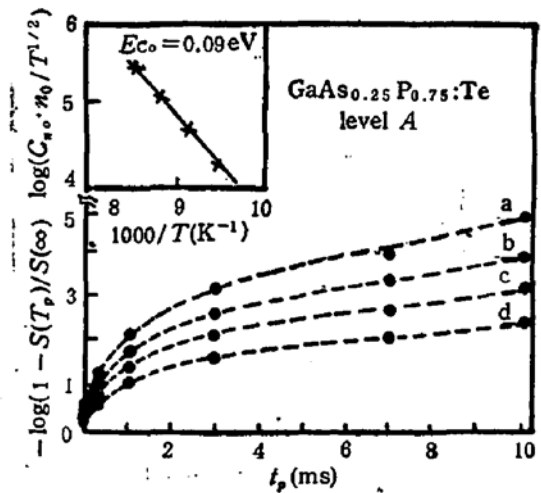


图2 $x = 0.75$ 样品中 A 能级的 $\left[1 - \frac{S(t_p)}{S(\infty)} \right]$ 与 t_p 关系的实验点 \bullet 与拟合曲线---. 左上插图为对应的 $\ln(c_{n0} \cdot n_0 / T^{1/2}) \sim 1/T$ 关系图. 其中 a - $T = 118\text{K}$, b - $T = 114\text{K}$, c - $T = 110\text{K}$, d - $T = 106\text{K}$

注意到(1)式中含有未知的载流子浓度的温度关系 $n(T)$, 因此不得不把测量限制在较小的温度范围内, 并近似地取 $n(T)$ 为常量. (1)式中也未包括其它一些因素, 例如大的能级浓度等的影响. 因此, 对于组分在 $x = 0.3-0.5$ 范围内样品的测量分析, 可能引入一定的误差.

图2是对 $x = 0.75$ 样品的俘获测量及按(1)式理论拟合的典型结果, 由左上插图的 $\ln(c_{n0} \cdot n_0 / T^{1/2}) \sim \frac{1}{T}$ 关系求得俘获激活能 $E_{c0} = 0.09\text{eV}$. 对于其它组分, 用相同方法得到的结果见图3(a). 图3(b)表示 $E_0(x) - E_{s0}(x) - E_{c0}(x)$, 即A能级的束缚能的组分关系. 可以看出, 与发射率激活能比较, GaAsP 中A能级的俘获势垒具有明显的组分依赖关系, 在 $x \sim 0.40$ 附近, E_{c0} 具有最小值. 对(1)式的拟合还可得到展宽参数 B_s , B_c 的数值, B_c 在 $30-50\text{meV}$ 间随组分变化, B_s 一般则比 B_c 小得多.

(3) III-V 族半导体混晶中的 DX 中心的大量研究中, 以对 AlGaAs 混晶中 Si 中

心的研究最为详细^[1-2]。表 1 及图 3 所示的 GaAsP:Te 中 A 能级主要参数的组分关系,

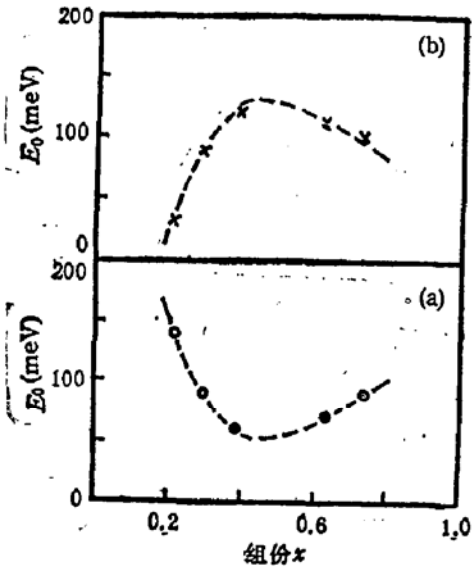


图 3 A 能级的俘获激活能(a)及能级束缚能(b)与组分的关系图

与 AlGaAs 的 Si DX 中心的已知结果十分相似^[11,12]: 即两者热发射激活能与组分关系不明显; 俘获激活能及能级束缚能具有明显的组分关系,且在 Γ 与 X 带交叉组分附近,俘获激活能有最低值,能级束缚能有最大值。对 Si DX 中心的上述参数的组分关系,已有理论模型加以解释。我们对 A 能级占主要成分的样品,进行了热激暗电容及光照电容的测量,也证明存在低温持久光电导现象。因此可以认为,这里的 A 能级来自 Te 替位杂质形成的 DX 中心。

(4) 初步实验表明, GaAsP:Te 样品中 B, C 能级的存在与否并不唯一取决于净施主 (Te) 浓度的高低,相同组分、净施主杂质浓度相近的不同样品中, A 能级存在,但 B 或 C 能级的出现与否没有确定的规律。另一方面,由于 B, C 能级的热激

活能与组分的关系不明显,以及 $x < 0.20$ 样品中不存在可测的 A, B, C 能级等事实,似乎可以认为, B, C 能级仍与 Te 杂质形成的 DX 中心相关,但其性质及结构可能比较复杂。文献上看到一些作者的结果^[5,7],表明类似于这里的 B, C 能级也具有 DX 中心的一般性质,特别是它们具有比能级热离化能大得多的光离化能。如果这里的 A, B, C 能级源出于同一的 Te DX 中心,这不但要求进一步的实验判断,也要求目前有关 DX 中心的理论模型作出新的努力: 两个或多个 DX 能级来源于同一中心的不同荷电态,或只是相应于同一初态深能级对位于不同导带底 (Γ, L 或 X 带) 中末态的跃迁,甚至是反映混晶无序诱导的能级分裂? AlGaAs:Si, AlGaAs:Te 与 AlGaAs:Sn 中存在两个深能级, AlGaAs:Si 中 DLIS 谱的多峰结构,都反映类似的问题^[13-16]。

四、结 论

对组分范围较宽 ($x = 0.11-0.95$) 的掺 Te n 型 GaAsP 混晶,用深能级瞬态谱方法研究其中的深能级,结果表明,样品中出现的深能级可归为 A, B, C 三类,其中, A 能级在 $x > 0.20$ 的所有样品中出现,而 B 及 C 能级是否出现不存在确定的与组分和净施主 (Te) 杂质浓度的关系。本文仔细测量了 A 能级的热发射及俘获激活能及其组分关系,认为 A 能级来源于 Te 替位杂质形成的 DX 中心,而 B 及 C 能级可能也与 Te 杂质有关,但性质比较复杂。

参 考 文 献

- [1] D. V. Lang, in Deep Center in Semicond. (ed, S. T. Pantelides), Gordon and Breach, New York, 1986, 489.
- [2] 李名复等: "AlGaAs 中 DX 中心的研究进展" 第 7 届半导体物理学术会议论文集, p. 378(1989).

- [3] R. A. Craven and D. Finn, *J. Appl. Phys.*, **50**, 6334(1979).
 [4] I. O. Henning and H. Thomas, *Solid state Electronics*, **25**, 325(1982).
 [5] E. Calleja, E. Munoz, B. Jimenes, A. Gemez and F. Garcia, *J. Appl. Phys.*, **57**, 5295(1985).
 [6] Y. Tokuda, A. Usami, H. Shiraki and T. Wada, *J. Appl. Phys.*, **62**, 1298(1987).
 [7] M. Kaniewska and J. Kaniewski, *J. Appl. Phys.*, **63**, 1086(1988).
 [8] J. Y. Kang and Q. S. Huang, *J. Luminescence*, **40/41**, 365(1988).
 [9] M. Kaniewska and J. Kaniewski, *Solid state Communications*, **53**, 485(1985).
 [10] 王占国, 半导体学报, **6**, 132(1985).
 [11] E. Calleja, A. Gomez and E. Munoz, *Appl. phys. Lett.*, **52**, 383(1988).
 [12] N. Chand, T. Henderson, J. Klein, T. Masselind R. Fisher, Y. C. Chang and H. Morko, *Phys. Rev.*, **B30**, 4481(1984).
 [13] 葛维银、吴荣汉, 半导体学报, **7**, 254(1986).
 [14] M. Tachikawa, M. Mizuta and H. Kukimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23**, 1594(1984).
 [15] D. J. Chadi and K. J. Chang, *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 873(1988).
 [16] P. M. Mooney, T. N. Theis and S. L. Wright, *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 2546(1988).

Study on Deep Donor Levels in Te-Doped GaAsP

Zhang Wenqing, Huang Qisheng and Kang Junyong

(Department of Physics, Xiamen University, Xiamen)

Abstract

Deep donor levels in Te-doped GaAs_{1-x}P_x for the composition range of $x=0.11-0.95$ have been studied by Deep level Transient Spectroscopy (DLTS). Three kinds of deep levels A, B and C with emission activation energies of $E_c^A = 0.18\text{eV}$, $E_c^B = 0.28\text{eV}$, and $E_c^C = 0.38\text{eV}$ were observed in these samples except for the sample with composition of $x=0.11$. Only level A appears in all samples. No any regularity for the presentation of B and C levels was able to find. After further study on the emission and capture properties as well as their composition dependence for level A, it is considered that level A is originated from the DX center formed by substitutional Te impurities and the properties of B and C levels might be more complicated.

Key words Deep level, DX center, GaAsP semiconductor