

GaP 及 GaAs 中 Fe 深受主中心的 反键态及有关性质*

黄 启 圣

(厦门大学物理系)

1986年12月2日收到

提 要

本文通过计算得到 GaP 及 GaAs 中 Fe 能级基态空穴跃迁时引起的晶格振动熵变,证明 Fe 受主形成反键中心,得到空穴 \rightarrow 价带跃迁时的焓变与自由能变的温度关系,并与实验结果作了比较,说明 Fe 中心空穴热离化能比光离化能高是合理的。

一、引 言

深能级研究是半导体物理的一个活跃的研究课题。近年来发展了一些具体实验方法。首先希望能正确地得到各种杂质及缺陷在禁带中形成的能级值,进而与理论结果作比较。深能级瞬态研究方法主要包括对能级电子(或空穴)的光发射率及热发射率的测量。尽管实验手段不断完善,已达到较高的准确性,但从两种测量得出的能级值常常明显不同,例如,对 III-V 化合物 GaP, GaAs 及 InP 中的 Fe 杂质及 Cr, Mn, Co, Ni 等 Fe 族元素形成的受主能级,以及 GaAs: B, GaAs:Cu_B, InP:Cu_B 等一些深中心,实验得到的基态热激活能总比光激活能高。当深中心荷电状态的改变伴随着晶格弛豫,光离化能可能比热离化能高,但对相反的情况,则至今尚难于理解^[1,2]。

本文以 GaP:Fe 及 GaAs:Fe 为例,依据已有理论及有关参量的实验值,由具体计算得到 Fe 基态空穴热跃迁时引起的晶格振动熵变,证明 Fe 受主形成反键态;得到空穴 \rightarrow 价带跃迁时的焓变及 Gibbs 自由能变的温度依赖关系,并与实验结果作了比较,说明 Fe 中心空穴热离化能比光离化能高是合理的。

二、计算方法

理论证明^[3]:空穴零声子光跃迁的激活能即为系统(包括 Fe 中心的空穴及其周围晶格) Gibbs 自由能变 $\Delta G_p(T)$; 而空穴热跃迁时的热发射率 $e_p(T)$ 与 $\Delta G_p(T)$ 的关系为

* 中国科学院科学基金资助的课题。

$$c_p(T) = N_v(T)\sigma_p(T)v_p(T)\exp\left(-\frac{\Delta G_p(T)}{kT}\right). \quad (1)$$

由于 ΔG 与热焓变 ΔH 及熵变 ΔS 在恒温下存在热力学关系 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, (1) 式常表示为

$$c_p(T) = N_v(T)\sigma_p(T)v_p(T)X_p(T)\exp\left(-\frac{\Delta H_p(T)}{kT}\right). \quad (2)$$

上式等号右边各量依次为价带有效能态密度、Fe 能级对空穴的俘获截面、空穴平均热运动速率。 X_p 为熵变因子, 一般可表示为

$$X_p(T) = g_p \exp\left(\frac{\Delta S_{pa}}{k}\right). \quad (3)$$

这里 $g_p = g_p^c/g_p^v$ 为空穴跃迁前后受主基态简并度之比, 由相应基态的有效自旋量子数 S 决定 ($g_p^c = 2S + 1$). ΔS_{pa} 为空穴跃迁前后晶格的振动熵变量, 由 Fe 杂质在晶体中的键合性质决定. 对成键态, $\Delta S_{pa} \sim 0$, 对反键态, $\Delta S_{pa} \sim \Delta S_{cv}$ 这里 ΔS_{cv} 为电子从成键的价带到反键的导带的带间热跃迁引入的振动熵变. 在得知决定晶体带隙温度关系的参量 α 及 β 的数值时, 可由 $\Delta S_{cv}(T) = -\frac{\alpha T(T + 2\beta)}{(T + \beta)^2}$ 算出.

本文由(2)和(3)式及有关参量的实验值, 算出 ΔS_{pa} 或 $P = \Delta S_{pa}/\Delta S_{cv}$, 以决定 Fe 中心的键合状态, 进一步并求得 $\Delta H_p(T)$ 及 $\Delta G_p(T)$. 我们先依照秦国刚等人^[4]对上述理论的进一步分析结果, 由 $c_p(T)$, $\sigma_p(T)$ 的实验值按 “ $\ln \frac{c_p}{\sigma_p T^2} - \frac{1}{T}$ ” 关系图的近似直线的斜率, 算出在测温区内 $x = \frac{1}{T}$ 中间值 \bar{x} 处的热焓变 $\Delta H_p(\bar{x})$, 再由(2)式及 N_v , v_p , S 等参量的实验值求得相应温度时的 ΔS_{pa} 或 $P = \Delta S_{pa}/\Delta S_{cv}$. 一般假设 P 因子与温度的关系很弱, 可由文献[4]的分析结果, 按 $\ln \frac{c_p}{\sigma_p T^2} - \frac{P\alpha}{k} \left(\frac{T}{T + \beta}\right) = A - \frac{\Delta G_p(0)}{kT}$ 关系图的严格直线的斜率算出 0K 时的 Gibbs 自由能变 $\Delta G_p(0)$, 进一步并由文献[4]的 (4.5) 和(4.7)式计算热焓变及 Gibbs 自由能变的温度关系 $\Delta H_p(T)$ 及 $\Delta G_p(T)$.

三、结果与讨论

根据上节, 由杨锡震等人^[5]对 GaP 中 Fe 杂质的 $c_p(T)$ 及 $\sigma_p(T)$ 的测量值及其它有关参量的实验值: 空穴有效质量 $m_{ph} = 0.86m_0$, $m_{pl} = 0.14m_0$, 简并度 $g_p = \frac{1}{2}$ ^[6], 能隙参数^[7] $\alpha = 6.7k$, $\beta = 372K$, 计算得到 GaP 中 Fe 受主杂质的 $P \approx 0.95$. 由 Kleverman 等人^[4]及文献[8]对 GaAs 中 Fe 中心的 $c_p(T)$ 的测量值, Lang^[9] 等人对 $\sigma_p(T)$ 测量的初步结果以及 $m_{ph} = 0.50m_0$, $m_{pl} = 0.076m_0$, $g_p = \frac{1}{2}$ ^[6], $\alpha = 6.27k$, $\beta = 204K$ ^[7], 得到 GaAs 中 Fe 基态的 P 因子, $P \approx 0.75$.

计算得到 GaP 及 GaAs 中 Fe 基态空穴跃迁的 $\Delta H_p(T)$ 及 $\Delta G_p(T)$ 如图 1 及图 2 所示, 图中并表示空穴跃迁时总熵变 $\Delta S_t = k \ln g_p + P\Delta S_{cv}$ 的计算值.

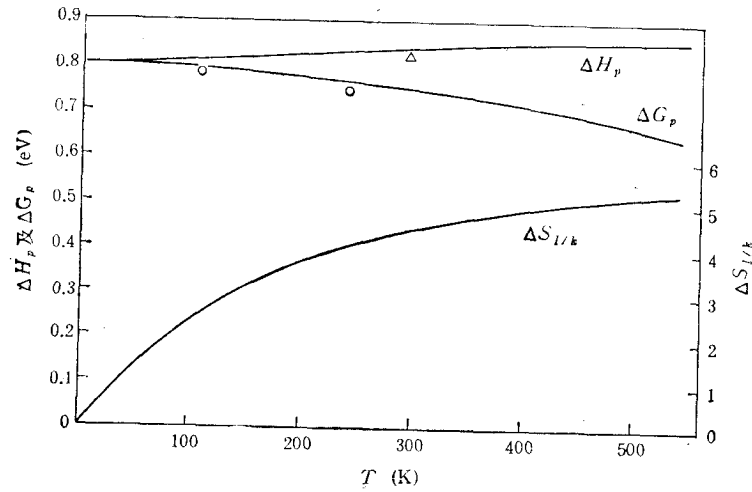


图1 GaP 中 Fe 受主的空穴跃迁时 ΔH_p 及 ΔG_p 随温度的变化 Δ ——由热发射率测量;
 \circ ——由光发射率测量(光电容瞬态方法)

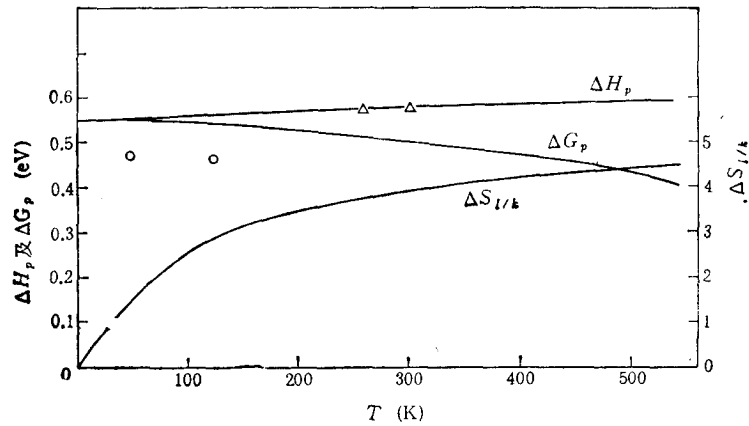


图2 GaAs 中 Fe 受主的空穴跃迁时 ΔH_p 及 ΔG_p 随温度的变化 Δ ——由热发射率测量;
 \circ ——由光发射率测量^[11,12](光电容瞬态方法)

上述结果表明, GaP 及 GaAs 中 Fe 受主中心形成反键态,对 GaP:Fe, $P \approx 0.95$, 对 GaAs:Fe, $P \approx 0.75$, 这与理论的预期结果是一致的. Caldas 等人^[10]由一种“三能级”模型,不但证明 Fe 及其它 Fe 族元素在 III-V 化合物中形成反键的受主中心,并且它们的基态钉扎于真空能级,后一结论也已被实验所证实^[11,12]. 由于 Fe 在 GaP, GaAs 晶体中形成反键的受主中心,电子从成键的价带跃迁到反键的 Fe 中心,其影响所及必有晶格振动模的变化,即引起振动熵变. 由于 $\Delta S_l > 0$, $\Delta G_p(T)$ 及 $\Delta H_p(T)$ 两个参量除在 $T = 0K$ 处之外,必然不相等,且随温度的增加, ΔH_p 越来越大于 ΔG_p ,但它们之间遵循 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 关系. 如上所述,光发射率实验得到的是空穴跃迁时的 ΔG_p ,而热发射率实验得到的则是 ΔH_p ,两者相应于不同的跃迁能量. 图中示出一些文献的实验值^[1,5,8,12],与本文计算结果也较接近. GaAs:Fe 中光学测量值偏低,可能是因为由空穴光离

化截面阈值求光激活能的方法或其它原因引起的。

本文虽仅对 GaP:Fe, GaAs:Fe 作具体讨论,但可以推想,对其它 Fe 族杂质以及别的一些深中心也将是适用的。在深能级研究中,对用不同实验方法的结果作出比较时,上述区别也具有普遍重要的意义。从本文的讨论看到,用 Gibbs 自由能变来标志深中心的能级位置是比较合理的。

参 考 文 献

- [1] M. Kleverman, P. Omling and L-Å. Ledebø *J. Appl. Phys.*, **54** (1983), 814.
- [2] N. Kullendorff, L. Jansson and L-Å. Ledebø, *J. Appl. Phys.*, **54**(1983), 3203.
- [3] J. A. Van Vechten and C. D. Thurmond, *Phys. Rev.*, **B14**(1976), 3539; O. Engström and A. Alm, *Solid-State Electronics*, **21**(1978), 1571.
- [4] 秦国刚、姚秀琛, 中国科学 A 辑, (5)(1984), 432.
- [5] X. Z. Yang, H. G. Grimmeiss and L. Samuelson, *Solid State Communications*, **48**(1983), 427.
- [6] U. Kaufman, J. Schneider, *Advances in Electron & Electron Phys.*, **60**(1982), 81.
- [7] J. A. Van Vechten, *Handbook in Semiconductors*, Vol. 3 (1980), p. 3
- [8] 洪贻、黄启圣, 发光学报, 将发表。
- [9] D. V. Lang, R. A. Logan, *J. Electron. Mater.*, **4**(1975), 1053.
- [10] M. J. Caldas, A. Fazzio and A. Zunger, *Appl. Phys. Lett.*, **45**(1984), 671.
- [11] L-Å Ledebø and D. K. Ridley, *J. Phys. C*, **15** (1982), L961.
- [12] Qisheng Huang, H. G. Grimmeiss and L. Samuelson, *J. Phys. C*, **18** (1985), 5445.

ANTIBONDING STATE AND RELATED PROPERTIES OF Fe-ACCEPTOR IN GaP AND GaAs

HUANG QI-SHENG

(Department of Physics, Xiamen University)

ABSTRACT

By calculating the vibrational entropy change during hole transition for Fe-center, it is shown that the acceptor state of Fe-center is antibonding; The enthalpy and Gibbs free energy change and their temperature dependence caused by hole transition are calculated and compared with experimental data. From the results, it is reasonably well understood that activation energy obtained by thermal emission rate for Fe-center is always larger than that from optical measurement.