

GaAs 中过渡族杂质 Pd 和 Zr 有关的深中心

马 红 杨锡震

(北京师范大学物理系 北京 100875)

周 洁 卢励吾 封松林

(中国科学院半导体研究所 半导体超晶格国家重点实验室 北京 100083)

摘要 采用结谱、光荧光等技术对 Pd 和 Zr 在 GaAs 中的光学和电学性质进行了研究. 在 GaAs : Pd 中观测到三个能级, 分别位于导带下 0.4eV、0.60eV 和价带上 0.69eV. 在 GaAs : Zr 中也观测到三个能级, 分别位于导带下 0.43eV 和价带上 0.32eV 和 0.55eV. 基于深中心所表现出的 Poole-Frenkel 效应, 讨论了一些中心对应的荷电态, 对它们的俘获和对光致发光的影响也作了研究. 结果表明: Pd 和 Zr 在 GaAs 中均不是有效的复合中心.

PACC: 7155, 6170T, 7280E

1 引言

对于 3d 过渡族金属杂质在半导体中的行为已作过不少工作, 并取得了一些有益的进展^[1-3]. 此项工作的一个自然的延伸是对 4d 过渡金属杂质在半导体中行为的研究. 对 4d 杂质在 Si 和 GaAs 中的研究已有一些报道^[4-7]. 除了物理方面的兴趣, 此课题在应用方面也很有价值. 例如: Cr 是通常用来形成半绝缘 III-V 族化合物半导体材料的一种杂质, 但它的热稳定性不好, 寻找能替代 Cr 的更理想的掺杂剂, 是人们研究半导体材料中过渡族元素杂质行为的一个动力^[8]. 另外, 过渡族杂质能级也可以用作确定异质结中能带不连续量的参考能级^[8]. 本工作对两种 4d 杂质在 GaAs 中的光学和电学性质进行了实验研究, 包括 4d 杂质 Pd 和 Zr 在 GaAs 材料中的能级位置、荷电状态、光与热的俘获行为和对光致发光的影响等.

2 实验

2.1 样品

采用水平区熔生长的 N 型和 P 型 GaAs 作为初始材料. 其掺杂剂分别为 Te 和 Zr, 自由

马 红 女, 1968 年生, 硕士, 助教
杨锡震 男, 副教授, 1939 年生, 从事固体中的杂质缺陷实验研究
1993 年 11 月 18 日收到初稿, 1994 年 3 月 11 日收到修改稿

载流子浓度为 $1-2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$.

Pd 用两种方法引入:一是采用离子注入进行掺杂,注入能量为 500keV,剂量为 $5 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$,注入后在高纯氮气氛围保护下在 970℃ 时进行非相干光快速退火,时间为 10s. 一是在一块 N 型 GaAs 样品上溅射钨,然后采用通常的热扩散方法封管掺钨. Zr 采用离子注入法引入,注入与退火条件与 Pd 同.

退火后的样品去除表面层后,在正面(注入面)上对 N 型与 P 型样品分别蒸发 Au 和 Al 形成肖特基势垒,背面则分别用 Au-Ge-Ni 和 Au-Zn 合金制作欧姆接触.

将 N 型与 P 型 GaAs 样品各一片,经历除掺 Pd 和 Zr 以外的所有工艺,做成参考样品,以便比较.

2.2 实验装置

DLTS 测量使用的是瑞典 Innovance AB 型深能级瞬态谱仪. 用于光电容测量的设备装置如下:一台 Boonton 72B 电容计用作样品电容测量,其输出直接送入记录仪,光源由碘钨灯、Ge 滤光片和强光单色仪组成. 样品置于带光学窗口的氦流式低温恒温带中,温度可在 77—300K 范围内调节并控温,用真空热电偶作探测器对不同波长的光强进行了校准.

光荧光测量用一台 Ar^+ 激光器作为激发光源,Ge 探测器用来接收发光信号,样品置于 10K 的恒温器内.

3 实验结果

3.1 DLTS

掺 Pd 和 Zr 后的 N 型与 P 型 GaAs 样品的 DLTS 谱示于图 1、图 2 中,外加偏压为 1.5V,率窗为 2.07ms,在图 1、图 2 中,还给出了 N 型和 P 型参考样品的 DLTS 谱以便比较.

在不同温度下测得的这些中心的多子俘获截面数据列于表 1.

表 1 一些深中心的多子俘获截面的温度关系

N-GaAs : Pd(E_3)		N-GaAs : Zr(E_4)		P-GaAs : Zr(H_3)	
T(K)	$\sigma \times 10^{-21} \text{cm}^2$	T(K)	$\sigma \times 10^{-21} \text{cm}^2$	T(K)	$\sigma \times 10^{-20} \text{cm}^2$
281.6	0.47	242.2	1.02	252.6	2.98
283.9	0.65	256.3	2.62	277.5	2.66
289.1	0.90	267.6	3.75	284.7	2.52
309.5	2.21	276.8	4.35	289.3	2.41
312.6	2.36	294.5	8.65	/	/

由图 1 可以看到:在 N-GaAs : Pd 的 DLTS 谱中,至少出现了三个峰,其相应能级为 E_1 (0.28)、 E_2 (0.40) 和 E_3 (0.66),对比参考样品的谱, E_1 能级可能与参考样品中出现的能级 E (0.29) 相似,但在扩散 Pd 的 N-GaAs 样品中,仅有 E_3 能级出现,估计 E_3 (0.66) 这一能级应与杂质 Pd 有关,而 E_2 能级可能与离子注入有关. 在 P-GaAs : Pd 的样品中,出现了 H_1 (0.23) 和 H_2 (0.69) 两个能级,它们均未出现于参考样品中.

在 N-GaAs : Zr 的 DLTS 谱中(见图 2),除多子陷阱能级 E_4 (0.43) 外,还出现了一个少

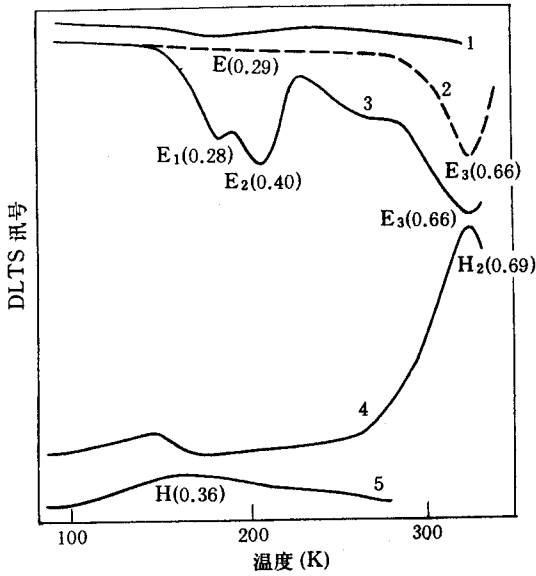


图 1 GaAs : Pd 的 DLTS 谱
 曲线 1, N-GaAs, 2, N-GaAs : Pd (扩散)
 3, N-GaAs : Pd (离子注入),
 4, P-GaAs : Pd, 5, P-GaAs

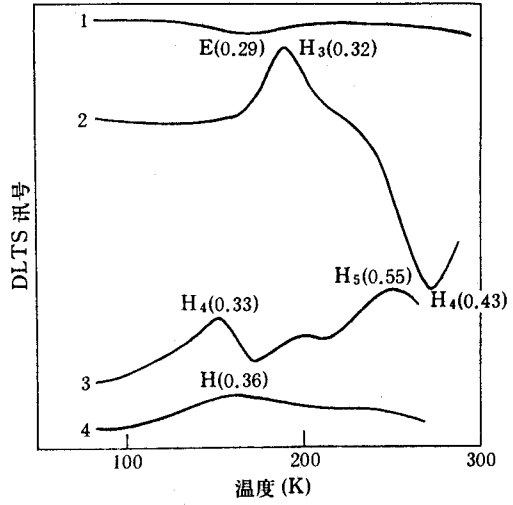


图 2 GaAs : Zr 的 DLTS 谱
 曲线 1, N-GaAs, 2, N-GaAs : Zr
 3, P-GaAs : Zr, 4, P-GaAs

子陷阱能级 $H_3(0.32)$, 在一个理想的肖特基势垒样品的 DLTS 谱中通常不能检测到少数陷阱, 因为在这样的样品结构中, 在 DLTS 测量条件下不会出现少数注入, 对此少数陷阱, 我们将在后面予以讨论. 在 P-GaAs : Zr 的 DLTS 谱中, 出现了 $H_4(0.33)$ 和 $H_5(0.55)$ 等能级, 而在参考样品中观测到 $H(0.36)$ 这一能级, 以下仅只讨论 H_5 这一与杂质 Zr 有关的能级.

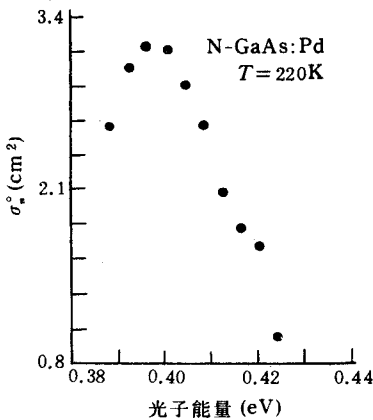


图 3 N-GaAs : Pd (E_3) 在 220K 时的电子光电离截面谱

当增大加于样品上的偏压时, 对于 P-GaAs : Pd 和 N 型与 P 型 GaAs : Zr 样品均观测到 DLTS 峰向低温方向移动, 这反映了这些深中心热发射率的增加, 导致实测有关中心表观热激活能值的减小. 此现象估计与 Poole-Frenkel 效应有关, 对此将在后面进一步予以讨论, 值得注意的是在 N-GaAs : Pd 中未观测到此效应.

3.2 光电容

由光电容测量得到 220K 时 N-GaAs : Pd 的电子光电离截面谱 $\sigma_2^0(h\nu)$ 见图 3. 温度的选择是考虑到在 220K 时, 深中心 E_1 和 E_2 均已很快发射完电子(它们在此温度时的热发射时间常数约为 $10^{-4} - 10^{-3}$ 秒), 而样品中最主

要的中心 E_3 , 其相应热发射时间常数比 10^2 秒还要长, 因此在填充脉冲转向反偏后所引起的电容弛豫过程将主要是由于 E_3 能级的电子发射所造成, 而 E_1 和 E_2 能级的电子发射带来的干扰则可以忽略. $\sigma_a(h\nu)$ 谱中低能侧的截止是由于测量装置的波长限制所致.

3.3 光致发光谱(PL)

图 4 和图 5 示出了 10K 时 N 型与 P 型 GaAs 样品与掺有杂质 Pd 与 Zr 的 PL 谱. 在 N 型参考样品中只出现一个峰, 它源于带-带复合, P 型参考样品的谱中则出现两个峰, 位于 1.510eV 处的峰为带-带复合发光所造成, 位于 1.492eV 处的峰由其能量位置判断为导带-受主的复合发光峰.

由图 4 可见, 对于 N 型样品, Pd 或 Zr 的掺入均在 PL 谱上诱发一个新的峰, 其能量较背景峰为低, 同时带-带复合峰的强度减小, 减小程度随掺入 Pd 和 Zr 而不同, 掺入 Pd 时, 降低得多, 而掺入 Zr 时则降低较少. 对于 P-GaAs (图 5), 掺入 Pd 和 Zr 引起了 PL 谱中两个峰的相对强度的变化, 高能峰相对于低能峰的相对强度明显降低.

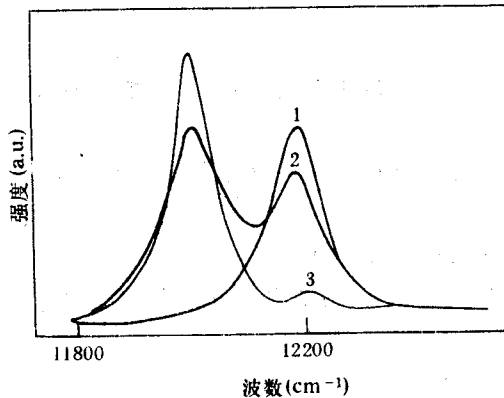


图 4 N-GaAs 中掺 Pd, Zr 的 PL 图

1, N-GaAs 2, N-GaAs + Pd 3, N-GaAs + Zr

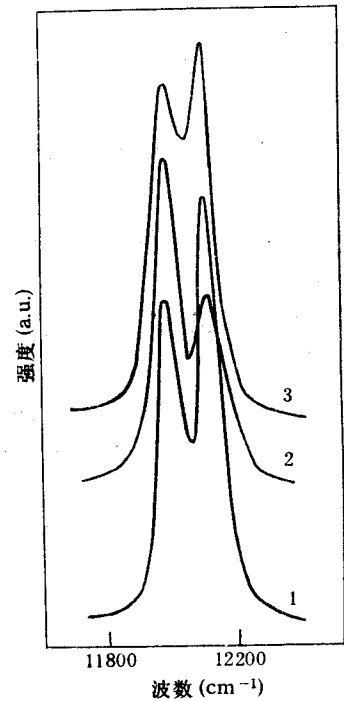


图 5 P-GaAs 中掺 Pd, Zr 的 PL 图

1, P-GaAs 2, P-GaAs + Pd 3, P-GaAs + Zr

4 讨论

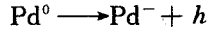
4.1 深中心的荷电态

通常认为 $3d$ 过渡金属杂质在 III-V 族化合物中作为替位杂质占据 III 族元素的格点上^[9]. 我们假定 $4d$ 过渡族金属杂质也有类似的行为, 在 GaAs 中取代 Ga 原子而成为替位杂质.

自由 Pd 和 Zr 原子的电子组态分别为 $(Kr)4d^{10}$ 和 $(Kr)4d^5 5s^2$, 掺入 GaAs 取代 Ga 原子后, 在中性态时它们的组态分别为 $Pd^0(d^7)$ 和 $Zr^0(d^1)$, 在单重离化态则分别为 $Pd^+(d^6)$ 和 $Zr^+(d^0)$, 而在单荷负电态则分别为 $Pd^-(d^8)$ 和 $Zr^-(d^2)$, 它们可对应于两个能级: 施主能级

(Pd⁺/Pd⁰)或(Zr⁺/Zr⁰)和受主能级(Pd⁰/Pd⁻)或(Zr⁰/Zr⁻).

如前所述,在 P-GaAs : Pd 及 N 型和 P 型 GaAs : Zr 中均观测到了 Poole-Frenkel 效应,一个能表现出这种效应的中心在载流子发射前应处于中性或离化态,这样,中心对将由之发射的载流子形成一个吸引势.当外加电场时,此吸引势的势垒将沿电场方向倾斜,从而降低了将要发射的载流子的有效势垒高度,于是增大了该载流子的热发射速率,例如对于 P-GaAs : Pd,若在空穴发射前,Pd 处于中性态 Pd⁰,则空穴发射过程为



在 DLTS 测量中观测到的相应能级 H_2 应该对应于(Pd⁰/Pd⁻),在空穴发射过程中,Pd⁻与 h 间存在一吸引势,空穴在由该能级发射前需越过此吸引势造成的势垒,当外加电场时,则有效势垒高度降低,空穴发射变得容易,这正是实验中观测到的现象.通常肖特基势垒的空间电荷区内的电场是足够强的,足以引起明显的 Poole-Frenkel 效应,这种效应约可使表观激活能降低 20%.我们在 N-GaAs : Pd 样品的 E_3 能级上未观测到 Poole-Frenkel 效应,那么该中心在发射电子前可能处于 Pd⁻ 荷电态,这样,由 DLTS 测量观测到的 E_3 能级应对应于(Pd⁰/Pd⁻).

由类似的讨论,可将 N-GaAs : Zr 中的 E_4 能级指认为(Zr⁺/Zr⁰),而将 P-GaAs : Zr 中的 H_5 能级指认为(Zr⁰/Zr⁻).

4.2 俘获势垒

从表 1 可以看出不同温度下各中心的俘获截面 σ_n 和 σ_p 的明显变化趋势.对 N-GaAs : Pd 中的 E_3 中心和 n-GaAs : Zr 中的 E_4 中心, σ_n 随温度升高而增大,而对 P-GaAs : Zr 中的 H_5 中心的 σ_p 却呈现相反的趋势.

在不同的俘获机制中,多声子发射机制表现在俘获截面随温度升高而增大的热俘获行为,它遵循以下规律^[10]

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-E_B/kT) \quad (1)$$

式中 E_B 为俘获势垒高度,而级联过程则表现出俘获截面随温度升高而减小的行为,它遵循以下规律^[11]

$$\sigma(T) \propto T^{-m} \quad (2)$$

其中 $4 \leq m \leq 1$.

将 E_3 和 E_4 的 $\sigma_n(T)$ 的数据拟合于(1)式,求得 E_B 值分别为 0.37eV 和 0.23eV,于是求得 E_3 和 E_4 能级与导带底的能量距离分别为 $E_3^s = (0.66 - 0.37)\text{eV} = 0.29\text{eV}$, $E_4^s = (0.43 - 0.23)\text{eV} = 0.20\text{eV}$.至于相应的位形坐标图,则有待进一步的工作才能确定.

将 P-GaAs : Zr 中心能级 H_5 的 $\sigma_p(T)$ 数据拟合于(2)式,得到 $m = 1.49$,考虑到 H_5 中心的俘获截面在观测的各中心中较大,所以该中心表现出级联俘获行为似是合理的.

4.3 光致发光谱

杂质 Pd 和 Zr 在 GaAs 中的掺入,引起了原始 GaAs 样品 PL 谱的明显变化:

- 1,带-带跃迁变弱(除 P-GaAs : Pd 样品外),
- 2,诱发(对于 N 型样品)或增强(对于 P 型样品)了低能峰,
- 3,增大了总的积分强度.

考虑到低能峰的峰值能量,它不可能与 Pd 或 Zr 有直接联系,而主要与浅掺杂杂质有

关,可能 Pd 与 Zr 与浅杂质 Te 和 Zn 间有较强的相互作用,而诱发或增强了浅杂质与带间的复合峰.由荧光光谱的总积分强度的增加,可得出 Pd 和 Zr 在 GaAs 中均不是有效复合中心的结论.

4.4 关于少子陷阱 H_3

此少子陷阱是在肖特基结中观测到的,在 DLTS 测量中,理想的肖特基结不会出现少子注入,因此可推测此样品的肖特基结是非理想的,也有一种可能是注入剂量过大,导致注入层内形成一 P 型层,这需进一步实验来验证.

4.5 $\sigma_n^0(h\nu)$ 谱

图 3 所示 E_3 中心的 $\sigma_n^0(h\nu)$ 谱具有不寻常的形状.通常,一个简单深中心的 $\sigma_n^0(h\nu)$ 谱由一低能阈值开始迅速上升,达到极大值后又缓慢下降^[12],不形成锐峰状谱.对于具有激发态并表现出光—热两步激发行为的深中心,其 $\sigma_n^0(h\nu)$ 谱则可在主阈值的低能侧出现一次峰^[13],在另一种情况下,如 Allen 所指出的^[14],当跃迁波函数具有节点时, $\sigma_n^0(h\nu)$ 谱可出现一个位于 $h\nu_1$ 的锐峰和另一个极大值位于 $2h\nu_1$ 处的宽带,图 3 所示的 $\sigma_n^0(h\nu)$ 谱均不属于以上几种形状,为解释此谱形,尚需做进一步的研究.

5 小结

采用 DLTS 技术研究了 N 型与 P 型掺 Pd 和 Zr 的 GaAs 材料中引入的深中心,由 Pd 注入引起的能级为 E_2 、 E_3 和 H_2 ,它们的表观激活能分别为 $E_c - 0.40\text{eV}$ 、 $E_c - 0.66\text{eV}$ 和 $E_v + 0.69\text{eV}$.由 Zr 注入引入的有关能级为 E_4 、 H_3 和 H_5 ,它们的表观激活能分别为 $E_c - 0.43\text{eV}$ 、 $E_v + 0.32\text{eV}$ 和 $E_v + 0.55\text{eV}$.

对于 E_3 、 E_4 和 H_5 中心,由不同温度下测量的多子俘获截面得出:前两个中心表现出多声子发射的俘获行为,求得它们的俘获势垒分别为 0.37eV 和 0.23eV ,而 H_3 中心则表现出级联俘获行为.

H_2 、 E_4 和 H_5 三个中心表现出 Poole-Frenkel 效应,而对于 E_3 中心则无此效应,据此,我们试探性地作出以下指认: H_2 和 E_3 为 $(\text{Pd}^0/\text{Pd}^-)$ 分别向价带和导带发射, E_4 为 $(\text{Zr}^+/\text{Zr}^0)$, H_5 为 $(\text{Zr}^0/\text{Zr}^-)$.

由 Pd 和 Zr 的掺入引起的 PL 谱变化,可得出结论为: Pd 和 Zr 在 GaAs 中均不是有效的复合中心.

参 考 文 献

- [1] V. F. Masterov, Sov. Phys. Semicond., 1984, 18: 1.
- [2] E. R. Weber, Appl. Phys., 1983, A30: 1.
- [3] S. G. Bishop, J. Baranowski, D. J. Robbirs, P. J. Dean *et al.*, Deep Centers in Semiconductors, ed. by S. Pandelites (New York: Goren and Brench) 1986, ch. 8, 9, 10, 11.
- [4] Zhou Jie, Ji Xiujiang *et al.*, Material Science Forum, 1989, 38—41: 457.
- [5] 吴汲安、唐九耀, 半导体学报, 1988, 9: 27.
- [6] 周洁, 马红, 卢励吾, 韩志勇, 红外与毫米波学报, 1993, 12: 1.

- [7] V. V. Ushakov, A. A. Gippius, *Sov. Phys. Semicond.*, 1982, **16**:1042.
- [8] A. A. Gippius, V. V. Cherngaev *et al.*, *Materials Science Forum*, 1989, **38-41**:779.
- [9] B. Clerjaud, *J. Phys. C, Solid State Phys.*, 1985, **18**:3615.
- [10] M. Jaros, *Deep Levels in Semiconductors*, Bristol, Adam Hilger Ltd, 1982, ch. 8, 183.
- [11] M. Lax, *Phys. Rev.*, 1960, **119**:1502.
- [12] G. Lucovsky, *Solid State Communications*, 1965, **3**:299.
- [13] Xizhen Yang and J. W. Allen, *Semicond. Sci. Technol.*, 1991, **6**:243.
- [14] J. W. Allen and Jia Zhen Zheng, *Phys. Rev.* 1994, **B44**:9039.

Transition Group Impurities Pd and Zr Related Deep Centers in GaAs

Ma Hong and Yang Xizhen

(Department of Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875)

Zhou Jie, Lu Liwu and Feng Songlin

*(National Laboratory for Superlattices and Microstructures,
Institute of Semiconductors, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083)*

Received 18 November 1993, revised manuscript received 11 March 1994

Abstract The optical and electrical properties of Pd and Zr in GaAs have been studied by using junction spectroscopy and photoluminescence techniques. Three levels, $E_c - 0.40\text{eV}$, $E_c - 0.66\text{eV}$ and $E_v + 0.69\text{eV}$, were observed in GaAs : Pd. Three levels, $E_c - 0.43\text{eV}$, $E_v + 0.32\text{eV}$ and $E_v + 0.55\text{eV}$ were observed in GaAs : Zr. Based on the Poole-Frankel effect, the charge states related to the centers are discussed. The capture and photoluminescence behaviors are also studied.

PACC: 7155, 6170T, 7280E