

砷化镓中深能级陷阱的测量*

周炳林 汪 乐 邵永富 陈启峙

(中国科学院上海冶金研究所)

提 要

对N型砷化镓外延材料进行了瞬态电容和热激电容测量。在液相外延材料中一般检测不到电子陷阱的存在,但是在气相外延材料中,通常都能找到导带下0.82和0.43 eV两个电子陷阱,它们的电子俘获截面分别为 2.0×10^{-13} 和 $1.5 \times 10^{-13} \text{cm}^2$ 。

一、引 言

砷化镓是继锗、硅之后最重要的半导体材料,它在光电子器件和微波器件诸领域有着广泛的应用,并且是集成光路和单片式微波集成电路最有希望的材料。关于砷化镓材料目前尚存在的问题,国内外已有不少评述。概括地说,基本问题还是残留杂质(包括浅能级和深能级杂质)和晶格缺陷两个方面。关于浅能级杂质,可以用霍耳系数、光致发光和远红外光电导等工具去研究。相形之下,深能级杂质和晶格缺陷的研究要困难一些。此外,在晶体生长的高温条件下,杂质和杂质、缺陷和缺陷、杂质和缺陷之间常常形成各种络合物,更造成了问题的复杂性。早期,深能级杂质和晶格缺陷(它们也往往在禁带中形成深能级)的研究以体材料为对象,采用了高阻霍耳系数,热激电流和杂质光电导等方法。自从外延生长技术日益发展以后,人们尝试以肖特基势垒电容测试技术为基础研究外延层中的深能级中心,发展了一系列新的研究方法,如瞬态电容^[1]、热激电容^[2]、光电容^[3]等等。1974年, Bell 实验室的 Lang^[4]综合了瞬态电容和热激电容的测试原理,提出了“深能级瞬态电容能谱”(DLTS)的新方法,能比较迅速和精确地测定深能级中心的各种参量:浓度、能级位置、电子和空穴俘获截面等等,因而受到普遍重视。

砷化镓中的深能级中心对平衡载流子性质有严重的影响。例如:液相外延材料中,一般在光电容光谱中都存在着两个空穴陷阱A, B峰,它们被认为是受主,从而影响材料的补偿度^[5]。又如,深中心氧被认为是掺铬高阻衬底材料中补偿铬的主要施主之一^[6]。至于深能级中心对非平衡载流子性质的影响就更加显而易见了。作为非辐射复合中心,它们严重影响发光器件和激光器件的效率^[7]。某些深能级中心在材料热处理过程中,甚至在器件工作过程中能发生运动,因而被认为是影响器件可靠性的重要因素^[8,9]。

鉴于问题的重要性,我们也尝试开展这方面的工作。下面介绍我们用瞬态电容和热

* 1978年5月29日收到。

激电容两种方法测定 N 型砷化镓外延层中深能级中心的初步结果.

二、测量原理

金属和半导体接触后, 形成肖特基势垒. 势垒电容与耗尽层内离化杂质浓度之间的关系, 可以用熟知的 $C-V$ 公式来表示. 对于 N 型半导体材料, 我们有

$$C = \left[\frac{q\epsilon A^2 N_D^+}{2(V_D + V_R)} \right]^{1/2}, \quad (1)$$

式中 C 是势垒电容, V_D 是自建电压, V_R 是外加反偏压, N_D^+ 是被受主补偿后净离化浅施主浓度, 其它符号的意义自明. 如果势垒区内同时存在着离化了的深施主, 浓度是 N_T^+ , 则 (1) 式中 N_D^+ 应改写为 $(N_D^+ + N_T^+)$, 可见此时势垒电容应增加为

$$C = \left[\frac{q\epsilon A^2 (N_D^+ + N_T^+)}{2(V_D + V_R)} \right]^{1/2}. \quad (2)$$

由于一般深中心的能级位置远在费米能级之下, 因此在零偏压或者加小正向偏压时, 势垒区内的深中心基本上不离化, 即有 $N_T^+(0) = 0$. 然后突然对势垒加反偏压, 此时深施主开始向导带发射电子, $N_T^+(t)$ 逐渐增大. 由 (2) 式可知势垒电容也相应地随时间增大, 这就是瞬态电容现象. 如果考虑到在深施主发射电子的同时, 价带中的电子也有一定几率跃入已经撤空了的深施主中, (即深施主发射空穴) 离化深施主浓度 N_T^+ 随时间的变化方程为

$$N_T^+(t) = \frac{e_n}{e_n + e_p} N_T [1 - \exp(-(e_n + e_p)t)], \quad (3)$$

式中 e_n 是深中心的电子发射率, e_p 是空穴发射率, N_T 是深中心浓度. 将 (3) 式代入 (2) 式, 可以得到

$$\frac{C_\infty^2 - C_t^2}{C_\infty^2 - C_0^2} = \exp(-(e_n + e_p)t), \quad (4)$$

$$\frac{C_\infty^2}{C_0^2} - 1 = \frac{N_T^+(\infty)}{N_D^+}, \quad (5)$$

式中 C_∞ 是 $t = \infty$ 时的势垒电容, C_0 是 $t = 0$ 时的势垒电容, $N_T^+(\infty)$ 是 $t = \infty$ 时的离化深施主浓度, N_D^+ 是离化的浅施主浓度. 测定了 C_∞ 、 C_0 、 C_t 、 N_D^+ 便可以得到 $e_n + e_p$ 、 $N_T^+(\infty)$. 假定深施主是电子陷阱, 有 $e_n \gg e_p$, 便能进一步得到电子发射率 e_n 和浓度 N_T . 对于深施主浓度比浅施主浓度低得多的情形, (4)、(5) 两式可简化为

$$\frac{C_\infty - C_t}{C_\infty - C_0} = \exp(-(e_n + e_p)t). \quad (6)$$

$$\frac{2(C_\infty - C_0)}{C_0} = \frac{N_T^+(\infty)}{N_D^+}, \quad (7)$$

深中心的电子发射率和能级位置由下面的公式相联系:

$$e_n = \sigma_n \langle v \rangle N_c \exp \left[-\frac{E_c - E_T}{KT} \right], \quad (8)$$

式中 σ_n 是深中心的电子俘获截面, $\langle v \rangle$ 是导带中电子的平均热运动速度, N_c 是导带有效

状态密度, $E_c - E_T$ 是深能级距导带底的位置. 假定 σ_n , $\langle \nu \rangle$, N_c 均与温度无关 (这点第五节中还要讨论), 则测量了各种不同温度下的电子发射率 e_n , 由 $\ln e_n - 1/T$ 曲线的斜率便能求得深中心的能级位置 $E_c - E_T$. 瞬态电容曲线的指数变化形式 $e^{-t/\tau}$ 也可以写成 $e^{-1/\tau}$ 的形式, τ 是电子发射时间常数, $\tau = 1/e_n$, 在以下的实验分析中, 我们由 $\ln \tau - 1/T$ 曲线的斜率求能级值.

上面的分析包含着一个简化假设, 就是认为整个势垒区内的深施主在加瞬时反偏压后都能发射电子, 实际上情形要复杂一些. 图 1 是施加反偏压后金-N 型砷化镓肖脱基势垒的能带图. 由图可见, 势垒区由两部分组成. 在 λ_0 部分, 深能级 E_T 仍旧在费米能级之下, 不发射电子. 只有 $(l - \lambda_0)$ 部分中的深施主对瞬态电容有贡献. 根据 Bleicher 和 Lange^[10] 的工作, 此时必须引入深施主浓度 N_T 的修正因子 K 和电子发射率 e_n 的修正因子 b . 计算表明, 对于大的反偏压, 例如 $V_R = 10V$, $b \approx 1$; 但浓度 N_T 的修正值 K 必须计入, $N_T = N_{T(\text{测量})}/K$, $K < 1$.

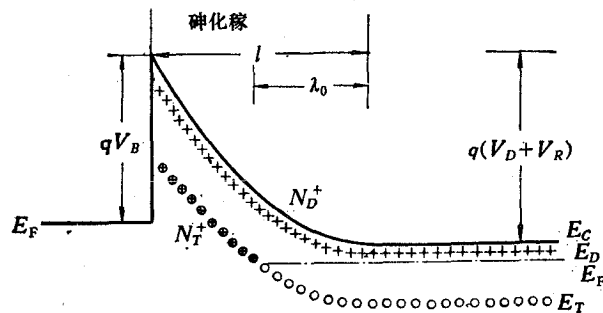


图 1 金-N 型砷化镓肖脱基势垒在反向偏压时的能带图

热激电容也是测量势垒区内深中心发射电子或空穴时电容的变化, 但是激发的条件是加热而不是加瞬时反偏压. 样品要预先冷却到液氮温度附近, 用加小正向偏压或者光照的办法使陷阱填满电子或空穴, 再加固定反偏压, 然后以一定的速率对样品加热. 由于电子或空穴发射率随升温而增大, 到了一定温度范围, 陷阱大量地发射电子或空穴, 引起势垒电容的陡变. 由几种不同的加热速率下得到的电容-温度曲线也能得到深中心浓度 N_T 和能级位置 E_T 等参量. 计算深中心浓度的公式和瞬态电容方法相同, 可参照 (5) 或 (7) 式, 其中 C_0 是陷阱充满电子时的势垒电容值, C_∞ 是电子撤空后的势垒电容值. 能级位置可由下式求出^[2]:

$$\ln \left(\frac{T_m^4}{\beta_m} \right) = \left(\frac{\Delta E}{k} \right) \cdot \frac{1}{T_m} + \ln \left(\frac{\Delta E}{k B_n} \right), \quad (9)$$

式中 T_m 是 $C-T$ 曲线中电容陡变台阶拐点处的温度, β_m 是该点的加热速率, k 是玻耳兹曼常数, B_n 是电子发射系数, $\Delta E = E_c - E_T$ 能级位置.

三、实验装置和测量方法

我们所用的测量系统方框图见图 2. 电容测量仪是我们实验室自己研制的, 讯号频率 $f = 100 \text{ kHz}$, 电压 $V_s = 200 \text{ mV}$ (有效值), 电容测量范围 $0-80 \text{ pf}$, 检测灵敏度

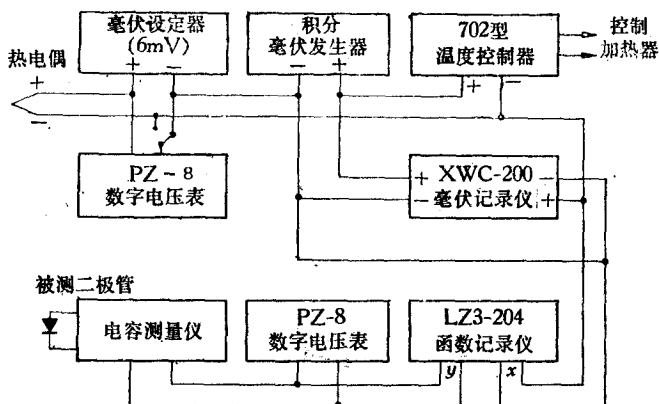


图2 瞬态电容和热激电容测量装置方框图

$\Delta C/C \approx 5 \times 10^{-4}$, C 值或 ΔC 值均可由 pZ-8 数字电压表读出。样品架用铜-康铜热电偶测温, 702 型精密温度控制器控温。在进行热激电容测量时, 为了控制加热速率, 采用了一台积分毫伏发生器。样品室由一根玻璃管构成, 可以抽真空或者充氩气。玻璃管浸泡在液氮冷冻剂或冰水冷冻剂中, 样品架内有加热炉, 因此温度可在 85—320K 之间调节。误差大约是 $\pm 0.5K$ 。样品架示意图见图 3, 加热炉塞在黄铜块内部, 在样品和热电偶触点的正下方。样品和黄铜块之间用云母片绝缘。热电偶触点下面垫有一块与被测样品大小相当的砷化镓晶片, 两者相距约为 1mm。以减少样品和热电偶触点间的温差。肖脱基势垒通过探针接触接入外电路。

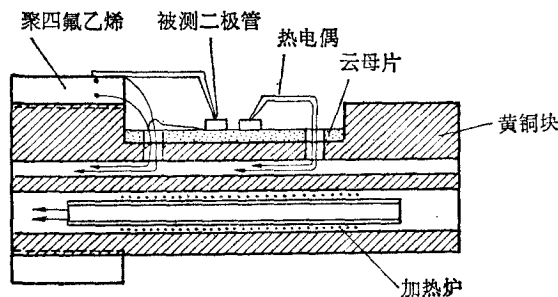


图3 瞬态电容和热激电容测量样品架示意图

样品有气相外延和液相外延两种, 气相外延采用 $AsCl_3-Ga-H_2$ 系统。N 型外延层生长在 N^+ 衬底上面, 室温下载流子浓度范围是 $6.7 \times 10^{14} - 3.9 \times 10^{15} cm^{-3}$ 。肖脱基势垒是在化学清洁处理过的外延层上通过掩模板蒸发金点而形成的。经过小电流正向 $I-V$ 特性测试, 势垒的 n 值 ≤ 1.1 。欧姆接触是在 N^+ 衬底上焊钢球并放电形成的, 在液氮温度下检查, 接触良好。

在进行瞬态电容测试时, 首先对势垒加 0.4V 的正偏压, 然后通过手投开关换向至反偏压 10V, 换向时间约 0.1sec。在进行热激电容测试时, 加热速率可调范围为 $\beta = 0.03 - 0.3K/sec$ 。

四、实验结果

我们测量了气相外延样品 P-III-14 和 P-I-5 在室温附近的瞬态电容, 得到深中心的电子发射时间常数 τ 和温度倒数 $1/T$ 的依赖关系, 如图 4。样品室作了抽真空和充氩气

两种条件对比试验;冷冻剂可以用冰、水混和物,或者用液氮,还有一次试验不加冷冻剂,是在室温环境中进行的. 由图 4 可见,在样品室抽真空的条件下,加液氮冷冻剂和加冰水冷冻剂得到很不相同的结果,其能级值分别是 0.64 和 0.75 eV. 我们认为,上述两种结果都包含着系统测量误差,这种误差是由于热电偶触点并不反映样品的真实温度而引起的. 它们之间存在着温差 ΔT , ΔT 值因温度不同而异,结果得到不正确的表观能级值. 加液氮冷冻剂和加冰水冷冻剂时 ΔT 显然不同,结果表观能级值也彼此不一致. 与此相反,在样品室充氩气的条件下,无论是加液氮冷冻剂或者加冰水冷冻剂,甚至在室温环境下,都能得到彼此一致的结果,即能级值是 0.89 eV. 这种一致性意味着,由于氩气的热交换作用,基本上消除了热电偶触点与样品之间的温差,从而有彼此一致的能级值. 此外,样品 P-III-14 和 P-I-5 的结果彼此也能相符. 我们还测量了一些其它的气相外延样品,结果表明, 0.89 eV 能级的深中心在这些样品中是普遍存在的.

在低温 200K 附近,我们在 P-III-14 和 P-I-5 样品中观察到由另一个深中心发射电子

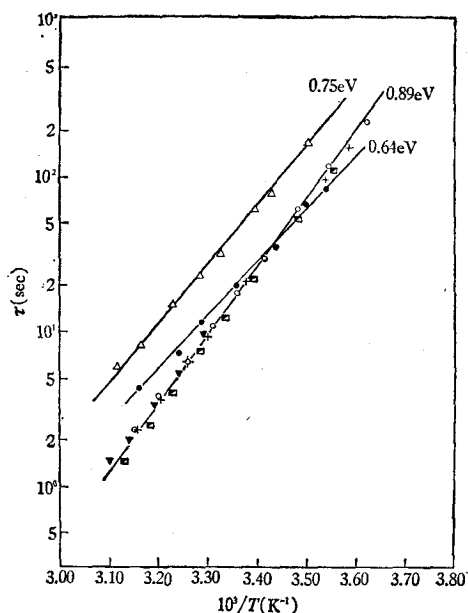


图 4 室温附近几种不同条件下电子发射时间常数 τ 与温度倒数 $1/T$ 的关系

- ▼ 为 P-III-14 样品室充氩气, 室温环境;
- + 为 P-III-14 样品室充氩气, 冰水冷冻剂;
- ⊙ 为 P-I-5 样品室充氩气, 冰水冷冻剂;
- 为 P-III-14 样品室充氩气, 液氮冷冻剂;
- △ 为 P-III-14 样品室抽真空, 冰水冷冻剂;
- 为 P-III-14 样品室抽真空, 液氮冷冻剂

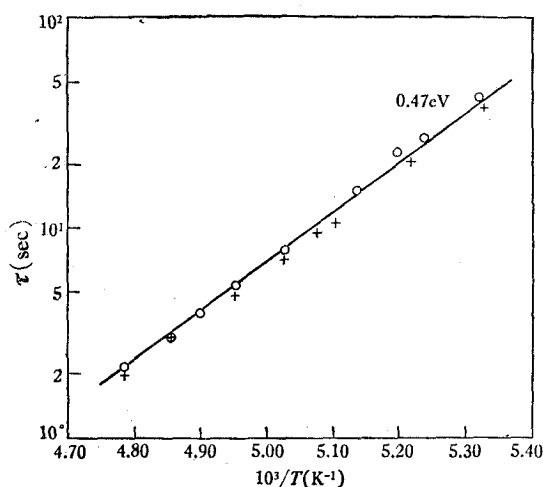


图 5 200K 附近电子发射时间常数 τ 与温度倒数 $1/T$ 的关系

- 为 P-I-5 样品室充氩气, 液氮冷冻剂;
- + 为 P-III-14 样品室充氩气, 液氮冷冻剂

所引起的瞬态电容现象. 也用相同的方法, 计算得到的能级值是 0.47 eV. 结果可见图 5. 我们还测量了四个液相外延样品, 其中三个样品从液氮温度附近一直到室温观察不到瞬态电容现象, 仅仅在一个样品 LP-76-53 中, 室温附近有微弱的瞬态电容, 由它的幅值估计 0.89 eV 能级的浓度为 $8.4 \times 10^{12} \text{cm}^{-3}$. 由此可见, 液相外延中深中心的浓度是相当低的.

关于我们在外延材料中测得的 0.89 eV 和 0.47 eV 两个深中心的浓度可见表 1.

我们还对气相外延样品 P-I-X 进行了热激电容测量, 得到的 $\Delta C-T$ 曲线见图 6. 由

表 1 N型砷化镓外延层中 0.89eV 和 0.47 eV 深能级陷阱的浓度

材 料	样品编号	$N_D - N_A$ (cm^{-3})	N_{T_1} (0.89eV) (cm^{-3})	N_{T_2} (0.47eV) (cm^{-3})
气相外延	P-III-14	2.2×10^{15}	1.1×10^{14}	6.6×10^{13}
气相外延	P-I-5	6.7×10^{14}	9.6×10^{13}	1.5×10^{13}
液相外延	LP-76-53	3.9×10^{15}	8.4×10^{12}	—

图中升温曲线可以看到, 在 200K 附近和 290K 附近电容陡升, 反映了电子由两个深能级陷阱的发射。当陷阱中电子撤空后, 停止对样品加热, 使其逐渐冷却, 即得到图中所示的降温曲线。降温曲线位于升温曲线之上, 是由于此时陷阱已经撤空而电容增大的缘故。图 6 中垂直的箭头表明低温下再一次对样品加 0.4V 的正偏压后, ΔC 立即降到零, 陷阱中电子又一次填满, 便可以重复前一过程。另外, 我们也测量了一些液相外延样品, 典型结果见图 7。与气相外延样品的结果不同, 升温曲线中不存在电容的陡升, 并且降温曲线与升温曲线彼此重合, 这就清楚地表明, 液相外延中深能级中心密度低, 检测不出来。这一结论与瞬态电容的结果完全一致。图中 ΔC 随温度的变化是由样品的介电常数, 势垒高度的温度依赖关系引起的。

根据(7)和(9)两式计算了 P-I-X 样品中深中心的能级值和浓度值, 结果可见表 2。表中还列出了瞬态电容的测试结果, 加以比较。

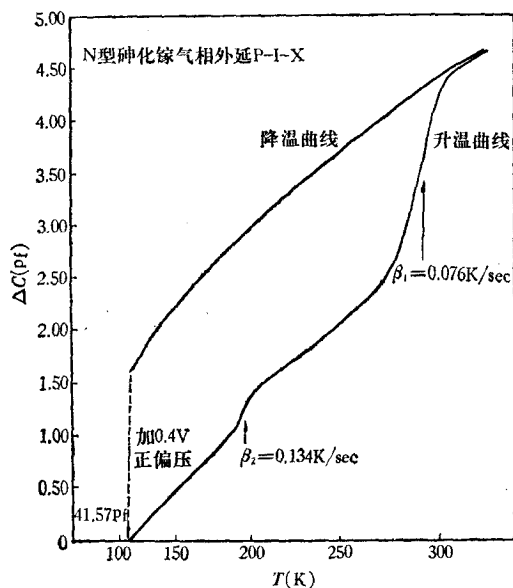


图 6 N型砷化镓气相外延材料的热激电容曲线

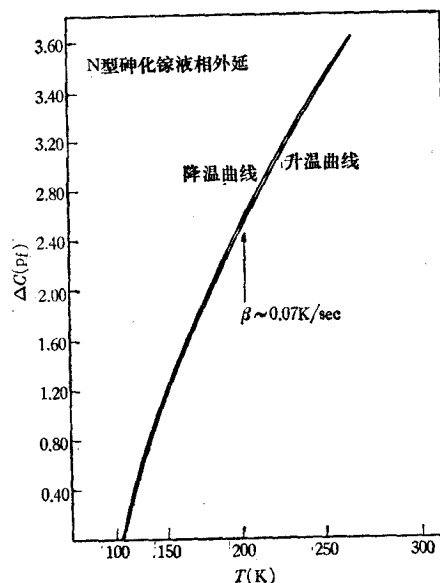


图 7 N型砷化镓液相外延材料的热激电容曲线

表 2 N型砷化镓气相外延样品 P-I-X 热激电容与瞬态电容测试结果的比较

测量方法	ΔE (eV)	$N_D - N_A$ (cm^{-3})	N_T (cm^{-3})
热激电容	0.80	1.2×10^{15}	1.2×10^{15}
瞬态电容	0.89	1.2×10^{15}	1.4×10^{15}

五、讨 论

瞬态电容法的优点是获得的深中心参数比较精确,因为在恒定温度下,电子或空穴的发射率是常数,结果易于分析.缺点是测试时间长.热激电容法能在一次温度扫描过程中同时检测到若干个深能级中心,定性检验比较方便.缺点是不易精确测量.此外,势垒电容本身有温度依赖关系,容易将浓度低的陷阱掩盖掉,从而降低了测试的灵敏度和分辨率.

国外有关砷化镓材料室温附近瞬态电容的研究工作很多.由此获得的深中心的能级位置有的彼此一致,有的却有分歧.Lang 和 Logan^[11]认为,有分歧的原因可能是测量误差.据目前所知,有七个实验室的结果彼此一致,能级位置在导带下 0.89eV 附近;另有五个实验室的结果比较分散,能级值在 0.66 到 0.83eV 之间.我们的测量结果表明,在样品室充氩气的条件下能够得到和国外多数实验室相一致的结果.同时,由条件对比试验说明,在有可能引起热电偶和样品之间温差的情况下,将会得到不真实的表观能级值.关于该深中心的本质还有不同的意见.Mircea^[12]等认为与氧有关,而 Hasegawa^[13]认为是镓空位的络合物.要澄清这一点必须进一步深入研究.

Hughes^[14]曾经在 197K 的温度下,观察光照所引起的电容弛豫速率的变化,从而测得一个 0.47eV 的深中心,这与我们的结果相符.

最近,Martin 等^[15]认为,用 $T^2/e_n - 1/T$ 曲线来比较各国实验室关于 N 型砷化镓中电子陷阱的测量结果是恰当的.我们在气相外延样品中测得的两个深中心的 $T^2/e_n - 1/T$ 曲线示于图 8,分别以 EM1 和 EM2 表示.由图 8 求深中心的能级值时已包含了对电子平均热运动速度 $\langle v \rangle$ 和导带有效态密度 N_c 的温度依赖关系的修正,这样我们得到的能级值分别为 0.82 和 0.43 eV.图中还画出了其它实验室的结果.我们认为 $EM1 = ET1 = EL1 = EB1$, $EM2 = EI1$.Lefèvre 等人^[16]

是在 N 型气相外延材料中接近衬底的界面附近观察到 EI1 中心的,能级值也是 0.43eV,电子俘获截面 $\sigma_n = 7.3 \times 10^{-16} \text{cm}^2$.我们求得 EM2 的电子俘获截面 $\sigma_n = 1.5 \times 10^{-15} \text{cm}^2$,与 EI1 的 σ_n 值基本一致,因此认为两者属于同一深中心;而且因为它是中性俘获截面,所以是受主型中心.

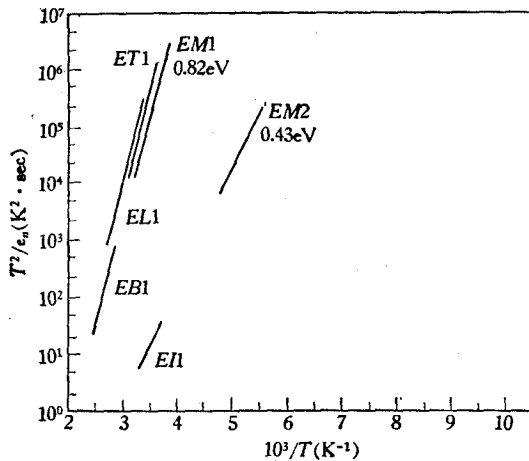


图 8 N 型砷化镓材料中电子陷阱的 $T^2/e_n - 1/T$ 图

ET 为东京大学(日)

EL 为电子与应用物理实验室(法);

EB 为贝尔电话实验室(美);

EI 为应用固体物理研究所(西德);

EM 为本工作

六、结 束 语

我们用自制的电容测试仪对N型砷化镓外延材料进行了瞬态电容和热激电容测量。由条件对比试验表明, 温度测量的误差可能引起不正确的表观能级值。在液相外延材料中, 一般检测不到电子陷阱的存在。但是在气相外延材料中, 通常都能找到导带下0.82和0.43eV两个电子陷阱, 电子俘获截面分别为 2.0×10^{-13} 和 $1.5 \times 10^{-15} \text{cm}^2$ 。因而认为前者是施主型中心, 后者则是受主型中心。

本工作所用的测试样品是由本所四室砷化镓气相外延组和液相外延组提供的。邹元炳和谢希德教授审阅了原稿, 并提了宝贵的修改意见, 在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] R. R. Senechal and J. Basinski, *JAP*, **39** (1968), 4581.
- [2] M. G. Buehler, *Solid-st. Electron.*, **15** (1972), 69.
- [3] D. Bois and M. Boulou, *Phys. Stat. Sol. (a)* **22** (1974), 671.
- [4] D. V. Lang, *JAP*, **45** (1974), 3023.
- [5] A. H. Humbert *et al.*, *JAP*, **47** (1976), 4137.
- [6] R. Zucca, *JAP*, **48** (1977), 1987.
- [7] A. A. Bergh, *Proc. IEEE*, **60** (1972), 156.
- [8] M. E. Weiner and A. S. Jordan, *JAP*, **43** (1972), 1767.
- [9] D. V. Lang, *JAP*, **47** (1976), 4986.
- [10] M. Bleicher and E. Lange, *Solid-St. Electron.*, **16** (1973), 375.
- [11] D. V. Lang and R. A. Logan, *J. Electron. Mater.*, **4** (1975), 1053.
- [12] A. Mircea, A. Mitonneau and J. Hallais, *Phys. Rev.*, **16** (1977), 3665.
- [13] F. Hasegawa, *Electron. Lett.*, **12** (1976), 52.
- [14] F. D. Hughes, *Acta Electron.*, **15** (1972), 43.
- [15] G. M. Martin *et al.*, *Electro. Lett.*, **13** (1977), 191.
- [16] H. Lefèvre *et al.*, *Appl. Phys.*, **12** (1977), 45.

MEASUREMENT OF DEEP LEVEL TRAPS IN GaAs

ZHOU BING-LIN WANG LER SHAO YONG-FU CHEN QI-YU

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica)

ABSTRACT

Measurements on transient capacitance and thermally stimulated capacitance of N-type GaAs epitaxial materials have been carried out. Electron traps could not be detected in LPE materials. However, two electron traps 0.82 and 0.43 eV below the conduction band have been discovered in VPE materials, the electron capture sections are found to be about 2.0×10^{-13} and $1.5 \times 10^{-15} \text{cm}^2$ respectively.