

掺 Ge ZnSe 的稳恒光电导 及其局域性效应*

张 雷 胡古今 戴 宁 陈良尧

(复旦大学物理系 半导体物理实验室, 上海 200433)

摘要: 在一定的温度以下, 某些半导体材料的光电导效应在激发光源撤去以后会持久地保持下去, 当温度升高超过这个温度(称为淬变温度)以后, 这种持续的光电导现象会消除, 称为稳恒光电导现象。而且这种光电导效应具有很强的局域性。采用电学测量方法, 通过测量激光照射前后电导率随温度的变化研究了掺 Ge 的 ZnSe 的稳恒光电导效应, 结果发现淬变温度高达 210K 的稳恒光电导效应。并通过研究光电阻随光照位置变化的趋势研究了这种光电导的局域性特性, 结果发现在淬变温度以上局域性随稳恒光电导消失而消失。

关键词: 稳恒光电导; ZnSe; 掺 Ge; 局域性效应

PACC: 7240; 7220; 7865; 6320P

中图分类号: O472⁺.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2000)06-0559-05

PPC Effect and Localization in Ge-doped ZnSe Epilayer*

ZHANG Lei, HU Gu-jin, DAI Ning and CHEN Liang-yao

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Received 27 May 1999, revised manuscript received 22 September 1999

Abstract: Some semiconductor materials exhibit a persistent photoconductivity, which is strongly localized in the region which is pre-exposed to the light below a certain temperature. When the temperature exceed this temperature (called quench temperature), the persistent photoconductivity and the localization will disappear. The persistent photoconductivity with its localization effect of the Ge-doped ZnSe semiconductor is studied by measuring its conductivity before and after laser illumination. The results show that the

* 国家自然科学基金资助项目[Project Supported by National Natural Science Foundation of China].

ZHANG Lei (张雷), male, born in 1972. Postgraduate for Master, working on the optical properties of semiconductor.

HU Gu-jing (胡古今), male, born in 1964. Postgraduate for Master, working on the optical properties of semiconductor.

DAI Ning (戴宁), male, born in 1959. He is a professor, working on the optical properties of semiconductor
1999-05-27 收到, 1999-09-22 定稿

quench temperature of PPC is about 210K. The localization is also studied by the electrically measuring method. The variation of the resistivity with the position of laser beam scanning the sample below the quench temperature is not observed when the temperature is higher than the quench temperature. The localized PPC effect is mainly attributed to the Coulomb interaction theoretically.

Key words: PPC effect; ZnSe; Ge doping; localization effect

PACC: 7240; 7220; 7865; 6320P

Article ID: 0253-4177(2000)06-0559-05

1 引言

对于某些半导体材料,在撤去光照后光电导并不会马上消失,而会稳恒地保持不变,此种效应称作稳恒光电导效应(Persistent Photoconductivity, 缩写为 PPC). 同时这种效应还具有局域性,即产生的高光电导区只局限于材料上受到光照的区域,光电子不会向未经光照过的地方扩散。

这种带有局域特性的稳恒光电导效应仅在某些深能级掺杂半导体中出现。当施主杂质掺入半导体时,在通常状况下是形成浅能级的施主杂质态。可是在某些材料中也会形成深能级态,称之为 DX 态。一般来讲,在已观察到局域 PPC 效应的材料中,一个中性的浅能级杂质可以捕获另外一个中性浅能级杂质电离的电子,经过晶格弛豫,形成一个带负电的深能级中心。这个过程可以由如下公式表示^[1]:



或统一写成



(1)–(3)式中的 d^0 和 d^+ 分别表示中性和电离的浅施主杂质; e 为电子; DX^- 代表带负电的深能级中心。理论计算表明,在这些材料中,DX 态的能量比浅施主态的能量低,因此电子主要是被捕获在 DX 中心。当光照射到材料上,DX 中心的电子被激发到导带,使 DX 中心变成普通的浅施主态。而这种浅施主态是一种亚稳态,当光照射后,电子要回到 DX 中心。但在 DX 态的形成过程中,晶格发生了畸变,电子要回到 DX 中心必须要克服这个因晶格畸变所形成的势垒^[2]。如果得不到足够的能量,电子会长期呆在导带,这就产生了稳恒光电导效应。目前已经有很多III-V 族化合物半导体,如 GaAs : Si、Al_xGa_{1-x}As : Se^[3–5] 和 II-VI 族半导体化合物,如 Cd_{1-x}Zn_xTe : Cl^[6,7]、Cd_{1-x}Mn_xTe : In^[8]、ZnSe : Ga^[9–11] 等材料中发现了这种效应。

Ge 是IV 族元素,它在III-V 族半导体中既可以作为施主杂质替代III 族元素,又可以作为受主杂质替代V 族元素。然而 Ge 在 II-VI 族半导体中却不具备这种双重特性。电子顺磁共振(EPR)研究表明 Ge 在 ZnSe 中作为二价施主(double donor) 杂质替代 Zn 原子^[12]。Giapis 等人用光致发光光谱方法研究了同为IV 族元素的 C 原子在 ZnSe 中的电子态,并指认了光致发光光谱中同 C 杂质相应的发光峰^[13,14]。但是,由于对 II-VI 族材料中 IV 族杂质元素行为的了解几乎为零,加上 II-VI 族材料中的杂质情况很复杂和光致发光光谱受其它因素的影响很大等原因,研究结果的可信度受到质疑。果然以后的研究又否定了这种指认^[15]。除了 EPR 以外,尚未看到其它关于 ZnSe : Ge 材料研究的报道,因此,目前对这种杂质在 ZnSe 中的特性了解甚少。

本文通过研究在掺 Ge 的 ZnSe 材料中的稳恒光电导现象,来研究 Ge 在 II-VI 族材料中的特性,并对所取得的结果给予初步的解释。

2 样品制备和实验过程

我们研究的样品是 Ge 掺杂 ZnSe 外延层。外延层用分子束外延方法生长在半绝缘的 GaAs(001)衬底

上,生长温度为270°C.外延层的厚度约为 $2.13\mu\text{m}$.将银(Ag)用热蒸发在ZnSe表面作欧姆接触电极,电极宽度为1mm,两个电极间相距4mm.样品的构造见图1.

测量时,首先在暗室中将样品温度从室温降低到85K,然后用波长为632.8nm的He-Ne激光照射样品表面.当电导率达到平衡后,移去激光,仍在暗室中将样品温度升到室温.实验测量的是在升温过程中样品电导率随温度的变化.为了测量光电导的局域特性.我们将激光光斑聚焦到0.5mm(直径),以达到局部照射样品的目的.然后让光斑从一个电极慢慢移到另一个电极,即让激光所激发的高电导率区接通两个电极.我们在133K测量了光斑移动过程中样品电导率的变化.

3 实验结果和讨论

图2给出了暗室中测到的降温过程中外延层电导率 σ_0 和经激光照过以后升温过程中样品电阻率 σ 随温度 T 的变化关系,显然升

降温曲线不重合.电阻率的变化主要受到声子散射、杂质态对电子俘获的影响.随着温度的降低,声子的散射作用减小使得载流子的迁移率提高,这将使电导率增加.另一方面,在降温过程中杂质态对电子的俘获效应逐步增强,导致电导率下降.从图2的结果来看,显然杂质中心对电子的俘获效应占主导地位,所以电导率随温度的降低而下降.被激光照过以后样品的电导率显著增加,并且在激光移去以后样品依然保持高电导率,这说明材料具有稳恒光电导效应.

为了更好地反映这种稳恒光电导效应,图3给出了 (σ/σ_0) 随温度的变化.当激光照在样品表面,束缚在杂质态的电子被激发到导带成为自由电子,使样品的电导率迅速增加(光生自由电子不可能来自价带,因为激发光子的能量远小于材料的禁带宽度).在移去激光后,由于存在俘获势垒,导带电子不能被杂质中心俘获.随着温度的升高,声子散射效应越来越大.电子不断从声子获得能量来克服俘获势垒,从而被杂质中心俘获,导致光电导消失(即 σ/σ_0 趋于1).从图3可以看出材料的PPC猝灭温度 T_g 约为210K.

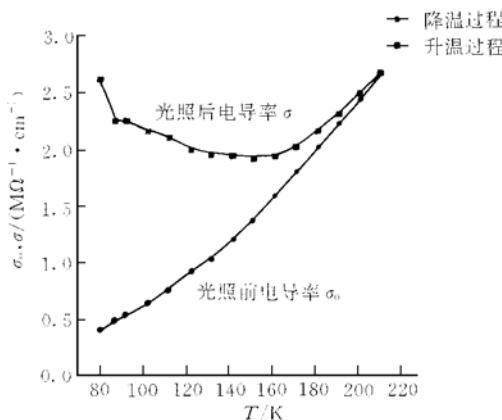


图2 光照前后电导率 σ_0 和 σ 随温度的变化关系

FIG. 2 Conductivity σ_0 and σ Versus Temperature

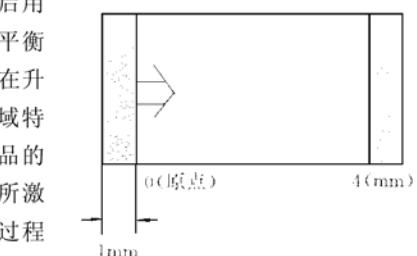


图1 样品的构造图示

图中阴影部分表示Ag电极,
箭头表示光束的扫描方向

FIG. 1 Structure of Sample

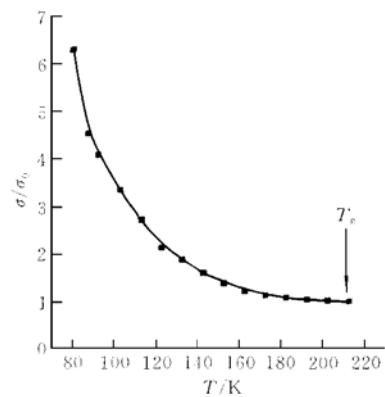


图3 (σ/σ_0) 随温度的变化关系

FIG. 3 Ratio (σ/σ_0)

Versus Temperature

当Ga原子俘获一个电子以后(过程如引言中(2)式所描述),在不考虑原子核电荷的情况下 $\text{Ga} + e$ 同Ge十分相似.考虑到Ge和Ga是同一周期的相邻元素,其原子大小很接近,而半导体的光学特性主要取

决于原子的外层电子, 我们估计 Ge 同 Ga 的 DX⁻ 态具有一定的相似性, 可能是一种类 DX 态。从实验中我们发现同 ZnSe:Ga 相类似, ZnSe:Ge 也表现出局域的 PPC 效应, 并存在一个 PPC 猝灭温度 T_g (即在此温度以上稳恒光电导及其局域性完全消失), 这说明 ZnSe:Ge 中也存在一个电子的俘获势垒。对 GaAs:Si 和 ZnSe:Ga 等掺杂半导体来说俘获势垒是因中性的浅杂质俘获一个电子后由结构弛豫引起的。而作为两阶施主杂质的 Ge 不太可能存在如(2)式所描述的俘获电子的过程, 因而也就不存在俘获电子以后晶格结构发生弛豫问题。显然, 存在这样一个俘获势垒可以看成 Ge 原子同 ZnSe 结合的固有特性。这个俘获势垒的起因目前正处于研究之中。

图 4 是在低于 PPC 猝灭温度的 133K 测得的光斑相对位置 x/d 与两电极间电阻的关系, 其中 x 是从一个电极(设为零点)到另一个电极间的坐标, d 为两电极之间的间距。图中给出的是归一化的电阻值 R_x/R_d , 即 R_x 是扫到任意点的电阻值, 而 R_d 为光斑扫过整个区域后的值。这里之所以不提电导率值是因为这时电导率分布不均匀。随着光斑从一个电极向另一个电极移动, 电阻逐步减小, 但远达不到光斑扫过两电极之间所测得的值。这表明由激光所激发的光电导只局域在受到光照的区域, 不会向暗区扩散。否则, 如果光电子能向未受到光照的地区扩散的话, 任何局部区域受到光照都将导致电阻值很快趋于 R_d 。在光斑移动过程中局域电导率的有限增加起因于高光电导区不断向另一个电极靠近, 相当于两电极间的间距逐步减小。当高电导区域刚接触到另一个电极时, 电阻达到极小值。

在温度高于 210K 的条件下, 重复了以上的过程, 没有发现类似的结果。

这种光电导的局域性来源于库仑力。电子被激发到导带使杂质中心带正电。电子受到带正电的杂质中心的库仑吸引力作用依然被束缚在杂质中心附近。Thio 等人所报道的可擦除光栅也是库仑效应所致, 而且这种光电导局域性具有非常高的分辨率^[5]。

当温度低于 T_g 时, 我们在很长的时间内观察不到光电导的变化。但当温度升高到 T_g 以上, 局域的 PPC 效应迅速消失。设想用光在样品上记录光电导图案, 这样的图案可以用加热的方法来擦除。如果材料的 PPC 猝灭温度在室温或室温以上, 则材料的实用性大大增强。III-V 族材料的 PPC 效应一般必须在液氮温度以下才能观察到。Park 和 Chadi 从理论上估算出 ZnSe、ZnTe 等宽禁带 II-VI 族半导体的 T_g 可能会大于 230K^[16]。对 ZnSe:Ge 材料的研究得到 T_g 约为 210K, 非常接近 Park 和 Chadi 的理论结果。在 Ga-δ 掺杂 ZnSe 样品中观察到 T_g 约 290K^[10,11]。这都表明在 II-VI 族材料中通过合适的杂质掺杂和生长条件, 有可能会获得 T_g 温度达到室温的材料。

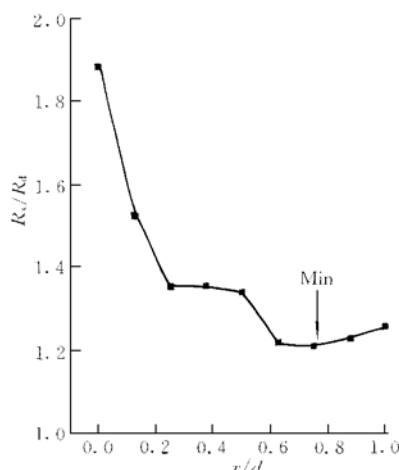


图 4 133K 时归一化的电阻值 R_x/R_d 与光斑相对位置 x/d

FIG. 4 Normalized Resistance (R_x/R_d)
Versus Relative Position
(x/d) of Light Spot at 133K

4 结论

本工作通过电学测量方法研究了 Ge 掺杂 ZnSe 半导体的稳恒光电导效应, 实验表明 Ge 掺杂 ZnSe 半导体在 210K 以下表现出稳恒光电导效应, 即材料的稳恒光电导淬变温度约为 210K。同时通过研究光电阻随光斑位置的变化趋势, 研究了这种稳恒光电导效应的局域性, 发现在淬变温度以下, 光电导只局域在受到过光照的区域。这种局域性当温度升高到淬变温度以上随 PPC 效应消失而消失。理论上认为这种局域性来源于库仑相互作用。

致谢 作者感谢黄大鸣、陆昉等对本工作的大力支持和提供的建议。

参 考 文 献

- [1] D. J. Chadi, Phys. Rev. Lett., 1994, **72**: 534.
- [2] D. J. Chadi and K. J. Chang, Phys. Rev. Lett., 1988, **61**: 873.
- [3] R. A. Linke, T. Thio, D. J. Chadi and G. E. Devlin, Appl. Phys. Lett., 1994, **65**: 16.
- [4] P. M. Mooney, J. Appl. Phys., 1990, **67**: R1.
- [5] T. Thio, R. A. Linke, G. E. Devlin, J. W. Bennett, J. D. Chadi and M. Mizuta, Appl. Phys. Lett., 1994, **65**: 1802.
- [6] B. C. Burkey, R. P. Khosla, J. R. Fischer and D. L. Losee, J. Appl. Phys., 1976, **47**: 1095.
- [7] K. Khachaturyan, M. Kaminska, E. R. Weber, P. Becla and R. A. Street, Phys. Rev. B, 1989, **40**: 6304.
- [8] C. Leighton, I. Terry and P. Becla, Phys. Rev. B, 1997, **56**: 6689.
- [9] T. Thio, J. W. Bennett, D. J. Chadi, R. A. Link and M. C. Tamargo, J. Electron. Mat., 1996, **25**: 230.
- [10] 胡古今, 张雷, 戴宁, 陈良尧, 半导体学报, 2000, **21**(1): 51 [HU Gujin, ZHANG Lei, DAI Ning and CHEN Liangyao, Chinese Journal of Semiconductors, 2000, **21**(1): 51 (in Chinese)].
- [11] G. J. Hu, L. Zhang, N. Dai and L. Y. Chen, Solid State Commun., 1999, to be published.
- [12] K. Suto and M. Aoki, J. of Phys. Soc. Japan, 1969, **26**: 287.
- [13] K. P. Giapis, K. F. Jensen, J. E. Potts and S. J. Pachuta, J. Electron. Mat., 1990, **19**: 453.
- [14] K. P. Giapis, K. F. Jensen, J. E. Potts and S. J. Pachuta, Appl. Phys. Lett., 1989, **55**: 463.
- [15] B. J. Skromme, W. Liu, K. F. Jensen and K. P. Giapis, J. Crystal Growth, 1994, **138**: 338.
- [16] C. H. Park and D. J. Chadi, Phys. Rev. B, 1997, **55**: 12996.