

GaAs中 4d 过渡杂质Mo与Pd 的光电行为*

周洁 马红 卢励吾 韩志勇

(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: 4d 过渡杂质 Mo、Pd 在 GaAs 中分别引入 $E(0.42\text{ eV})$ 、 $H(0.61\text{ eV})$ 和 $E(0.66\text{ eV})$ 、 $H(0.69\text{ eV})$ 等能级. 根据过渡杂质 Mo 和 Pd 在 GaAs 中的光电行为, 推测这些杂质在 GaAs 中不起有效复合中心的作用.

关键词: 砷化镓、4d 过渡杂质、深能级瞬态谱、光荧光谱.

引言

通常半导体中的深中心具有非辐射复合中心的作用, 因此在光学实验中很难探测到它们的行为, 但对于 d 壳层未填满的过渡金属杂质与 f 壳层未填满的稀土金属杂质却可通过 d-d 或 f-f 电子的内跃迁来探测它们^[1].

半导体材料领域中杂质或缺陷的研究是很重要的, 通过对杂质、缺陷在半导体材料或器件中本质的认识, 对半导体器件性能与可靠性有不良影响的杂质、缺陷, 可设法找出抑制或避免的方法; 而对一些有利的杂质、缺陷作用, 如吸杂工艺以及利用 EL2 缺陷制备成半绝缘 GaAs 材料等, 则应加以利用. 本文的目的是通过在 GaAs 材料中引入 4d 过渡杂质 Pd 与 Mo, 以寻找热稳定性好的半绝缘 GaAs 材料^[2]. 先从研究这类杂质在半导体中的光电行为着手 (这类杂质在 GaAs 中的物理行为尚未见报道), 同时, 过渡杂质在 III-V 族材料中形成的能级也是测定异质结带不连续性的重要参考能级^[3].

1 实验

将掺 Te 与掺 Zn、载流子浓度约为 $1\sim 2\times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ 的水平区熔生长的 N 型和 P 型 GaAs 单晶材料, 切割成厚度为 0.6 mm 的薄片, 进行清洗抛光后, 采用离子注入方法在能量为 500 keV、剂量为 $5\times 10^{13}\text{ cm}^{-2}$ 注入 4d 过渡金属杂质 Pd 与 Mo. 离子注入后, 在高纯氮气气氛炉中 850°C 退火 0.5h, 或在非相干光 970°C 瞬时退火 10s 以进行激活退火. 为

本文 1992 年 10 月 12 日收到, 修改稿 1993 年 1 月 19 日收到.

* 国家自然科学基金资助项目.

了比较, 同时在 N-GaAs 样品上高频磁控溅射 Pd, 然后将样品真空封管, 在 850°C 扩散 1 h, 扩散后将样品重新抛光成镜面. 在电学测量中, 采用金-锗-镍与金-锌合金化分别作为 N 型和 P 型 GaAs 的欧姆电极材料, 金与铝分别作为肖特基势垒金属.

用深能级瞬态谱 (DLTS) 和光荧光谱 (PL) 测量了这类杂质在 GaAs 材料中引入的能级位置、分布、发射俘获以及光荧光强度等信息. 深能级瞬态谱是用瑞典 Innovance AB 型的深能级谱仪进行的, 光荧光谱是采用氩离子激光光源在 10 K 和 77 K 温度下用 spex0.5 m 光荧光谱仪测量的.

2 结果与讨论

2.1 杂质 Pd、Mo 在 GaAs 中引入的能级

利用 DLTS 谱测量了这些杂质在 GaAs 中引入能级、俘获截面等参数, 率窗口 (rate window) 采用 2.07 ms.

2.1.1 GaAs:Mo

在采用不同激活退火方式的注 Mo 的 N-GaAs 样品中, 在导带下主要引入能级 $E(0.42)$, 在 P-GaAs 的价带上存在 $E_v + 0.61$ eV 的能级 (参见图 1), 这 2 个能级的分布与离子注入的分布规律一致, 因此可以推测它们是由 4d 过渡杂质 Mo 引入的, 这些能级的多子俘获截面 σ 都小于 10^{-21} cm⁻². 在上述注入条件下, 能级浓度约为 5×10^{14} cm⁻².

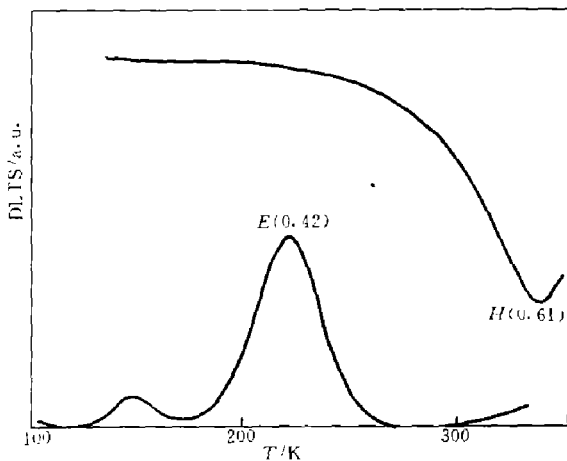


图 1 GaAs 中的 Mo 能级

Fig. 1 Mo related energy levels in GaAs

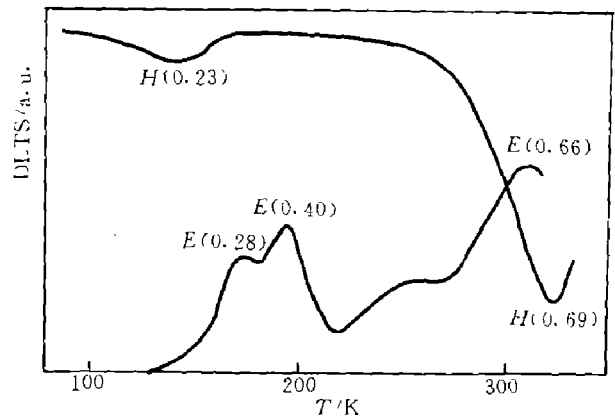


图 2 GaAs 中的 Pd 能级

Fig. 2 Pd related energy levels in GaAs

2.1.2 GaAs:Pd

在离子注入 Pd 的 N-GaAs 样品中, 出现了 3 个能级: $E(0.28$ eV)、 $E(0.40$ eV) 和 $E(0.66$ eV). 与热扩散 Pd 引入的能级相比较, 发现后者仅引入 $E(0.66$ eV) 一个能级, 因此推测 $E(0.66$ eV) 主要由杂质 Pd 引入而产生的, 其浓度约为 1×10^{15} cm⁻³.

对 P-GaAs, 在 DLTS 谱中获得了 $E_v + 0.23$ eV 与 $E_v + 0.69$ eV 这 2 个能级, 经测量其分布分析, 后一能级的分布与离子注入分布相一致, 因此亦认为 $E_v + 0.69$ eV 能级

主要与杂质 Pd 有关 (参见图 2), 引入能级的浓度约为 $6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. 能级 $E(0.66 \text{ eV})$ 与 $H(0.69 \text{ eV})$ 的多子俘获截面都小于 10^{-21} cm^{-3} .

2.2 GaAs 中引入杂质 Mo 与 Pd 的光荧光谱

2.2.1 N-GaAs

在 10K 温度下 N-GaAs 原始材料的光荧光谱中, 在 1.514eV 处出现了一个谱峰, 其能量与相应带-带复合峰 (B-B) 相符, 未观察到与浅杂质有关的复合峰. 注 Mo 的 N-GaAs 样品的 PL 谱中 B-B 峰的强度增大了 2.5 倍, 并在其低能端又出现了一个小峰, 经分析它与浅杂质 Te 的电离能相符, 约为 30meV, 为 D-B 峰, 它是由在 GaAs 样品中注入 Mo 后诱生的. 在注 Pd 的 N-GaAs 样品中, B-B 峰的强度减弱, 但 D-B 峰的强度增强了 (参见图 3), 反映了 Pb 与 Te 也有强的相互作用.

77K 的 PL 谱亦具有类似结果.

2.2.2 P-GaAs

10K 原始样品的 PL 谱中出现了 2 个峰, 分别在 1.510eV 和 1.492eV 附近, 前者亦是 B-B 复合峰, 它的能量值要比 N-GaAs 中的 B-B 峰略小些, 这是由于费密能级效应之故, 后者经分析与 P-GaAs 中的浅杂质 Zn 的电离能级相符, 约为 24meV, 因此推测它是 B-A 峰. 在注 Mo 后的 P-GaAs 样品中, 出现的谱峰位置与未注 Mo 的 P-GaAs 的 PL 谱相同, 但使两峰的强度增加了, 使 B-B 峰约增加了 15 倍, 而使 B-A 峰约增加了 25 倍之多. 在注 Pd 后的 P-GaAs 样品的 PL 谱中, 峰的位置也未变, 但 2 个峰的强度增加了 2 倍多 (参见图 4).

通常半导体材料禁带中的杂质或缺陷能级往往起间接复合中心的作用. 这些有效的复合中心企图阻止带中激发载流子的建立, 导致直接复合的几率减小, 因此它们的引入应使 B-B 峰强度降低. 图 3 中 Pd 在 N-GaAs 中的行为反映出这一特点. 但在 GaAs 中引入 Mo 反使 B-B 峰的强度增加了, 引起这一现象的原因尚不清楚, 由这一现象并结合电学测量得到的 σ 值进行分析,

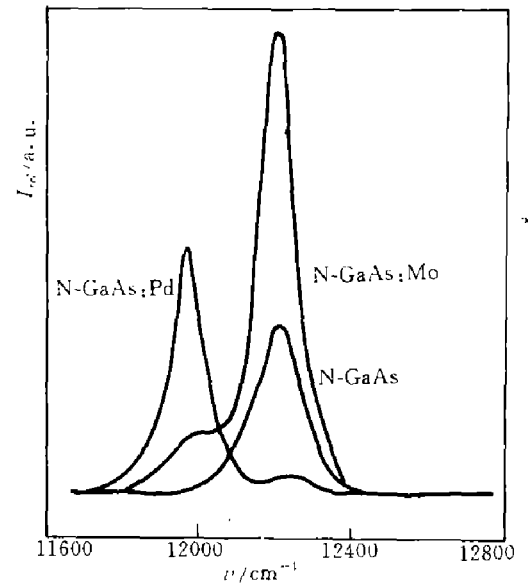


图 3 注入 Pd、Mo 前后的 N-GaAs PL 谱
Fig. 3 The PL spectra of N-GaAs and that implanted with Pd⁺, Mo⁺

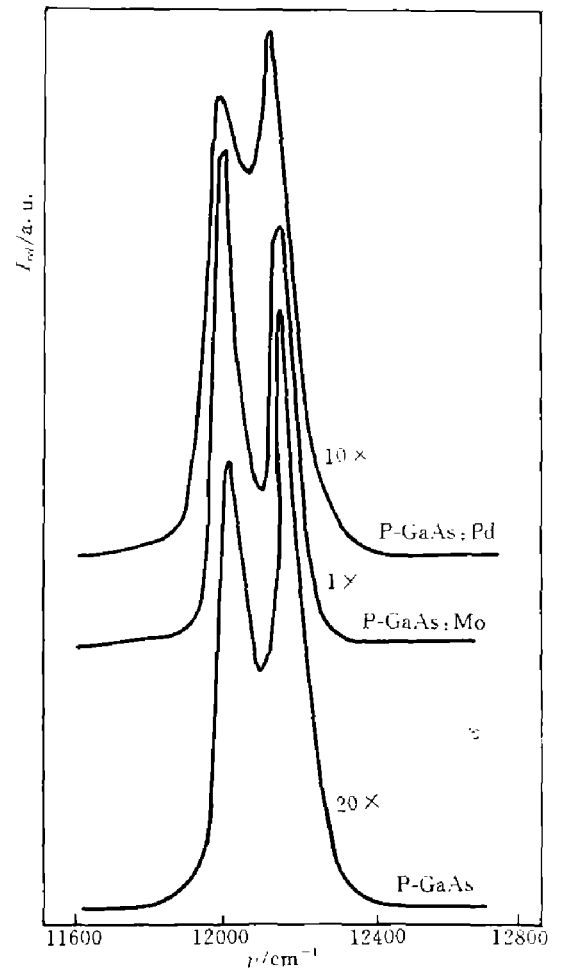


图 4 注入 Pd、Mo 前后的 P-GaAs PL 谱
Fig. 4 The PL spectra of P-GaAs and that implanted with Pd⁺, Mo⁺

可推断杂质 Mo 在 GaAs 材料中根本不起复合中心作用, 在 P-GaAs 中 Mo 的作用也说明了上述推断. 我们认为杂质 Pd 在 GaAs 中不是一个有效的复合中心.

由于杂质 Pd、Mo 的存在诱发了 D-B 峰的出现, 反映了这 2 种杂质与浅杂质 Te 具有较强的相互作用, 这种作用机理尚不清楚. 杂质 Mo 和 Te 比 Pd 和 Te 具有更强的相互作用, 因此, 通过引入杂质前后的 PL 谱也可对复合机制及杂质间的相互作用提供信息.

3 结语

我们得出以下结论: (1) 4d 过渡杂质 Pd、Mo 在 GaAs 中引入的能级分别为 E (0.66 eV)、 H (0.69 eV) 和 E (0.42 eV)、 E (0.61 eV); (2) 这些能级的多子俘获截面 σ 都小于 10^{-21}cm^{-2} ; (3) 在 N-GaAs 中, 杂质 Pd 和 Mo 都与浅杂质 Te 具有强的相互作用; (4) 杂质 Mo 在 GaAs 中不起复合中心的作用, 而杂质 Pd 在 GaAs 中不是一个有效的复合中心.

参考文献

- 1 *FKEMIS Datareviews, Series No. 2, Properties of Gallium Arsenide*, London and New York: INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, 1990
- 2 Langer JM, Heinrich Helmut. *Phys. Rev. Lett.*, 1985, **55**:1414
- 3 Gippius A A, Chernyaev V V, Ponomarev N Yu et al. *Materials Science Forum*, 1989, **38-41**:779

THE OPTO-ELECTRIC BEHAVIOR OF 4d TRANSITION IMPURITIES Mo AND Pd IN GaAs*

ZHOU JIE, MA HONG, LU LIWU, HAN ZHIYONG

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

Abstract: Energy levels E (0.42 eV), H (0.61 eV), E (0.66 eV) and H (0.69 eV) are introduced by the existence of the 4d transition impurities Mo and Pd, respectively, in GaAs. Based on the optical-electric behavior of transition impurities Mo and Pd in GaAs, it is suggested that these impurities do not act as effective recombination centers in GaAs.

Key words: gallium arsenide, 4d transition impurities, deep level transient spectroscopy, luminescence spectroscopy.

*The project supported by the National Natural Science Foundation of China.