

分子束外延生长的 n 型 Al 掺杂 $\text{ZnS}_{1-x}\text{Te}_x$ 深中心研究^{*}

卢励吾 张砚华

(中国科学院半导体研究所半导体材料科学开放研究实验室, 北京 100083)

GE WEI-KUN I. K. SOU Y. WANG

J. WANG Z. H. MA W. S. CHEN G. K. L. WONG

(香港科技大学物理系, 香港九龙)

(1997 年 4 月 15 日收到)

应用电容-电压、光致荧光和深能级瞬态谱技术研究了分子束外延生长的 n 型 Al 掺杂 $\text{ZnS}_{1-x}\text{Te}_x$ 外延层深中心. Al 掺杂 $\text{ZnS}_{0.977}\text{Te}_{0.023}$ 的光致荧光强度明显低于不掺杂的 $\text{ZnS}_{0.977}\text{Te}_{0.023}$, 这表明一部分 Al 原子形成非辐射深中心. Al 掺杂 $\text{ZnS}_{1-x}\text{Te}_x$ ($x=0, 0.017, 0.04$ 和 0.046) 的深能级瞬态傅里叶谱表明, Al 引进导带下的 0.21 和 0.39 eV 电子陷阱, Te 除了作为材料合金的成分和等电子中心外, 还涉及到一个电子陷阱的形成, 其相对于导带的能级位置随 Te 组分增加而减小. 实验结果还表明仅有少量掺杂的 Al 原子形成非辐射中心, 这说明 Al 对于 Te 组分范围内 ($x \leq 0.046$) 的 $\text{ZnS}_{1-x}\text{Te}_x$ 外延层的确是一种非常好的施主杂质.

PACC: 6170T; 7155; 7280E; 7360

1 引 言

宽禁带 II-VI 族半导体(例如 ZnS , ZnSe , ZnTe 和 CdS)及相关的三元合金在基础研究及光电子、光集成应用中具有很大的潜力. 在它们当中, 人们对 $\text{ZnS}_{1-x}\text{Te}_x$ 合金的了解相对较少. $\text{ZnS}_{1-x}\text{Te}_x$ 室温禁带宽度跨越整个可见和近紫外范围(2.26—3.67 eV), 这使它成为制备短波长光电子器件较有希望的材料. 更重要的是, $x=0.03$ 的 $\text{ZnS}_{1-x}\text{Te}_x$ 与 Si 衬底具有良好的晶格匹配, 在 Si 上生长可见光发射结构, 这是硅基集成电路和光电子技术一个新的领域. 然而由于在非极性 Si 衬底上生长极性 II-VI 族化合物等困难, 目前还很少有研究结果报道.

近来涉及 Te 的 II-VI 族化合物外延层和量子阱异质结构的研究表明^[1-3], Te 作为等电子中心, 明显改变材料的光学性质, 特别是 ZnS 和 ZnSe 光发射效率得到增强. 由于 $\text{ZnS}_{1-x}\text{Te}_x$ 合金中 Te 等电子中心存在, 可观察到 x 从 0.005 到 0.06 的样品有很强的光

^{*} 国家自然科学基金、中国科学院半导体材料科学开放研究实验室和香港科技大学资助的课题.

致荧光峰. 因此从实用的角度考虑, 控制 n 型和 p 型掺杂以及 Te 等电子中心是一项很有意义的工作. 尽管在控制 n 型 Al 掺杂 ZnS_{1-x}Te_x 获得实验成功^[4], 但对该合金基本物理性质的了解还很少. 特别是不同掺杂剂在 ZnS_{1-x}Te_x 中产生的深中心以及它们同母体材料的相互作用还不清楚. 因此详细研究 ZnS_{1-x}Te_x 合金缺陷特性是非常重要的. 本文通过电容-电压 (C-V)、光致荧光 (PL) 和深能级瞬态傅里叶谱 (DLTFS) 技术, 系统地描述分子束外延 (MBE) 生长 Al 掺杂 ZnS_{1-x}Te_x ($x=0.017, 0.023, 0.04$ 和 0.046) 外延层中的深电子陷阱.

2 实 验

本工作所用的样品是在 n⁺-GaAs 衬底上采用 MBE 技术 (VG V80H 系统) 完成的. MBE 生长系统中分别装有 ZnS 和 ZnTe 两个 MBE 源炉用于生长 ZnSTe 合金, 第三个源炉作为 Al 掺杂源. 通过调整源炉温度控制 Te 组分. ZnS_{1-x}Te_x 最佳生长温度同 Te 组分有明显的依赖关系. 随着 Te 组分 x 从 0 到 1 增加, 合金生长温度从 160 到 300℃. 应用样品外延层和衬底的高分辨率 X 射线衍射 (HRXRD) 峰之间的角度差别确定精确的 Te 组分. 样品详细的生长条件和结构特性已在文献[5]中作了叙述.

室温下通过传统 C-V 测量, 确定 Al 掺杂 ZnS_{1-x}Te_x 外延层 ($x=0, 0.017, 0.04$ 和 0.046) 净施主浓度 $N_D - N_A$. 在外延层表面蒸发面积为 9×10^{-4} cm² 的金点以制备 Au/ZnS_{1-x}Te_x 肖特基二极管. 利用合金钼在 n⁺-GaAs 衬底背面形成欧姆接触. C-V 和 DLTFS 测量使用的肖特基样品 17, 147, 167 和 179 的结构如图 1 所示. 不掺杂和 Al 掺杂 ZnS_{1-x}Te_x ($x=0, 0.023$) 样品的 PL 测量是在室温下进行的, 激发光由 Nd:YAG 激光器提供. Au/ZnS_{1-x}Te_x ($x=0, 0.017, 0.04$ 和 0.046) 肖特基样品 C-V 测量是在 B10-RAD DL8000 系统上完成的. 电容测量的信号频率和微分电压分别为 1MHz 和 30 mV. DLTFS

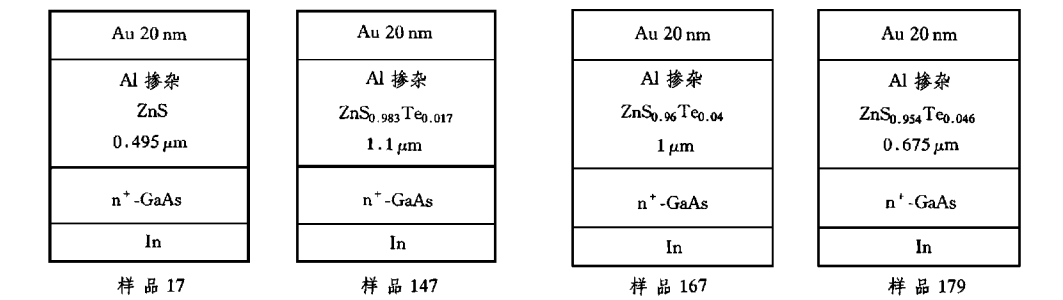


图 1 MBE 生长 Au/ZnS_{1-x}Te_x 肖特基二极管样品结构示意图

测量是在高灵敏度 ($10^{-7} (N_D - N_A) < N_T < 10^{-5} (N_D - N_A)$) 的深能级瞬态傅里叶谱仪 B10-RAD DL8000 系统上进行的, 测量温度范围为 77—350 K. 测量期间在样品上设置不同的反向偏压, 而用于陷阱填充的周期脉冲幅度始终被定在 0 V. DLTFS 技术首次由 Weiss 和 Kassing 提出^[6], 它是建立在作为温度函数的电容瞬态傅里叶变换基础上的数字深能级瞬态谱 (DLTS) 技术. 同率窗和锁相放大器类型相比, 该系统在灵敏度和能量分辨

率方面具有明显的优势.

3 结果及讨论

典型的不掺杂和 Al 掺杂 ZnS 外延层 PL 谱如图 2 所示. 在不掺杂 ZnS 中仅观察到一个邻近带边的 3.65 eV PL 峰. 而轻掺杂 ZnS 样品 ($n \sim 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) 除 3.65 eV PL 峰外, 还可观察到 2.75 和 3.0 eV 宽峰. 对高掺杂样品 ($n \sim 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 其浓度与温度无关, 表明有浅施主能级形成^[4]), 3.65 eV 带边峰被压制(即强度降低和宽度变宽), 而 2.75 和 3.0 eV PL 峰则明显增强. 2.75 和 3.0 eV 峰是与 Al 有关的辐射深陷阱. 在不掺杂 $\text{ZnS}_{0.977}\text{Te}_{0.023}$ 外延层的 PL 谱中 Te 等电子发射峰强度, 大约是 Al 掺杂 ZnS 中与 Al 有关

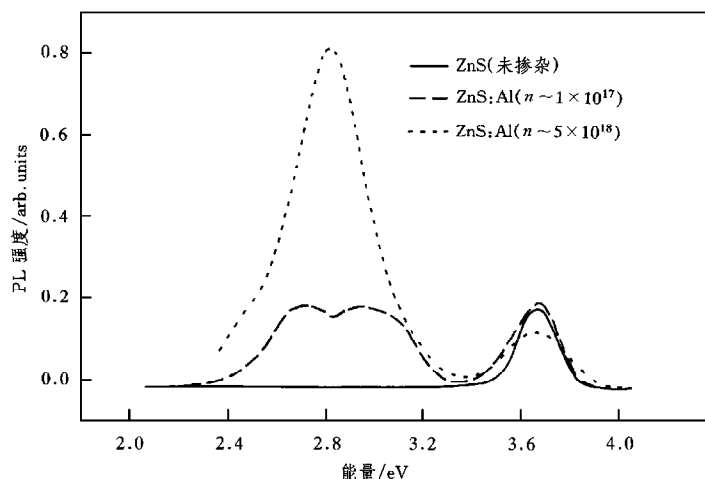


图 2 不掺杂和 Al 掺杂 ZnS 外延层室温下的 PL 谱

的 2.75 和 3.0 eV 宽峰的 10 倍(图 3). ZnS 外延层中 Al 浓度大约为 $\text{ZnS}_{0.977}\text{Te}_{0.023}$ 中 Te 浓度的 1/10, 这说明 ZnS 中 Al 陷阱的效率是相当高的. 从图 2 可以观察到 3.65 eV 邻近带边 PL 发射峰宽度和强度随 Al 掺杂浓度增加 (n 从 1×10^{17} 到 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) 而减小和降低. 邻近带边 PL 发射峰强度和线宽的变化可能与 Al 掺杂引进的非辐射深陷阱有关^[7]. 我们的 PL 结果揭示 ZnS 中 Al 的作用是多重的. 一些 Al 原子形成浅施主, 产生高浓度的自由载流子; 另一些 Al 原子形成辐射深陷阱, 导致新的 PL 峰; 其余 Al 原子形成非辐射深陷阱, 使得 3.65 eV 邻近带边发射峰变宽、强度减弱.

作为 Al 掺杂剂的函数, $\text{ZnS}_{0.977}\text{Te}_{0.023}$ 合金的 PL 谱行为也被研究. 图 3 为不掺杂和 Al 掺杂 (n 从 8.2×10^{16} 到 $1.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 以及过量掺杂) $\text{ZnS}_{0.977}\text{Te}_{0.023}$ 的 PL 谱. 从图 3 可以看出, 随着 Al 掺杂浓度的增加, 样品 PL 发射峰的强度减弱. 这可能是由于 Al 的参与形成非辐射深中心的结果.

DLTFS 测量是使用带有 1 MHz Boonton 电容桥的数字 DLTS 系统完成的. 由样品电容瞬态可采集 N 次测量数值, 从这些数值得出的分立傅里叶系数, 提供了每个瞬态幅度

和时间常数计算的基础. 因此时间常数 τ 可从下式得出^[5]:

$$\tau = T_w b_n / 2\pi n a_n, \tag{1}$$

其中 a_n, b_n 为 n 次项的余弦和正弦系数, n 为系数的项, T_w 为周期宽度.

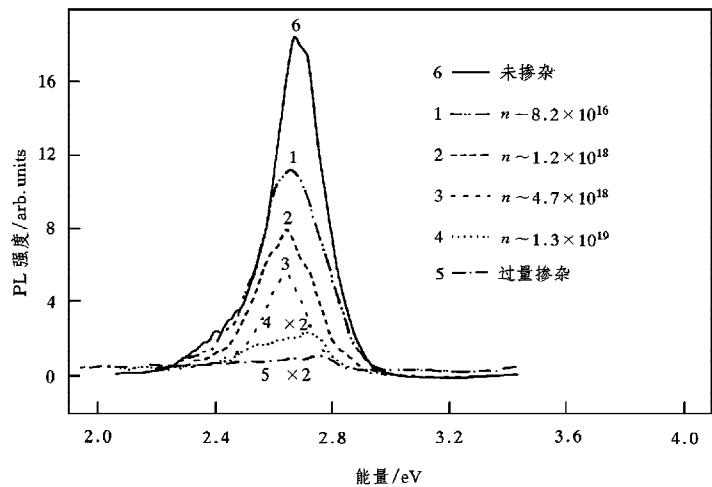


图 3 不掺杂和 Al 掺杂 ZnS_{0.977}Te_{0.023} 外延层室温下的 PL 谱

如果电容瞬态数据 $C(t)$ 被采集, 那么傅里叶变换 $f(t)$ 可用下式获得^[5]:

$$C(t) = f(t) = a_0/2 + \sum_{n=1}^{N-1} a_n(2\pi nt/T_w) + \sum_{n=1}^{N-1} b_n(2\pi nt/T_w), \tag{2}$$

其中 $n=0, 1, 2, \dots, N$, N 为瞬态测量数据点的数量, t 为时间, $a_0/2$ 为补偿. b_1 系数代表电容瞬态傅里叶变换的首项正弦波系数. 按(1)式, 它相当于具有约 64 ms 时间常数的传统 DLTS 信号.

表 1 列出室温下样品 17, 147, 167 和 179 净施主浓度 $N_D - N_A$ 及深中心陷阱 E1, E2, E3, E3* 和 E3** 的 DLTS 参数.

n 型 Al 掺杂 ZnS 肖特基二极管(样品 17)典型的 DLTFs 如图 4 所示. 由图 4 可见, E1 和 E2 电子陷阱(曲线 1, 曲线 2), 从 Arrhenius plots 获得的激活能分别为导带下的 0.21 和 0.39 eV. 从样品 17 的 $1/C^2$ 与 V 关系可得到其平均净施主浓度 $N_D - N_A$ 为 $1.93 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (样品所加的 2—4 V 反向偏压, 相应于测量深度范围为距表面 86—88 nm). 由于不掺杂 ZnS 外延层呈现高阻特性, $C-V$ 和 DLTFs 测量无法进行. 而 PL 谱仅有一个邻近带边 3.65 eV 发射峰. 这些事实表明 E1 和 E2 陷阱来自 Al 掺杂工艺. 值得注意的是, 虽然 E1 和 E2 浓度较高, 但只占净施主浓度 $N_D - N_A$ 的 1% 左右(见表 1). 因此可以得出结论: 掺进 ZnS 中的 Al, 只有少量(约 1%)形成非辐射深缺陷, 而大部分则形成浅施主和贡献给 n 型电导. 这说明 Al 对于 ZnS 合金是一种非常好的施主掺杂剂.

图 5 为一组 Al 掺杂 ZnS_{0.983}Te_{0.017} 肖特基二极管(样品 147)的 DLTFs, 它是在不同反向偏压 V_R 下测量所得. 图 5 中, 三个电子陷阱 E1, E2 和 E3 清晰可见, 由 Arrhenius

plots 获得的激活能分别为导带下的0.21, 0.39和0.26eV($V_R = -1\text{ V}$). 从样品147的

表 1 Al 掺杂 $\text{ZnS}_{1-x}\text{Te}_x$ 样品净施主浓度 $N_D - N_A$ 及 E1, E2, E3, E3* 和 E3** 陷阱的 DLTS 参数

样品	V_R/V	$(N_D - N_A)$ $/10^{18}\text{ cm}^{-3}$	E_T/eV	σ_n $/10^{-18}\text{ cm}^2$	$[N_T/(N_D - N_A)]$ /%	N_T $/10^{15}\text{ cm}^{-3}$
17	-2	1.93	E1 = 0.21	7.0	0.84	16.3
			E2 = 0.39	7.0	0.43	8.21
	-4	1.93	E1 = 0.21	7.0	0.52	10.1
			E2 = 0.39	7.0	0.14	2.89
147	-1	0.45	E1 = 0.21	9.0	0.53	2.41
			E2 = 0.39	7.47	1.43	6.44
			E3 = 0.26	7.0	0.71	3.22
167	-2	1.2	E1 = 0.21	9.0	0.02	0.22
			E2 = 0.39	7.0	0.02	0.21
			E3* = 0.24	1.0	0.02	0.23
	-4	1.2	E3* = 0.24	1.0	0.33	4.02
	-2	0.1	E3** = 0.21	5.0	0.37	0.37
			E2 = 0.39	7.5	0.31	0.31

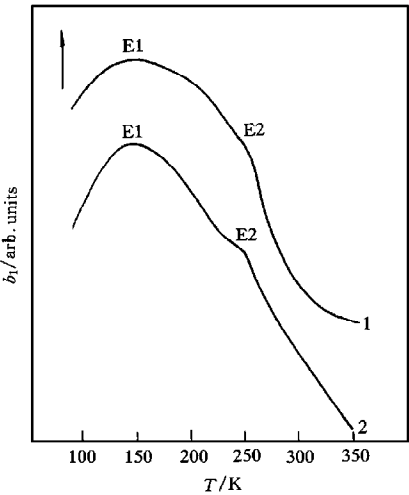


图 4 样品 17 的 DLTS 1 ms 脉冲宽度, 反向偏压 V_R : 曲线 1 为 -2 V , 曲线 2 为 -4 V

C-V 特性可获得净施主浓度 $N_D - N_A$ 数值为 $4.54 \times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ (样品所加的 1—10 V 反向偏压, 相应于测量深度范围为距表面 125—200 nm). E1, E2 和 E3 陷阱与样品 147 净施主浓度的比值 $N_T/(N_D - N_A)$ 大约为 10^{-2} . 这再次表明, 在 $\text{ZnS}_{0.983}\text{Te}_{0.017}$ 外延层仅有少量 Al 原子 (约百分之几) 形成非辐射深电子陷阱.

当施加在样品 147 的反向偏压大于 4 V (曲线 3—曲线 6) 时, 由于 E1 信号强度低于 DLTS 测试灵敏度, 而不能被检测到. 若改变样品的反向偏压 ($V_R = -1$ — -10 V), 保持脉冲幅度为常数 ($V_p = 0\text{ V}$), 则扩展采集 DLTS 信号的耗尽层厚度 (以便测量来自位于耗尽层较深区域里的信号). 从曲线 6 可观察到 E2 和 E3 电子陷阱相互重叠, 导致 0.31 eV 能级的出现.

从 ZnS 和 $\text{ZnS}_{0.977}\text{Te}_{0.023}$ PL 谱 (图 2 和图 3) 可看到, Al 掺杂导致非辐射深能级生成. DLTS (图 4) 表明, Al 掺杂 ZnS 肖特基二极管 (样品 17) 引进了与 Al 掺杂有关的 E1 和 E2 电子陷阱. 而 Al 掺杂 $\text{ZnS}_{0.983}\text{Te}_{0.017}$ 肖特基二极管 (样品 147) 的 E1 和 E2 电子陷阱具

有与样品 17 的 E1 和 E2 相似的 DLTS 参数(能级位置 E_T 和俘获截面 σ_n).由此可推断样品 147 和样品 17 的 E1, E2 具有相同的来源,它们可能是与 Al 掺杂有关的缺陷.与样品 17 的 DLTFs 相比较(图 4),样品 147 E3 陷阱的出现可能与 Te 参与有关.

典型的 Al 掺杂 $\text{ZnS}_{0.96}\text{Te}_{0.04}$ 肖特基二极管(样品 167)DLTFs 如图 6 所示. DLTFs 测量是在反向偏压为 2 和 4 V(曲线 1, 曲线 2)下进行的. 样品 167 的 DLTFs 温度扫描揭示了电子陷阱 E1, E2 和 E3*, 能级位置分别位于导带下 0.21, 0.39 和 0.24 eV. E1 和 E2 的 DLTS 参数与样品 147 的 E1 和 E2 相似(见表 1), 表明样品 167 的 E1 和 E2 也是来自 Al 掺杂. 从样品 167 的 C-V 特性, 可得到净施主浓度 $N_D - N_A$ 为 $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (样品所加的 2—4 V 反向偏压, 相应测量深度范围为距表面 88—90 nm). 样品 167 的 E1, E2 和 E3* 陷阱与净施主浓度比大约为 10^{-3} . 除 E1 和 E2 陷阱外, 与 Te 有关的 E3* 陷阱在曲线 1 中出现. 在这些陷阱中, E3* 是主要的缺陷. 当施加到样品 167 的反向偏压增加到 4 V, E3* 浓度从 $2.20 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 增加到 $4.02 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. 随着耗尽层朝衬底方向扩展, E3* 逐渐成为主要陷阱, 而 E1 和 E2 则明显地被抑制, 如曲线 2 所示.

典型的 Al 掺杂 $\text{ZnS}_{0.954}\text{Te}_{0.046}$ 肖特基二极管(样品 179)DLTFs 如图 7 所示, 它有助于进一步了解 Te 组分对深陷阱形成的影响. DLTFs 测量是在反向偏压为 2, 4 和 6 V 下进行(曲线 1—曲线 3), 从中可观察到电子陷阱 E3** 和 E2, 其激活能分别为导带下的 0.21 和 0.39 eV. 从

样品 179 的 C-V 特性可得净施主浓度 $N_D - N_A$ 为 $1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (样品所加的 2—6 V 反向偏压, 相应于测量深度为距表面 290—370 nm). 因此 E3** 和 E2 与净施主浓度比 $N_T / (N_D - N_A)$ 大约为 10^{-2} . 值得注意的是 E3** 与 E1(图 5, 图 6)相比, 虽然它们都处于同一能级位置, 但变得更宽且不对称. 这说明 E3** 可能是由 E1 和能级位置与 E1 相近的其他陷阱叠加而成, 这些陷阱应该包括由 Te 原子引进的深电子态. 从样品 147, 167 和 179 的实验结果可以看出, 与 Te 有关的深陷阱峰位置(样品 147 的 E3, 样品 167 的 E3* 和样品 179 的 E3**)随 Te 组分的增加向低温端移动, 并且当 x 值达到 0.046 时, 与 E1 陷阱重叠. Te 结合进 ZnS 后, 对其禁带宽度的改变远大于深能级移动的影响^[3], 这表明与 Te 有关的 E3 缺陷与 E1, E2 相比, 更具深能级行为特性. 这方面的研究工作, 尚需更深入地进行.

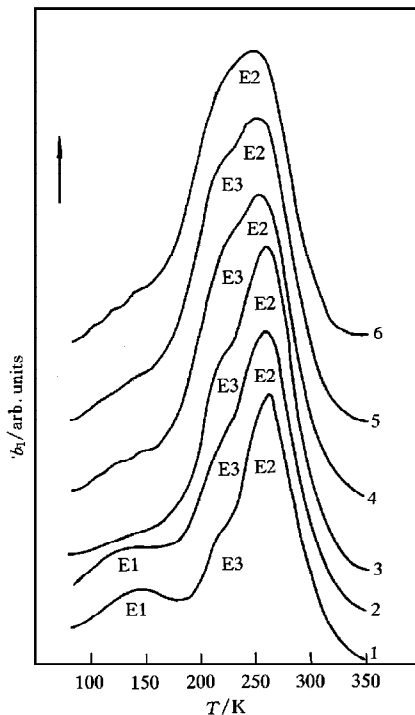


图 5 样品 147 的 DLTFs 1 ms 脉冲宽度, 反向偏压 V_R : 曲线 1 为 -1 V, 曲线 2 为 -2 V, 曲线 3 为 -4 V, 曲线 4 为 -6 V, 曲线 5 为 -8 V, 曲线 6 为 -10 V

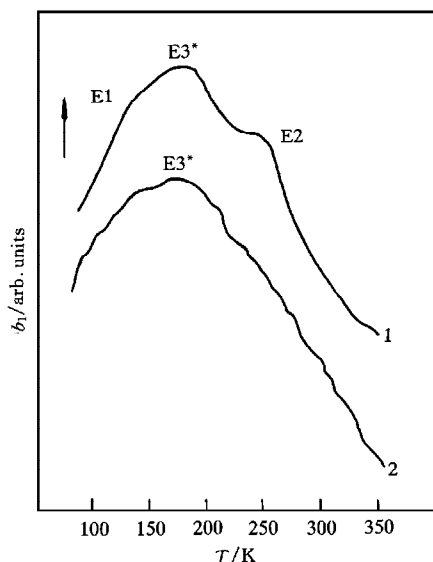


图 6 样品 167 的 DLTS 1 ms 脉冲宽度, 反向偏压 V_R : 曲线 1 为 -2 V, 曲线 2 为 -4 V

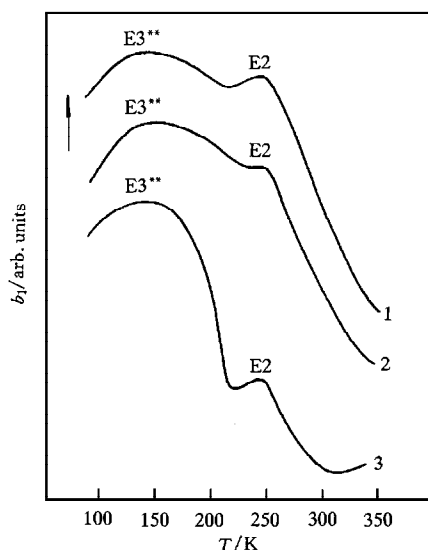


图 7 样品 179 的 DLTS 1 ms 脉冲宽度, 反向偏压 V_R : 曲线 1 为 -2 V, 曲线 2 为 -4 V, 曲线 3 为 -6 V

4 小 结

详细观察了 MBE 生长 Al 掺杂 $\text{ZnS}_{1-x}\text{Te}_x$ 外延层 ($x=0, 0.017, 0.04$ 和 0.046) 中深电子态. 不掺杂、轻掺杂和高掺杂的 ZnS 外延层 PL 研究表明, ZnS 中 Al 的作用是多重的. 一些 Al 原子形成浅能级, 产生高浓度的自由载流子, 另一些 Al 原子形成辐射深陷阱, 形成新的 PL 特性, 而剩余 Al 原子则形成非辐射深陷阱, 使邻近带边 PL 发射峰变宽、强度减弱. Al 掺杂 $\text{ZnS}_{0.977}\text{Te}_{0.023}$ PL 发射峰在强度上随 Al 掺杂浓度增加有明显的减弱, 这进一步说明部分 Al 原子在 $\text{ZnS}_{1-x}\text{Te}_x$ 中形成非辐射深中心. 与 PL 测量数据相一致, DLTS 结果证实仅有少量 Al 原子形成非辐射深缺陷, 说明对于 $\text{ZnS}_{1-x}\text{Te}_x$ ($x \leq 0.046$), Al 是一种非常合适的施主杂质. 它引进导带下的 0.21 和 0.39 eV 电子陷阱. $\text{ZnS}_{1-x}\text{Te}_x$ 外延层中 Te 原子也涉及到一个电子陷阱的形成, 其相对于导带的能级位置随 Te 组分增加而减少.

- [1] D. Lee, A. Mysyrowicz, A. V. Nurmikko *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987), 1475.
- [2] Q. Fu, D. Lee, A. V. Nurmikko *et al.*, *Phys. Rev.*, **B39**(1989), 3173.
- [3] I. K. Sou, K. S. Wong, Z. Y. Yang *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **66**(1995), 1915.
- [4] I. K. Sou, Z. Yang, J. Mao *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **69**(1996), 2519.
- [5] I. K. Sou, S. M. Mou, Y. W. Chan *et al.*, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **340**(1994), 481.
- [6] S. Weiss, R. Kassing, *Solid State Electron*, **31**(1989), 1733.
- [7] G. B. Stringfellow, R. Linnebach, *J. Appl. Phys.*, **51**(1980), 2212.

DEEP ELECTRON STATES IN n-TYPE Al-DOPED $\text{ZnS}_{1-x}\text{Te}_x$ GROWN BY MOLECULAR BEAM EPITAXY

LU LI-WU ZHANG YAN-HUA

(Laboratory of Semiconductor Materials Sciences, Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing 100083)

GE WEI-KUN I. K. SOU Y. WANG J. WANG Z. H. MA W. S. CHEN G. K. L. WONG

(Department of Physics, The Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong)

(Received 15 April 1997)

ABSTRACT

Capacitance-voltage (C-V), photoluminescence (PL) and deep level transient spectroscopy (DLTS) techniques were used to investigate deep electron states in n-type Al-doped $\text{ZnS}_{1-x}\text{Te}_x$ epilayers grown by molecular beam epitaxy (MBE). The integrated intensity of the PL spectra obtained from Al-doped $\text{ZnS}_{0.977}\text{Te}_{0.023}$ is lower than that of undoped $\text{ZnS}_{0.977}\text{Te}_{0.023}$, indicating that some of Al atoms form nonradiative deep traps. Deep level transient Fourier spectroscopy (DLTFS) spectra of the Al-doped $\text{ZnS}_{1-x}\text{Te}_x$ ($x = 0, 0.017, 0.04$ and 0.046 , respectively) epilayers reveal that Al doping leads to the formation of two electron traps at 0.21 and 0.39 eV below the conduction band. DLTFS results suggest that in addition to the roles of Te as a component of the alloy as well as isoelectronic centers, Te is also involved in the formation of an electron trap, whose energy level relative to the conduction band decreases as Te concentration increases. Our results show that only a small fraction of Al atoms form nonradiative deep defects, indicating clearly that Al is indeed a very good donor impurity for $\text{ZnS}_{1-x}\text{Te}_x$ epilayers in the range of Te concentration studied in this work.

PACC: 6170T; 7155; 7280E; 7360