

用 MOS 方法研究四元混晶 $\text{In}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{As}_{0.58}\text{P}_{0.42}$ 中的深能级中心

鲍庆成¹⁾ 王启明 彭怀德 朱龙德 高季林

(中国科学院半导体研究所)

1981年12月29日收到; 1982年8月31日收到修改稿

提 要

采用 MOS 方法, 在液相外延生长的 n 型 $\text{In}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{As}_{0.58}\text{P}_{0.42}$ 混晶中, 我们测出了两个位于导带下面 0.20eV 和 0.48eV 处的电子陷阱, 对电子的俘获截面分别为 $1.4 \times 10^{-16}\text{cm}^2$ 和 $3.8 \times 10^{-12}\text{cm}^2$.

关于采用 MOS 方式研究具有多层结构的化合物半导体材料的 DLTS 问题, 本文也进行了讨论.

一、前 言

发展 InP/InGaAsP 长波长双异质结激光器, 需要了解四元混晶 InGaAsP 中的深能级. Lang 等人发展的 DLTS 技术, 是方便的手段^[1].

InP 系列化合物材料的肖特基势垒较低^[2,3]; 目前液相外延工艺尚不完善, 以 InGaAsP 为低掺杂侧的 pn 结的反向漏电流又较大, 给通常采用 pn 结或肖特基结的 DLTS 工作带来了困难. 采用 MOS 方法, 我们在液相外延生长的 n 型 $\text{In}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{As}_{0.58}\text{P}_{0.42}$ 晶膜中, 测出了两个位于导带下面 0.20eV 和 0.48eV 处的电子陷阱.

二、测 量 原 理^[4]

假设在均匀的 n 型半导体材料的禁带中线上部 E_T 处, 有一个单一的呈类施主特征电子陷阱, 浓度为 N_T , 占据态浓度为 N_T^- , 空态浓度为 N_T^0 , 材料的施主浓度为 N_d , 并且满足下列关系:

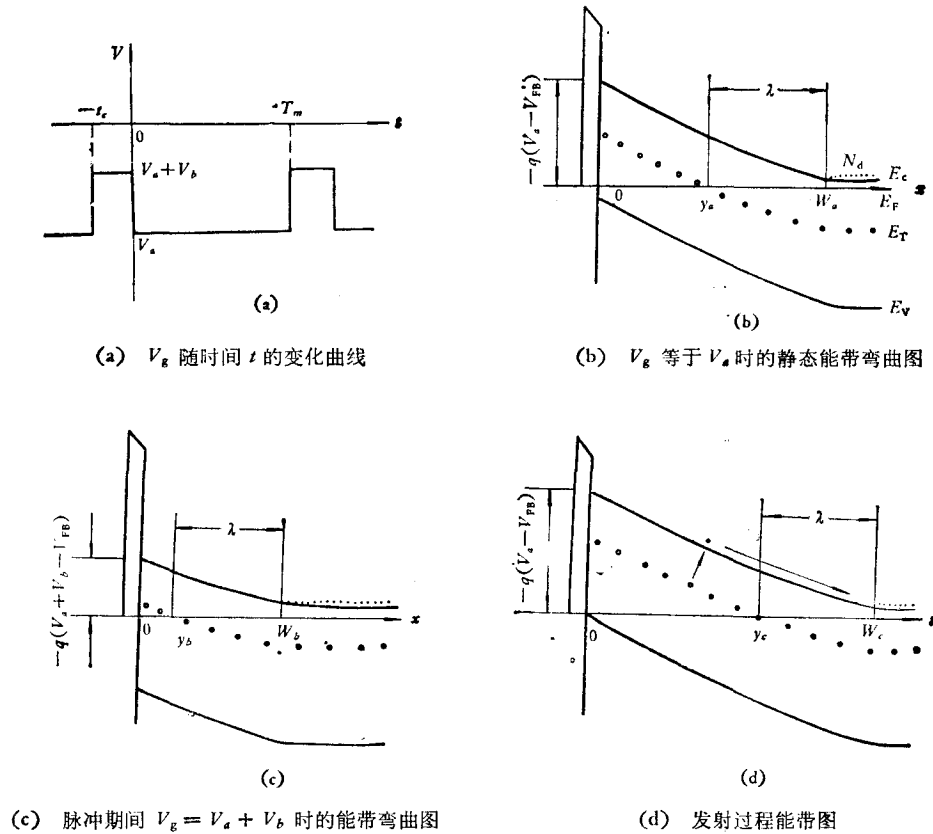
$$N_T = N_T^0 + N_T^-, \quad (1)$$

$$N_T \ll N_d. \quad (2)$$

以图解方式分析栅压 V_g 与 W 间的关系(见图 1).

多子的耗尽是极为迅速的带内弛豫过程, 因此, 脉冲取消后, W 和 y 瞬时达到 W_e 和

1) 原为本所研究生, 现在中国科学院长春物理研究所工作.

图 1 测量 DLTS 时 V_g 与相应的能带弯曲图

E_c 为导带底; E_v 为价带顶; E_F 为费米能级; y 为 E_T 与 E_F 的交点位置;
 t_c 为脉冲宽度; T_m 为重复测量周期; V_a 为直流反偏电压; V_b 为脉冲高度;
 V_{FB} 为平带电压; W 为半导体侧空间耗尽层宽度; W_c 和 y_c 为相应的最大值;
 y_a 和 y_b 为相应的偏压下的平衡值. 定义 $\lambda = W - y$

y_c , 而后随着 $y_b - y_a$ 区域内陷阱由占据态向空态的转变过程, 即电子发射过程, 而逐步达到 y_a 和 W_a , 这就是 DLTS 感兴趣的热发射过程.

结合图 1, 易得 N_T^0 的时间关系

$$\begin{aligned} N_T^0 &= N_T & (0 - y_b), \\ N_T^0 &= N_T [1 - \exp(-e_n t)] & (y_b - y(t)), \\ N_T^0 &= 0 & (y(t) - W(t)), \end{aligned} \quad (3)$$

$$e_n = \sigma_n \cdot \bar{v}' \cdot N' \cdot \left(\frac{T}{300} \right) \cdot \exp(-\Delta E/kT). \quad (4)$$

式中 e_n 为电子由陷阱向导带的热发射率, σ_n 为陷阱的电子俘获截面, $\bar{v}'$ 为 300K 时电子的均方速度, N' 为 300K 时导带有效态密度, k 为玻耳兹曼常数, $\Delta E = E_c - E_T$. 电子有效质量取 $0.078m_0$, 空穴有效质量取 $0.64m_0$, m_0 为 $9.11 \times 10^{-28}\text{g}$.

(2) 式表明 $y_b - y(t)$ 区域 N_T^- 向 N_T^0 的转化, 对 $W(t)$ 只是个微扰. 因此可以认为总电容 $C(t)$ 是绝缘层电容 C_{ox} 与耗尽层电容 C_p 的串联,

$$C^{-1}(t) = C_{ox}^{-1} + C_p^{-1} = \frac{d_i}{\epsilon_i} + \frac{W(t)}{\epsilon_s} = \frac{d_i}{\epsilon_i} + \frac{y(t) + \lambda}{\epsilon_s}, \quad (5)$$

式中 d_i 为绝缘层厚度, ϵ_i 为绝缘层介电常数, ϵ_s 为半导体介电常数. 以 t_1 代替 t 得到

$$\partial/\partial y(t_1) = C^2(t_1) \cdot \epsilon_s \cdot \partial/\partial C(t_1). \quad (6)$$

(3) 和 (5) 式表明, 发射过程是一个电容的指数瞬态过程, 见图 2.

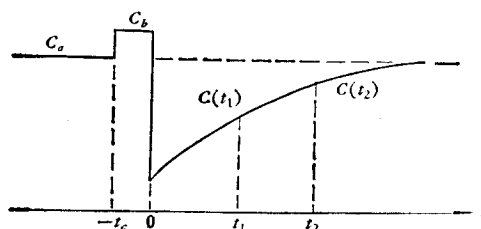


图 2 发射过程的电容瞬态

C_a 为 $V_g = V_a$ 时总电容的读出值; C_b 为 $V_g = V_a + V_b$ 时的总电容值; t_1, t_2 为两个取样时间

由 (3) 式以及耗尽层模型, 可以确定 x 点处的电荷密度 $Q(x)$, 熟知的公式为

$$dV = dQ(x)/C(x). \quad (7)$$

积分 (6) 式, 由不同于 Kimiyoshi 的途径得到了联系 V_g , W 和 y 的 Kimiyoshi 公式^[4], $C(x)$ 由 (5) 式决定:

$$V_g = V_{FB} - q \int_0^{y_b} [C_{ox}^{-1} + \epsilon_s^{-1} \cdot x] \cdot N_T dx - q \int_{y_b}^{y(t)} [C_{ox}^{-1} + \epsilon_s^{-1} \cdot x] \cdot N_T \cdot [1 - e^{-e_n t}] dx - q \int_0^{W(t)} [C_{ox}^{-1} + \epsilon_s^{-1} \cdot x] \cdot N_d dx, \quad (8)$$

式中 q 表示电子电荷. 令 $\Delta C = C(t_2) - C(t_1)$, $S(e_n) = e^{-e_n t_1} - e^{-e_n t_2}$, 由 (8) 式可以得到

$$\Delta C = -S(e_n) \cdot C^3(t_1) \cdot N_d^{-1} \cdot \epsilon_s^{-1} \cdot \int_{y_b}^{y(t_1)} [C_{ox}^{-1} + x \epsilon_s^{-1}] \cdot N_T dx. \quad (9)$$

显见, 当 e_n 等于测试系统的速率窗孔 e_ω 时, $S(e_n)$ 和 ΔC 取极大值. 可以算出:

$$S(e_\omega) \simeq 0.797, \quad (10)$$

$$\Delta C(e_\omega) \simeq 2.46 V(\infty), \quad (11)$$

式中, $V(\infty)$ 表示 t_c 足够长时测试系统输出谱函数的峰值. 改变 T_m 值, 即假定了不同的 e_ω 值. 由 (4) 式知, 存在一个相应于 e_n 恰好等于该 e_ω 的温度 T , 由 (4) 式出发的 $\ln(e_\omega/T^2) - 1/T$ 曲线, 可以定出 ΔE 值和 σ_n 的高温极限下的 σ_∞ 值.

根据 InGaAsP 具有较高的载流子浓度 (N_d 约为 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$) 这个特点, 我们在制备样品时, 保证 d_i 远大于 $W_{\max}$ (MOS 结构特有的 W 的静态最大值), 以便 C_{ox} 在总电容中起主导作用, 即

$$C^{-1} = C_{ox}^{-1} + C_p^{-1} \simeq C_{ox}^{-1} \quad C_{ox} \ll C_p. \quad (12)$$

由 (2), (8) 和 (12) 三式出发, 可以得到

$$y(t_1) = C_{ox} \cdot q^{-1} \cdot N_d^{-1} \cdot |V_a - V_{FB}| - \lambda. \quad (13)$$

以 (6) 式作用于 (8) 式, 得到 $y(t_1)$ 处的陷阱浓度

$$N_T = \varepsilon_s \cdot S(e_\omega) \cdot [C_{ox}^{-1} + y(t_1) \cdot \varepsilon_s^{-1}]^{-1} \frac{\partial}{\partial y(t_1)} [-\Delta C \cdot N_d \cdot C^3(t_1)]. \quad (14)$$

再利用一次 (12) 式, 即以 $C^{-1}(t_1)$ 近似 $[C_{ox}^{-1} + y(t_1) \cdot \varepsilon_s^{-1}]$, 计及 (10), (11) 和 (6) 式, 可以得到

$$N_T(y(t_1)) = 9.2 \cdot D \cdot N_d \cdot V(\infty) \cdot C_a^{-1}, \quad (15)$$

$$D = 1 - \varepsilon_s [3 \cdot C_a \cdot V(\infty)]^{-1} \cdot \frac{\partial V(\infty)}{\partial y(t_1)}. \quad (16)$$

(13), (15) 和 (16) 三式可以测量陷阱浓度分布.

三、实 验

在 $\langle 100 \rangle$ 晶向直拉 n 型 InP 衬底上液相外延生长 (LPE) 一层未掺杂 n 型 InP 晶膜, 再生长未掺杂 n 型 $\text{In}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{As}_{0.58}\text{P}_{0.42}$ 混晶晶膜, 禁带宽 E_g 为 0.95eV, 温度为 635℃, 降温速率为 0.2℃/min. 然后, 用阳极氧化技术在四元膜表面生长一层厚约 700Å 的本征氧化膜, 再用电子束蒸发技术在本征膜表面覆盖厚约 1300Å 的 Al_2O_3 膜, 成复合膜结构. 部分样品未经阳极氧化, 是单层 Al_2O_3 结构. 选择蒸发 $\phi 500\mu\text{m}$ 的铬金点作栅极, 以金锗镍合金作背电极, 即成 MOS 结构, 见图 3. 复合膜样品的击穿电压为 30—50V, C_{ox} 约 $2.3 \times 10^{-8}\text{F}/\text{cm}^2$, $W_{\max}$ 约为 800Å, 阈值电压约为 20V.

$\phi 500\mu\text{m}$ Au/Cr	厚度	介电常数	电子浓度
Al_2O_3	$\sim 1300\text{\AA}$	8	
native	$\sim 700\text{\AA}$	3.24	
LPE InGaAsP	$\sim 1\mu\text{m}$	14.4	$5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$
LPE InP	$\sim 8\mu\text{m}$		
JEC n-InP	$\sim 150\mu\text{m}$		$\sim 10^{16}/\text{cm}^3$

图 3 复合膜结构的样品剖面图及主要参数

由图 4 明显见到两个电子陷阱信号. 由图 5 可以求出陷阱的位置和俘获截面, 即

A: $\Delta E \sim 0.20\text{eV}$, $\sigma_\infty \sim 1.4 \times 10^{-16}\text{cm}^2$;

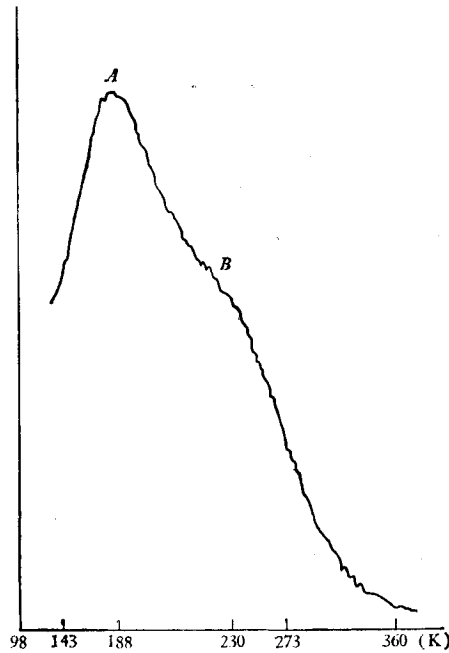
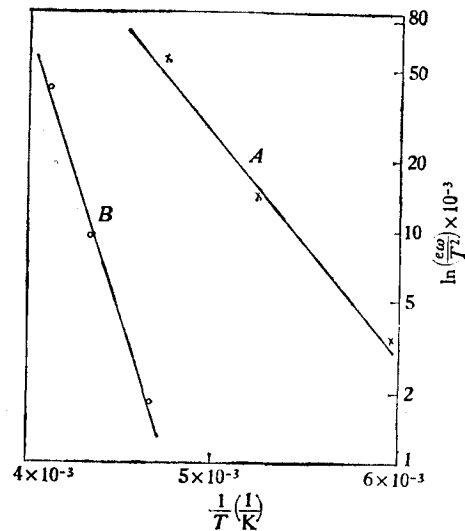
B: $\Delta E \sim 0.48\text{eV}$, $\sigma_\infty \sim 3.8 \times 10^{-12}\text{cm}^2$.

由公式 $E_F = kT \ln(N_d/n_i)$ 和 $n_i = (N_c \cdot N_v)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E_g}{2kT}}$ 可以估计本征载流子 n_i 与 E_F 的数值. 知道了 ΔE 值, 可由 $\left[\frac{2 \cdot \varepsilon_s \cdot (E_F - E_T)}{q^2 \cdot N_d} \right]^{\frac{1}{2}}$ 估计 λ 的值^[4]. 把样品的 C_{ox} , q , N_d 等参数代入 (13) 式得到

$$y_i = 29 |V_a - V_{FB}| - \lambda_i \quad i: A, B. \quad (17)$$

实测时发现当 V_a 为 -4V 左右时 B 信号开始出现, 故由 (17) 式可以得到一个经验关系式

$$y_A = 135 - 29(V_a + 4), \quad (18a)$$

图4 LMS-II 的 DLTS 曲线 (e_{ω} 为 $500s^{-1}$)图5 LMS-II A, B 两信号的 $\ln(e_{\omega}/T^2) - 1/T$ 曲线

$$y_B = -29(V_a + 4). \quad (18b)$$

V_a 的单位是 V, y_i 的单位是 Å. 图6给出 A, B 两个陷阱的浓度纵向分布(定性)曲线.

表1是各样品主要参数和陷阱测试情况.

表 1

样品编号	晶格失配度	氧化膜结构	$\Delta E(eV)$		$\sigma_{\omega}(cm^2)$	N_T/N_d	分布特征
LMS-I-1	$\frac{\Delta a}{a} < 0.21\%$	Al_2O_3	A	0.20	1.4×10^{-16}	$\sim 2\%$	体内
LMS-I-2	$< 0.21\%$	$Al_2O_3/\text{本征}$	A	0.19	1.4×10^{-16}	$\sim 1\%$	体内
			B	0.48	3.8×10^{-12}	$\sim 1\%$	体表
LMS-II	$< 0.21\%$	$Al_2O_3/\text{本征}$	A	0.20	1.4×10^{-16}	$\sim 1\%$	体内
			B	0.48	3.8×10^{-12}	$\sim 1\%$	体表
XS-I	$> 0.3\%$	$Al_2O_3/\text{本征}$	B	0.46	3.0×10^{-12}	$\sim 1\%$	—
InP:Fe	(陪片)	$Al_2O_3/\text{本征}$	—	0.28	与铁有关的两个能级 ^[5]		
			—	0.60			
LMS-I-2*		$Al_2O_3/\text{本征}$	—	—	没有测到 A, B 两个 DLTS 信号		
			—	—			

* LMS-I-2 号样品, 是原 LMS-I-2 号样品测出 A, B 信号后, 去掉四元混晶膜后重新在留下的液相外延生长的 n 型 InP 表面制备复合膜结构的 MOS, 以确定 A, B 信号是否起源于 InP 材料. 结果肯定了属 InGaAsP 所特有.

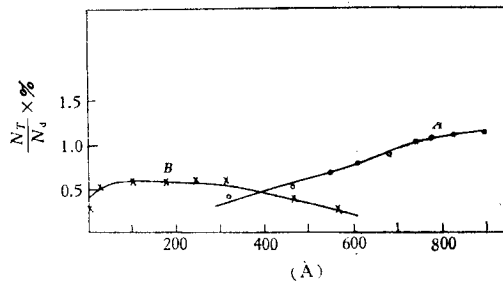


图 6 LMS-II A, B 纵向浓度分布(定性)

由图 6 和表 1 可以对实验结果进行初步分析。

首先, A, B 中心的浓度高达 $10^{15}/\text{cm}^3$, 远大于铁、铜等重金属元素在半导体材料中的保留浓度, 因此我们认为 A, B 与重金属离子的沾污关系不大。而 600°C 以上高温开管外延生长, 会引入大量与磷空位相关的组分缺陷, A, B 可能与此相关。其次, 计及 B 仅出现于阳极氧化过的样品、宽谱, 以及 B 峰明显的区域 A 信号受到削弱这些特点, 认为 B 中心可能与阳极氧化引入的晶格缺陷和体内组份缺陷的络合有关。

确定 A, B 中心的起源须更细致的工作。

四、关于 MOS/DLTS 方法的讨论

作为一种方法, 须要弄清 MOS 的特有因素对 DLTS 工作的影响。

1. 平带电压 V_{FB} 对应着氧化膜中固定和半固定电荷的数量。只要 V_{FB} 小于击穿电压即可。利用 (17) 式向 (18) 式的转化, 可为研究新绝缘材料的电学特征, 提供高灵敏度的瞬态测量手段。

2. 氧化膜/半导体界面态 Kimiyoshi 研究 Si/MOS 时, 提出了源于界面态信号的判据, 我们在 InGaAsP 中未发现符合该判据的信号。

3. 表面少子阱 当 V_g 大于 V_T 后, 在半导体表面会出现表面少子势阱。少子在阱内的填充, 是个依赖于渡越过耗尽层的少子(在我们的情况是空穴)电流的过程。以 τ' 标志少子在表面势阱内的填充时间常数^[6], 则有

$$\tau' = \frac{1}{\sqrt{2}} N_d \cdot \tau_0 \cdot n_i^{-1}, \quad (19)$$

τ_0 为 InGaAsP 体内少子寿命, 约 10^{-9}s 。

具体计算给出: $\tau'_{188\text{K}} \sim 10^4\text{s}$, $\tau'_{230\text{K}} \sim 10^2\text{s}$ 。而 T_m 约为 1—30ms, 可见在 A, B 信号的峰值温度下, 反型势阱的填充是非常缓慢的:

$$\tau' \gg T_m. \quad (20)$$

下面分两种情况讨论。其一, $|V_a|$ 大于 V_T , 但 $|V_a + V_b|$ 小于 V_T : 由 (20) 式知, T_m 期间仅有少量少子填充在阱内, 达不到反型的水平。而在 τ_c 期间, 阱内的少量少子又以带内弛豫过程而快速消失了, 因此可以不考虑表面少子势阱的影响。其二, $|V_a|$ 和 $|V_a + V_b|$ 都大于 V_T : 即表面少子势阱在 T_m 和 T_c 期间都存在, 因而少子在表面的积累是

个持续增长的过程,形成相应于 $|V_a + V_b|$ 的表面反型层,按量子理论,其厚度 d_H 约为 $20\text{\AA}$, 反型层对总电容贡献一个电容 $C_H = \epsilon_s/d_H$, 可见, $C_H \gg C_p$. (20) 式又决定了 $\frac{\Delta C_H}{C_H} \ll \frac{\Delta C_p}{C_p}$. 这样,总电容仍然主要由 C_{ox} 决定, ΔC 仍然主要由 ΔC_p 决定. 也就是说,在表面存在强反型层的情况下,仍然可以测出源于陷阱的 DLTS 信号,但 $W(V_a)$ 已经不能由 (18) 式描述了. 测量浓度,总是对应于 $W(V_a) - W_{\max}$ 区域的平均值.

五、结 论

MOS 结构可以用来研究具有多层结构的化合物半导体材料的 DLTS, 尤其那些载流子浓度较高,即 $W_{\max}$ 较大的材料. 该结构工艺简便,样品制备温度不高于 600°C , 成品率高,不会引入新的体内能级,也不会引起原有体内能级的变化.

工作中得到本所阮圣央、郑丙如等同志,七室长波长激光器件课题组和器件工艺组全体同志的协助. 王守武教授和北京大学虞立生副教授对这项工作提出了许多宝贵意见,在此表示衷心感谢.

参 考 文 献

- [1] D. V. Lang, *J. Appl. Phys.*, **45**(1974), 3023.
- [2] C. W. Wilmsom, *Crit. Rev. Solid. State Sci.*, **5**(1975), 313.
- [3] Akiyoshi Tamura, Koji Oka, Masataka Inoue, Junji Shirafuji and Yoshio Inuishi, *Jap. J. Appl. Phys.*, **19 Supp.** 19-1(1980), 479.
- [4] Kimiyoshi Yamasaki, Minoru Yoshida and Takuo Sugano, *Jap. J. Appl. Phys.*, **18**(1979), 113.
- [5] S. Fung, R. J. Nicholas and R. A. Stradling, *J. Phys. C.*, **12**(1979), 5145.
- [6] 黄昆、韩汝琦, 半导体物理基础, 科学出版社, 249 页 (1979).

USING MOS STRUCTURE TO STUDY THE DEEP LEVEL OF QUARTERNARY MIXED CRYSTAL $\text{In}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{As}_{0.58}\text{P}_{0.42}$

BAO QING-CHENG WANG QI-MING PENG HUAI-DE
ZHU LONG-DE GAO JI-LIN

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

ABSTRACT

By means of MOS-DLTS method, two electron traps in LPE n-type $\text{In}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{As}_{0.58}\text{P}_{0.42}$ material have been observed. Their depths are 0.20 eV and 0.48 eV below conduction band, and capture cross sections of electrons are about $1.4 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ and $3.8 \times 10^{-12} \text{ cm}^2$, respectively.

Some discussion on the method applied to studying DLTS of multilayer composition semiconductor materials are also given.