

学校编号: 10384

分类号____密级____

学号: 9824009

UDC_____

学位论文

AlGaAs: Sn 混晶中 DX 中心能级的精细结构

肖细凤

指导教师: 康俊勇 教授

专业名称: 凝聚态物理

学位级别: 硕士

论文提交日期: 2001 年 5 月

论文答辩日期: 2001 年 月

学位授予单位和日期: 厦门大学, 2001 年 月

答辩委员会主席:

评阅人:

2001 年 5 月

**Fine Structures of Energy Levels of DX Centers in
AlGaAs: Sn Alloy Semiconductors**

Thesis for Master of Science

By **Xifeng Xiao**

Supervisor: Professor **Junyong Kang**

Department of Physics, Xiamen University,

People's Republic of China

May, 2001

AlGaAs: Sn 混晶中 DX 中心能级的精细结构

肖细凤

厦门大学物理系 厦门 361005

摘要

杂质和缺陷一直是半导体材料的重要研究课题。 n 型混晶材料的 DX 中心由于其特异的性质如持久光电导(PPC)效应等,更引起了人们的兴趣。至目前为止,虽然对 DX 中心的物理起源、精细结构等进行了许多讨论,但有许多问题仍有待解决。因此,随着 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 等 III-V 族混晶材料在各种新兴光电器件中越来越广泛的应用,对 III-V 族混晶中 DX 中心的深入研究具有更重要的应用价值和学术意义。

本文将报告采用定电容电压瞬态法,测量了不同温度下 n 型 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As: Sn}$ ($x = 0.26$) 中 DX 中心电子热俘获过程和不同俘获时间后电子热发射过程的定电容电压瞬态,得到俘获瞬态谱随着温度的升高而缩短。分析这些俘获瞬态的半对数谱,得知都是非指数过程。对它们进行数值 Laplace 变换得到 Laplace 缺陷谱(LDS), LDS 谱呈有规律的变化,即随着温度的降低它们逐渐向时间常数长的方向移动,谱峰数目逐渐增加。

分析各温度下俘获时间 $t_p = 100 \text{ us}$ 、 380 ms 和足够长的发射瞬态的 LDS 谱。足够长俘获时间的 LDS 谱比 100 us 或 380 ms 俘获时间对应的 LDS 谱的峰数多,多出来的峰出现在 LDS 谱的右边即低发射率的一边。分析后确定了 DX 中心电子热发射

和热俘获的 LDS 谱之间的对应关系。

通过分析热俘获系数的温度依赖关系的 Arrhenius 图，得到 $\text{Al}_{0.26}\text{Ga}_{0.74}\text{As}:\text{Sn}$ 混晶中 DX 中心电子的 5 个热俘获势垒分别为 0.232、0.229、0.226、0.169 和 0.167 eV。并求得它们对应的束缚能，晶格弛豫能和光离化能。

从实验结果来看，俘获势垒的值可分为两组，DX' 和 DX⁻，并作出了它们的位形坐标图，两组类 DX 中心的差异可能表示它们分别来自于不同的起源。采用第一原理赝势法计算，分析和讨论了混晶无序效应对电子热俘获势垒精细结构的影响。结果认为 DX 中心精细结构的产生的最主要原因是由于 $\text{Al}_{0.26}\text{Ga}_{0.74}\text{As}:\text{Sn}$ 中次近邻的 Al/Ga 原子分布对 Sn 施主杂质和最近邻的 As 原子的晶格弛豫引起的。Al/Ga 原子分布引起 Sn 杂质的弛豫形成 DX⁻ 中心的精细结构，引起 As 原子的弛豫形成 DX' 中心精细结构。

关键词 AlGaAs: Sn 俘获势垒 Laplace 缺陷谱(LDS)方法

Abstract

Impurities and defects is an important subject in the semiconductor research work. DX centers, one of deep centers related to donors, have been found to be the universal deep states in most of III-V alloy semiconductors. They are characterized by several unusual properties, such as a large difference between thermal and optical ionization energies and extremely small electron capture cross sections that at low temperatures give rise to persistent photoconductivity (PPC), which attracted people's great interests. Until now, in spite of many investigations about DX centers' physical origins and energy levels' fine structures, there are still many problems that have not yet been classified. Therefore, with the wide applications of III-V alloy semiconductors in various types of novel electrical and optical devices, analyzing fine structures of DX centers in III-V alloy semiconductors in detail has great value of applications and academic significance.

In this paper, voltage transients due to thermal electron capture and emission of DX centers in n-type Sn-doped $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x = 0.26$) were measured by the constant capacitance voltage transient (CCVT) technique. We found that capture transients shortened while raising the temperature. Analyzing their respective half logarithms curve of transient spectroscopy, we found all of them are non-exponential processes. Laplace defect spectroscopic (LDS) spectra of capture process were obtained by undertaking numerical Laplace transformation of CCVT signals in different temperatures. Every LDS spectrum has several discrete peaks. By decreasing temperatures, the peaks shifted to left and their number increased.

The LDS spectra of thermal emission processes were also obtained with different capture times under several temperatures. The number of spectra peaks increased as lengthening capture period. Moreover, the increased spectra peaks emerged in left of the abscissa, that is, in the side of low emission rate. So the corresponding relation between the LDS spectra of emission and capture process was determined.

The values of capture barriers determined by linear fitting of the slope of the Arrhenius plot of thermal capture coefficients were 0.232, 0.229, 0.226, 0.169 and 0.167 eV, respectively. Their binding energies were obtained by subtracting the capture barriers from relevant activation energies. Moreover, we also deduced their correspondent values of lattice relaxation energy and optical ionization energy.

The results of our experiment show that the fine structures of energy levels of DX centers in $Al_{0.26}Ga_{0.74}As: Sn$ could be classified into two groups, DX' and DX⁻ centers, respectively. The differences between the two groups could be indicated they were from different physical origins. We adopted the pseudopotential method and the first principle to calculate the alloy disorder effect of the atoms surrounding the impurity atoms. The results show that fine structures of the two DX-like centers are mainly contributed to second nearest Al/Ga atoms at different local configuration of Sn donor impurities due to the alloy random effect. Specifically, the relaxation of Sn and As atoms result in the fine structures of DX⁻ and DX' centers respectively.

Key Words : AlGaAs: Sn Capture Barrier Laplace Defect Spectroscopy

目录

1 . 引言	7
2 . 实验方法	12
2.1 实验样品与实验设备.....	12
2.2 Laplace 缺陷谱 (LDS) 装置.....	13
2.3 实验原理.....	14
2.3.1 DX 中心的动力学过程.....	14
2.3.2 DX 中心热俘获系数和热发射系数的热力学描述.....	16
2.3.3 DX 中心电子热俘获过程的定电容电压瞬态.....	17
2.3.4 DX 中心电子热发射过程的定电容电压瞬态.....	18
2.3.5 混晶展宽模型.....	19
2.3.6 LDS 方法.....	20
3 . 实验结果	23
3.1 DX 中心电子热俘获定电容电压瞬态.....	23
3.2 电子热俘获 LDS 谱.....	26
3.3 电子热发射谱与热俘获谱之间的对应关系.....	28
3.4 DX 中心电子热俘获势垒的精细结构.....	33
4. DX 中心微观结构的理论分析	36
4.1 DX ⁻ 和 DX 中心.....	36
4.2 DX ⁻ 和 DX'中心的束缚能、晶格弛豫能和光离化能.....	37
4.3 两类类DX中心的起因——晶格弛豫.....	41

5. 总结.....	45
6. 附录.....	46
6.1 Laplace 缺陷谱 (LDS) 方法的原理.....	46
6.2 LDS 谱方法的特点.....	49
6.3 LDS 方法对瞬态的要求及其可靠性.....	50
7. 参考文献.....	55
致谢.....	60

1. 引言

半导体材料是固体中的一个大家族，它不可避免的存在杂质和缺陷，其杂质缺陷根据特性的不同，可分为深杂质和浅杂质两种。早期由于未能对杂质浓度进行控制，直接影响材料的电学性质，阻碍了实验研究水平的顺利进展，因此科学家们致力于克服杂质浓度对实验带来的不利影响，同时利用这种性质，使得半导体掺杂成为今天用于控制材料的电导率、成分和少数载流子的非常有用的技术。

III-V 族化合物 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 具有它独特的性质，随着 Al 组分的变化， $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 的禁带宽度可从 1.424 eV (GaAs) 提高到 2.618 eV (AlAs)，而它的晶格常数并没有明显的改变，由它制造成的半导体异质结，低维材料（如量子阱，量子点等），超晶格等可避免一些不必要的界面态。因此，在各种新兴的光电器件和集成电路上的应用十分广泛，同时也引起了人们极大的兴趣^[1]。

但是对 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 等 III - V 族混晶半导体掺入所需的 *n* 型浅杂质的同时，伴随着产生了一类深中心，即 DX 中心。DX 中心浓度大，是一种无辐射复合中心，它的存在严重限制了器件质量的提高，同时其有趣的结构和奇异的性质，如亚稳态和持久光电导效应(PPC)等，在亚微观器件制造(submicron device fabrication)、光开关(optical switching)和高密度数据存储器(high-density data memory)上的应用引起了人们极大的兴趣。因此，从 1980 年代起，对 DX 中心的研究已成为半导体缺陷物理领域的重要方向。到目前为止，人们对 DX 中心已做了大量的研究工作，对其一些主要性质已有较深入的了解。

DX 中心普遍存在于 III-V 族、II-V 族、单晶、多晶材料中^[2-5]，对 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 半导体中的 DX 中心，人们了解最为深入。已有的研究表明，采用金属有机物化学汽相外延法(MOCVD)^[2, 6]、分子束外延法(MBE)^[7, 8]、固源分子束外延法(SSMBE)^[9]、液相外延法(LPE)^[10]和溅射法(Co-sputtering)^[5]等各种生长方法，制备出的掺 Si、Sn、

Se、Te、O 等 n 型 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 半导体中，都存在 DX 中心。DX 中心具有一些施主深能级，其能级位置随混晶组分、掺杂浓度、流体静压力大小和施主类型而变化^[11]。在当 $x = 0.22$ 时，束缚能约为 7meV 的浅施主比导带底上 0.1~1.0 eV 范围内的亚稳态更稳定，因此只能以浅施主的形式存在；在当 $x > 0.22$ 时，DX 中心的局域态不再是一个共振态，而是一个比浅施主态更稳定的束缚态，束缚能最大可达到约 160 meV。

在一定的温度下，用可见光激发具有 DX 中心的半导体时，材料的电导率迅速增大；当关闭激发光后，电导率将维持很长的时间未能达到激发前的水平，这种现象称持久光电导(PPC)。PPC 效应是与 DX 中心相关的一种最奇特的性质，二十多年来一直是 DX 中心研究的一个热门的课题^[12]。研究结果表明，DX 中心亚稳态以及俘获势垒的存在，妨碍了受激电子被 DX 中心再俘获，导致了 PPC 效应的产生^[13]。当 DX 中心能级在禁带中时，可以很容易地观察到 PPC 效应。产生 PPC 效应的温度和半导体的禁带宽度有关，禁带宽度越大，产生 PPC 的温度则越高，如在 n 型宽禁带 GaN 中，352 K 下就可观察到 PPC 效应^[2]。

由于 DX 中心具有奇特的性质，为了对其有较全面的了解，人们根据测量不同物理性质的需要，选择不同的实验方法。深能级瞬态法可测量 DX 中心载流子跃迁的全过程，可采用它研究 III-V 族混晶中 DX 中心能级的精细结构；可采用电容 X 射线吸收精细结构(Capacitance XAFS)法，研究 $\text{Al}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{As}:\text{Se}$ 半导体 DX 中心的晶格弛豫^[14]；采用高分辨率 X 射线散射技术，考察低温下 GaAs: Te 和 $\text{Al}_{0.32}\text{Ga}_{0.68}\text{As}:\text{Te}$ 的热扩散^[15]；采用高分辨率深能级瞬态傅立叶谱和 C-V 测量法，分析 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}/\text{GaAs}$ 单量子阱激光二极管中 DX 中心的电子发射的快速热猝灭效应^[16]。采用快速缺陷瞬态测量技术，测量微秒(microsecond) 和纳秒(nanosecond)尺度的瞬态谱，以研究室温下 AlGaAs 中 DX 中心的行为^[17]；采用光电容 (PHCAP) 法来探测 n 型 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}:\text{Te}$ 中 DX 中心的空穴发射^[18]；采用了深能级瞬态谱 (DLTS)，研究 DX 中心的热激活能^[19]等。其中被最普遍采用的方法为结电容技术。

为了解释 DX 中心的电子热激活能 E_a^t 比光离化能 E_i^o 小很多的实验现象, D. V. Lang 首先提出了 DX 中心具有大斯托克斯位移 (Stokes shift) 的晶格弛豫外交叉位形, 如图 1.1 所示。他认为大晶格弛豫是起因于一施主杂质和未知缺陷, 如砷空位 V_{As} 等, 构成的杂质缺陷复合体^[20]。后来, 根据在流体静压力下 DX 中心的行为, 人们进一步认识到, DX 中心的微观结构是一种简单的替位施主^[21]。

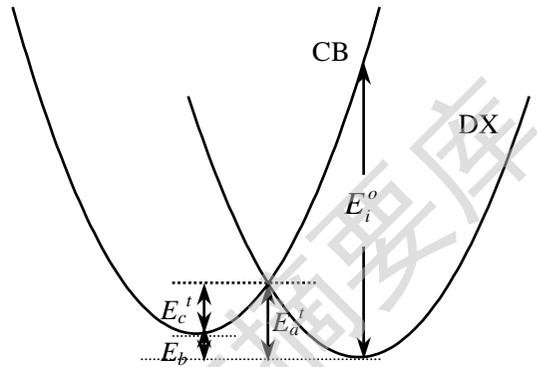


图 1.1 大晶格弛豫的外交叉位形

D. J. Chadi 和 K. J. Chang 也根据理论计算结果认为, DX 中心由于大晶格弛豫(LLR)导致了高度局域的带负电荷的缺陷^[22]。其中一种观点认为, LLR 可能是由于施主中心最近邻基质原子和施主组成的键断裂而形成的断键位形(BB - DX), 另一种则认为, LLR 可能是由于靠近施主中心的阳离子间形成键而不发生上述键的断裂即位形(CCB - DX)^[14]。

不久前 S. Ghosh 等人通过考察不同组分 $Al_xGa_{1-x}As$ ($x = 0.26, 0.30, 0.35$) 以及 GaAs 样品的定电容深能级瞬态谱(CC-DLTS), 发现所有的 DLTS 谱都是双峰, 并不随着组分的变化而变化。他们认为这种双能级的出现是 DX 中心自身的性质引起的而与混晶展宽无关, 因此, 对大晶格弛豫位形提出了质疑^[23]。然而, 他们关于 DX 中心的这种说法并不成熟, 缺乏足够的理论工作来解释这种实验现象。

随着实验技术的不断提高, 迄今为止, 人们已对多种半导体中 DX 中心的能级精细结构有一定的了解。采用 DLTS 测量技术, 已测得 $Cd_{0.8}Mn_{0.2}Te: In$ 中 DX 中心的热激活能分别为 0.23、0.28、0.48 和 0.65 eV, 并估算出它的一个俘获势垒为 0.2 eV; 还测得 $Cd_{0.8}Mn_{0.2}Te: Al$ 中 DX 中心的热激活能分别为 0.33 和 0.76 eV^[24]; 运用 Laplace 缺陷谱 (LDS) 法, 已测得 $Al_{0.26}Ga_{0.74}As: Sn$ 的热激活能分别为 0.16、0.17、

0.19、0.29、0.31 和 0.33 eV, $\text{Al}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}:\text{Sn}$ 的热激活能分别为 0.16、0.18、0.22、0.32、和 0.36 eV^[25]；已测得 $\text{ZnS}_{1-x}\text{Te}_x$ 中两个与 Al 相关的 DX 中心的热激活能分别为 0.21 和 0.39 eV, 采用光电容技术, 已测得光离化能分别为 1.0 和 2.0 eV^[26], 测得 $\text{Al}_{0.26}\text{Ga}_{0.74}\text{As}:\text{Sn}$ 的光离化能分别为 1.30 和 0.73 eV^[27]；采用光电导衰减瞬态法, 已测得 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}:\text{Si}$ 的 DX 中心的两个俘获势垒分别为 365 和 424 meV^[28]。

可见已有的 DX 中心能级精细结构实验研究, 主要集中在热发射率激活能。对于 DX 中心的光离化能的精细结构研究一直开展得较少。最早有关光离化能的报道是 Z. Su 和 J. W. Farmer 于 1992 年第一次发表的^[29], 其结果证实了掺 Si 的 III-V 族 AlGaAs 混晶多指数光离化能的存在以及它与 DX 中心的光劈裂的关系。而后, 相继有些有关 III-V 族混晶中 DX 中心光离化能的研究结果报道^[27, 30, 31]。对于 DX 中心电子的热俘获势垒精细结构的实验结果报道则更少, 而且大多采用理论的模型进行推测和拟合。

对于 DX 中心电子能级精细结构的物理起源研究也有一些相关的报道。早在 1989 年就有人提出 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 中的混晶效应将导致 DX 中心劈裂为四个分立的位形, 分别为 DX_0 、 DX_1 、 DX_2 和 DX_3 ^[32, 33]。Y. Y. Shan 等人根据正电子湮灭谱(PAS)和热电子(TE)输运测量得到的 $\text{Cd}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}:\text{Cl}$ 中 DX 中心原子结构变化, 提出了 DX 中心具有三种微观结构, 它们分别为 DX_1 、 DX_2 和 DX_3 ；并支持 DX 中心的断键模型理论(Bond breaking model), 认为与 Cl 相关的 DX 中心是由于 Cl 和 Cd (Zn) 原子沿着[111]方向的弛豫引起的^[34]。R. Piotrkowski 根据测量 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 中 Si 相关 DX 中心的非指数 PPC 瞬态谱, 提出混晶效应导致的 DX_1 、 DX_2 和 DX_3 三种不同的局域位形的光离化^[35]。

由上可见, 无论是实验还是理论, 对 DX 中心电子的热俘获势垒精细结构的研究都开展甚少, 影响了人们对 DX 中心的许多性质、物理起源的全面理解。因此, 从实验和理论上, 对 DX 中心电子热俘获势垒的精细结构开展研究具有十分重要的意义。

本文通过测量不同温度下 n 型 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{Sn}$ ($x = 0.26$) 中 DX 中心上电子热俘获和不同俘获时间后电子热发射的定电容电压瞬态(CC - Transient), 并对瞬态数据进行数值 Laplace 变换, 分解非指数瞬态的各指数分量, 得到其 Laplace 缺陷谱(LDS)。通过分析 LDS 谱, 确定电子热发射和热俘获的 LDS 谱之间的对应关系; 从而得到热俘获系数及其温度依赖关系。通过分析俘获系数的 Arrhenius 图, 得出与 Sn 相关 DX 中心电子热俘获势垒的精细结构。根据束缚能和俘获势垒的关系, 得出各精细能级的束缚能; 根据电声耦合的高温强耦合近似的俘获势垒与晶格弛豫能的关系, 得出 DX 中心对应于俘获势垒的晶格弛豫能等。运用第一原理赝势法, 计算混晶无序的局域组分对两类 DX 中心, 即 DX⁺和 DX⁻中心, 的微观结构的影响。探讨 DX 中心电子热俘获势垒精细结构的物理起源。

2. 实验方法

对 III-V 族半导体 DX 中心的研究，目前采用的方法多种多样，它们各有各的特点，因此根据具体的研究对象和目的，选取合适而有效的方法是至关重要的。本研究目的在于了解 DX 中心电子俘获势垒的精细结构，因此，我们选择了定电容电压 (CC) 瞬态法测量 DX 中心电子热俘获过程以及不同俘获时间后电子热发射过程，分析它们的 Laplace 缺陷谱。另外，选择 C-V 特性法测量不同温度下自由电子的浓度，以确定 DX 中心电子俘获势垒的精细结构。

2.1 实验样品与实验设备

实验所用的样品为 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 单边突变结，即 p^+n 结。生长过程中掺入 Sn 施主杂质，通过测量室温下样品的电容—电压 (C—V) 特性，得到的净自由电子浓度约为 $(3-6) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 。p 型层通过 Zn 扩散形成。实验测量系统如图 2.1.1 所示。测量

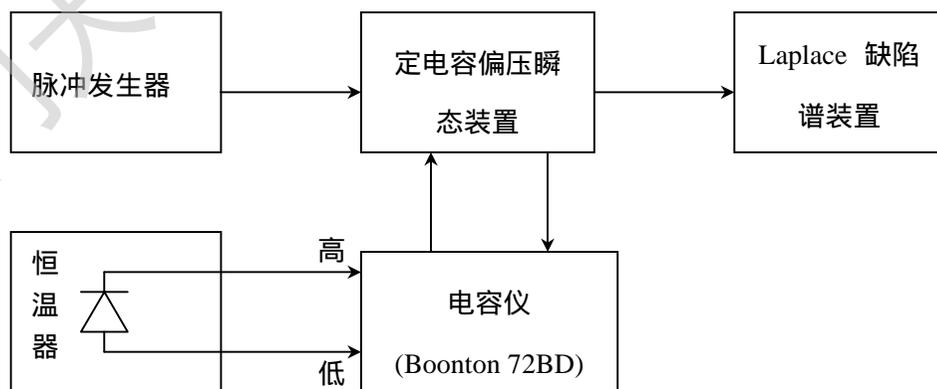


图 2.1.1 定电容电压 (CC) 瞬态测量系统

时将样品放置在采用液氮冷却的恒温器中,并将测量温度控制在 100-200 K 的范围内。实验过程中用电容仪(Boonton 72BD)测量电容变化。当脉冲发生器发出信号后,通过定电容偏压瞬态装置调节偏压,以维持样品两端的电容不变。然后,将测量得到的定电容偏压瞬态信号输出,通过 Laplace 缺陷谱装置进行数值 Laplace 变换,最后输出的瞬态 LDS 谱图。

2.2 Laplace 缺陷谱 (LDS) 装置

LDS 装置主要由一台微机 (Athlon K7 800 MHz 中央处理器, 20.4 G 硬盘, 640 M 内存) 及其采样卡和 LDS 程序构成, 如图 2.2.1 所示。其中包含一个 12 位的高速模拟/数字 (A/D) 转换卡, 以对恒温定电容电压瞬态或电容瞬态瞬态进行取样, 并储存; LDS 程序采用共轭梯度算法, 对瞬态信号进行数值 Laplace 变换。最后, 在 Window 98 窗口上, 采用 Origin 6.0 应用程序, 将结果转换成 LDS 谱, 并输出。

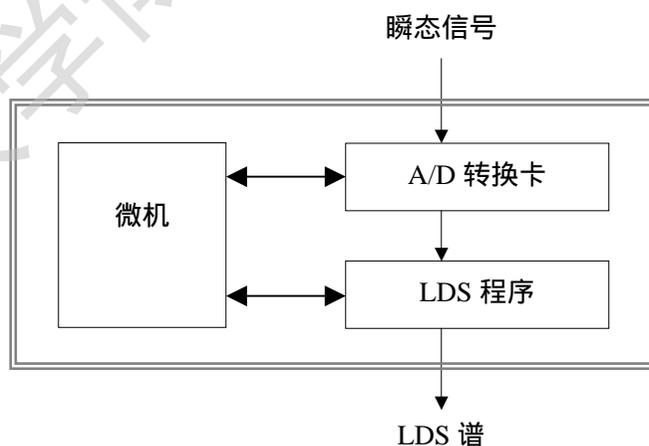


图 2.2.1 LDS 系统流程图

2.3 实验原理

2.3.1 DX 中心的动力学过程

为讨论方便，假设 DX 中心为单能级，只讨论热激发过程^[36]，如图 2.3.1 所示，应有：

$$\frac{dn_D}{dt} = (c_n^t \cdot n + e_p^t)(N_D - n_D) - (c_p^t \cdot p + e_n^t)n_D, \quad (2.3.1)$$

(2.3.1)式中 N_D 为 DX 中心的浓度， n_D 为 DX 中心被电子所占据的浓度， n 、 p 分别为自由电子和空穴的浓度， e_n^t 和 c_n^t (e_p^t 和 c_p^t) 分别为电子（空穴）的热发射率和热俘获系数。

由于 DX 中心很靠近导带，满足 $e_p^t \ll e_n^t, c_p^t \ll c_n^t$ ，(2.3.1)方程可简化为：

$$\frac{dn_D}{dt} = c_n^t \cdot n \cdot N_D - (c_n^t \cdot n + e_n^t)n_D, \quad (2.3.2)$$

若自由电子浓度 n 不随时间变化，通过积分可得方程的解为：

$$n_D(t) = \frac{1}{c_n^t \cdot n + e_n^t} \left\{ c_n^t \cdot n \cdot N_D - [c_n^t \cdot n \cdot N_D - (c_n^t \cdot n + e_n^t) \cdot n_D(0)] e^{-(c_n^t \cdot n + e_n^t)t} \right\}. \quad (2.3.3)$$

在 pn 结空间电荷技术中，对 DX 中心热俘获过程的测量，必须在测量之前将样品放置于室温恒温器中，同时在样品的两端加-3 V 的反向偏压。使得所测量的空间电荷区内 ($w - \lambda < x < w$) 的电子全部离化，扫出空间电荷区，如图 2.3.2 (a)所示。然后，维持反向偏压，将恒温器的温度降低到测量温度。在测量温度维持 30 分钟不变

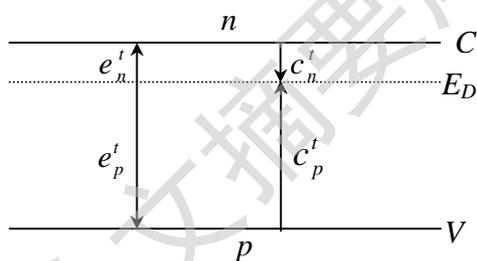


图 2.3 .1 施主深中心的动力学过程示意图

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库