

用正电子湮没方法鉴别 InP 半导体中的缺陷*

陈志权 胡新文 王少阶

(武汉大学物理系 武汉 430072)

摘要 本文测量了各种 InP 样品中的正电子寿命谱, 用正电子湮没率连续分布测量 (CONTN 分析) 结合 PATFIT 分析正电子寿命谱, 肯定了在 n 型和半绝缘型 InP 中有 In 空位 V_{In} 和 P 空位 V_P , 而在 p 型 InP 中只观察到 In 空位 V_{In} . 正电子寿命的温度关系表明所观察到的 n 型和半绝缘型中的 V_{In} 和 V_P 以及 p 型 InP 中的 V_{In} 均为电中性. 改进了常规的多普勒展宽谱仪. 利用这一谱仪测量了 n 型及半绝缘型 InP 的多普勒展宽谱, 结合正电子寿命测量结果, 观察到在掺 Fe 的半绝缘型 InP 中存在 V_P -Fe 络合物.

PACC: 7870B, 6170B, 7155

1 引言

缺陷对半导体材料的光电特性有重要的影响, 尤其随着器件尺寸的缩小以及多层系统的使用, 这种影响也越来越重要. 因此, 鉴别和表征半导体中的缺陷特性是非常重要的, 也是当今半导体科学中一项非常活跃的课题. InP 作为一种 In 系 III-V 族化合物半导体, 由于具有许多独特的性质, 人们对它产生了很大的兴趣, 广泛用于制作微电子学和光电器件. 用它可制作比 GaAs 更好的耿氏二极管. 近来, 由于长波光纤维通讯技术的发展, 要求 1.1~1.6 μ m 范围内的光源和接收器. 而在 InP 衬底上生长 InGaAsP 双异质结激光器既能满足晶格匹配, 又能满足波长范围的要求. 另外, 从禁带宽度的角度来看, InP 也是很好的太阳能电池材料. 尽管 InP 有较为广阔的应用前景, 但其制备比较困难, 因此目前对它的研究明显少于对 GaAs 的研究.

正电子是电子的反粒子, 它对空位型缺陷特别敏感, 能够被空位所捕获, 在缺陷处的寿命明显大于体态湮没寿命, 且正电子谱学有很强的理论支持, 实验结果可与理论进行比较,

* 国家自然科学基金资助课题

陈志权 男, 1969 年出生, 博士, 现从事正电子湮没谱学研究工作
1997-02-01 收到, 1997-06-06 定稿

因此成为研究半导体材料缺陷特性的有力工具^[1]。

本文中我们选择了一系列 InP 样品,用正电子湮没寿命谱和多普勒展宽技术进行了研究。我们的目的在于探讨: 1) 在 InP 样品中究竟存在哪些原生缺陷? 2) 在不同掺杂及掺杂浓度的样品中这些缺陷是否有变化? 3) 能否用正电子湮没方法鉴别 InP 中的空位-杂质复合体?

2 实验方法

所有 InP 样品均为液态密封直拉法(LEC)生长所得单晶样品,切成 $10 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}^3$ 的片状,用于正电子湮没测量。正电子寿命谱仪采用快-快符合谱仪,每谱计数 2×10^6 用于

PAFIT^[2]程序分析,计数 10^7 则用于 CONTN^[3,4]程序分析。从标准样品 Si 的寿命测量中可得出源成分为 10% 的 165ps 和 0.3% 的 1000ps

改进的多普勒展宽装置如图 1 所示,采用两台 γ 光子探测器,一台为高纯锗探测器(HP-Ge),另一台为 NaI(Tl)探测器,两探头输出信号经放大后送入单道分析器(SCA),进行能量选择并送入符合器。在我们的实验中,只选择 0.511MeV 的湮没辐射 γ 光子。经此改装后的装置只收集正电子湮没辐

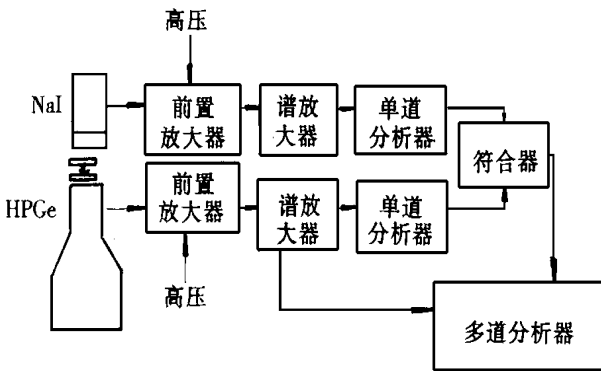


图 1 改进的多普勒展宽装置示意图

射 γ 光子,这样可完全去掉环境辐射的影响^[5],使本底大大降低。图 2 示出了我们利用这一改进谱仪所测的多普勒展宽谱。由图可以看出,无符合的谱仪其峰对本底之比为 150:1,采用符合后则升为 2500:1,提高了一个数量级,因此增加了谱线型参数的精度。

3 结果讨论及分析

3.1 缺陷鉴别

我们首先测量了四种 InP 样品,一种 n 型,一种 p 型和两种 SI 型,CONTN 分析数值结果列于表 1 中,所得湮没率分布示于图 3 中,由于两种 SI 型样品分布基本相同,图中只给出三种导电类型不同的样品的结果。

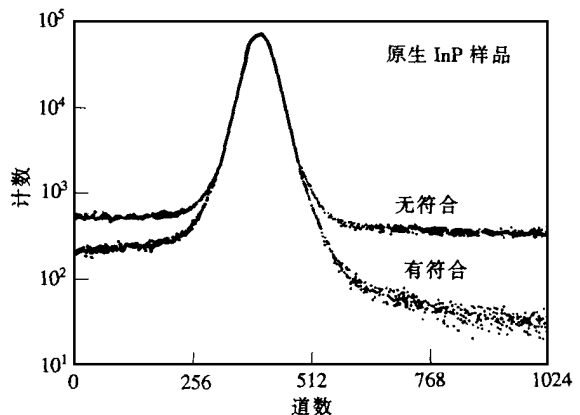


图 2 利用改进的多普勒展宽谱仪所测谱与用常规谱仪对比

表 1 InP 中正电子湮没率连续分布结果

掺杂	导电类型	载流子浓度或电阻率	λ / ns^{-1}	λ^{-1} / ns	ARD 范围/ ns^{-1}	FWHM/ ns^{-1}
S	n	$1.4 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$	4.0626	0.2478	3.52~4.56	0.3019
Fe	SI	$2 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$	4.0863	0.2465	3.52~4.56	0.3090
Fe	SI	$7 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$	4.0865	0.2465	3.52~4.56	0.3065
Zn	p	$3.9 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$	4.1463	0.2429	3.78~4.56	0.2338

λ 为平均湮没率, λ^{-1} 为平均寿命, FWHM 为半高宽

从图 3 和表 1 的结果我们可以观察到:

1) 对于 n 型和 SI 型样品, 正电子湮没率分布完全相同, 不受掺杂元素或载流子浓度的影响, 平均寿命也相同, 即为 247ps, 并且分布宽度 FWHM 都约为 0.3050ns^{-1} . 2) 对 p 型 InP, 湮没率分布则明显发生了变化 首先, 峰中心位置朝较高值方向移动, 平均寿命下降为 243ps, 其次, 峰的分布宽度也变得窄多了, 其 FWHM 为 0.2338ns^{-1} . 这反映了在这些样品中, 缺陷特性也不相同

我们还系统测量了一批不同样品的正电子寿命谱, 并用 PATFIT 程序进行分析 结果见表 2 对于所有的寿命谱, 均可分解出两个分量 根据两态捕获模型, 计算出体寿命 $\tau_b = 240 \text{ps}$ 由于半导体中缺陷态寿命比体寿命仅高出 10% ~ 20%, 因此分解正电子寿命谱比较困难, 其结果往往不可靠 根据 Hautajarvi 的建议, 平均寿命是研究缺陷特性变化的很好的参数^[1], 因此我们只给出了平均寿命的结果

由表中可以看出, 所有的样品中平均寿命均大于体寿命, 因此证实了存在空位型缺陷在 n 型和 SI 型 InP 中, 平均寿命值为 247ps 左右, 而在 p 型 InP 中, 平均寿命下降为 243ps 左右, 与 CONTIN 分析结果相同 在两种样品中, 平均寿命均不受载流浓度的影响

表 2 InP 样品特性及 PATFIT 分析的正电子寿命测量结果

样品号	掺杂	导电类型	载流子浓度或电阻率	平均寿命 τ_m / ps
1	None	n	$2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$	247.3
2	S	n	$8 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$	247.2
3	S	n	$4.87 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$	246.8
4	S	n	$1.4 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$	247.5
5	S	n	$(4 \sim 5) \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$	247.1
6	Zn	p	$2.68 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$	242.8
7	Zn	p	$3.9 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$	243.1
8	Fe	SI	$6 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$	247.4
9	Fe	SI	$6 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$	246.9
10	Fe	SI	$4 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$	247.1
11	Fe	SI	$2 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$	248.1
12	Fe	SI	$7 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$	246.6

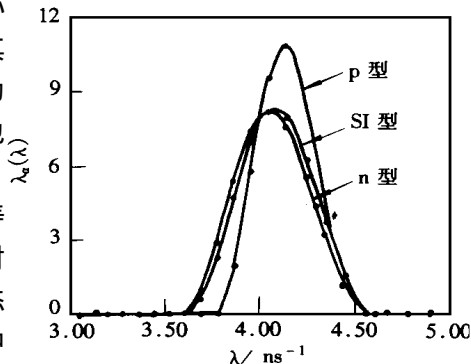


图 3 InP 样品中正电子湮没率分布 (ARD) λ 为湮没率, $\lambda^2(\lambda)$ 为湮没率的几率

由于所有样品均是在同一条件下生长的, 只是掺杂引起费米能级位置不同, 因此导致缺

陷特性(如电荷态)的变化 在 InP 中正电子可能有以下湮没态,即 1) 非局域的自由正电子态,即布洛赫态; 2) 在 P 空位处的捕获态; 3) 在 In 空位处的捕获态 图 4 所示的湮没率分布代表了这些湮没态的组合 Bretainon 等人^[6]的结果表明在 p 型 InP 中存在 In 空位捕获正电子,因此我们可认为 p 型中 e^+ 湮没态为体态和 In 空位捕获态 P 空位可能带正电荷,不捕获正电子. 在 n 型和 SI 型 InP 中相对于 p 型样品显然增加了正电子态,这一湮没态则为 P 空位捕获态,即 In 空位和 P 空位均捕获正电子.

根据理论计算的缺陷电离能级结果^[7], 在 n 型和 SI 型中 In 空位和 P 空位均可带中性或负电荷态,即有可能捕获正电子,而在 p 型 InP 中 V_P 有可能带正电荷,不能捕获正电子. 这表明我们的正电子结果与理论计算是相符的

我们选择了一种 n 型(未掺杂) InP, 测量了正电子寿命谱的温度关系 平均寿命 τ_m 随温度的变化示于图 4 中 结果发现在所测温度范围内平均寿命保持不变 根据捕获模型, $k = (\tau_m - \tau_b) / [\tau_b(\tau_a - \tau_m)]$, τ_a, τ_b 是固定的,因此从 τ_m 不随温度变化,即可得出捕获率 k 也不随温度变化 Bretainon 等人^[6]也测量了所有 InP 样品正电子寿命的温度关系,其温度范围从 30K 到 300K,且同样发现寿命不受温度的影响,根据 Puska 的理论计算^[8],中性空位的正电子捕获率与温度无关,因此结合这些结果,我们认为所探测到的 In 空位和 P 空位均为电中性

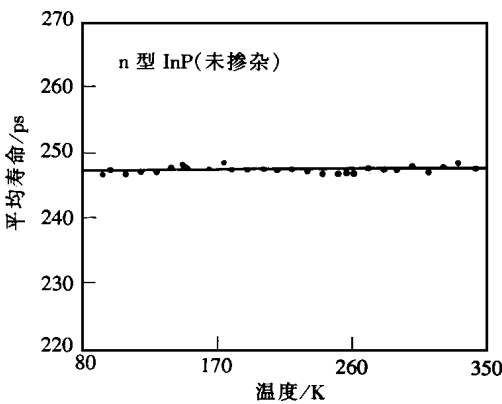


图 4 n-InP 中正电子平均寿命随温度的变化

3.2 缺陷-杂质络合物研究

利用改进的多普勒展宽谱仪测量了五种样品的多普勒展宽谱,结果列于表 3 中 可以明显看出,在同一导电类型的样品中, S 参数和 W 参数均基本相同,但不同导电类型样品中的 S 参数或 W 参数有明显差别 在 n 型 InP 中, S 参数为 0.5203,而在 SI 型 InP 中,却降低至 0.5184 这一变化量为误差 δS (0.0005) 的四倍,因此是可信的 对于 W 参数,在 n 型中为 0.0325,而在 SI 型 InP 中为 0.0330,变化量为误差 δW (9×10^{-5}) 的五倍 考虑到这些样品中唯一的差别就是掺杂元素的不同,因此引起了 S 参数和 W 参数变化的可能因素是所掺的 Fe 杂质原子,改变了电子动量密度分布

表 3 InP 中的多普勒展宽线型参数测量结果

序号	掺杂	导电类型	电阻率/ $(\Omega \cdot \text{cm})$	载流子浓度/ cm^{-3}	τ_m/ps	W 参数	S 参数
1	none	n		2×10^{16}	247.3	0.0326	0.5201
2	S	n		3.2×10^{18}	247.3	0.0324	0.5205
3	Fe	SI	$\sim 6 \times 10^7$		247.4	0.0327	0.5187
4	Fe	SI	$\sim 6 \times 10^7$		246.9	0.0331	0.5185
5	Fe	SI	$\sim 2 \times 10^7$		248.1	0.0332	0.5180

S 参数的误差为 5×10^{-4} , W 参数的误差为 9×10^{-5}

根据正电子捕获模型, S 参数和 W 参数可以表达成如下形式:

$$S = (1 - f)S_b + fS_d \quad W = (1 - f)W_b + fW_d \quad (1)$$

其中 $S_b(W_b)$ 为体态 $S(W)$ 参数; $S_d(W_d)$ 为缺陷态的 $S(W)$ 参数; f 为正电子被空位捕获的比例, 且 f 为:

$$f = k/(\lambda_b + k) \quad (2)$$

式中 k 为正电子捕获率; λ_b 为体态湮没率。由寿命结果可知 τ_m 相同, 因此推出比例 f 也相同。由于 Fe 原子掺杂浓度在 $10^{16} \sim 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 之间, 而 In 原子及 P 原子的浓度为 10^{22}cm^{-3} , Fe 原子的浓度远远小于 P 原子或 In 原子的浓度, 很显然, 它对 $S_b(W_b)$ 的影响将是忽略的。因此我们认为 Fe 原子位于空位的附近, 对 $S_d(W_d)$ 产生影响, 改变 S 参数和 W 参数。

正电子在空位处的波函数有一部分会扩展至周围原子间隙, 从而与周围原子发生交迭^[9]。如果空位附近有杂质原子, 它将改变湮没辐射线型参数, 其改变程度取决于杂质原子的外层电子组态。Fe 原子掺入 III-V 族化合物半导体后, 通常占据 III 族元素原子位置。此时 Fe 原子可表现出三种不同的价态, 其最外层电子组态均为 3d, 电子具有较高动量, 而在 InP 中 P 原子外层电子组态为 3s3p, In 原子的则为 5s5p, 其电子动量较低。因此, 若正电子在空位处与 Fe 原子的外层电子发生湮没, 其辐射线型将会变宽, 而在 n 型 InP 中, 多普勒线型均比较窄, 我们观察到对 n 型 InP 样品, S 参数确实要大些 (0.5203), W 参数要小些 (0.0325), 这说明我们的分析是完全正确的。实际上, 早期的光致发光 (PL) 谱已经显示了与 Fe 有关的缺陷复合体存在的证据^[10-12]。并认为可能是 $\text{Fe}_m\text{-V}_p$ 复合体。我们利用多普勒展宽技术给出了在掺 Fe 的 InP 中存在 $\text{V}_p\text{-Fe}$ 络合物的直接证据。

4 结论

(1) 在 n 型和 SI 型 InP 中存在 In 空位和 P 空位, 而在 p 型 InP 中只观察到 In 空位, 且这些空位的电荷态均为中性。

(2) 利用改进的多普勒展宽谱仪, 在掺 Fe 的 SI-InP 中发现了 $\text{V}_p\text{-Fe}$ 络合物。

参 考 文 献

- [1] P. Hautajarvi, Mater. Sci. Forum, 1995, **175**~ **178**: 47.
- [2] PAFIT package, Risø National Laboratory, Roskilde, Denmark, 1989.
- [3] R. B. Gregory and Y. Zhu, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., A, 1990, **290**: 172.
- [4] Z. Tang and S. J. Wang, Nucl. Instr. Meth., A, 1995, **355**: 548.
- [5] K. G. Lynn and A. N. Goland, Solid State Commun., 1976, **18**: 1549.
- [6] T. Bretagnon, S. Dannefaer and D. Kerr, J. Appl. Phys., 1993, **73**: 4697.
- [7] M. A. Latalo, R. M. Nieminen, M. J. Puska *et al.*, Phys. Rev., B, 1993, **47**: 6381.
- [8] M. J. Puska, C. Corbel and R. M. Nieminen, Phys. Rev., B, 1990, **41**: 9980.
- [9] M. J. Puska, S. Mäkinen, M. Manninen *et al.*, Phys. Rev., B, 1989, **39**: 7666.
- [10] Yu. P. Won, in Semiconducting III-V materials (Shiva, Orpington), eds. G. J. Reesleds, 1980, 167.
- [11] Y. Yamazoe, Y. Sasai, T. Nishino *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., 1981, **20**: 347.
- [12] K. Kuriyama, K. Tomizawa and M. Kashiwamura, J. Appl. Phys., 1994, **76**: 3552.

Discrimination of Defects in InP Semiconductors by Positron Annihilation

Chen Zhiquan, Hu Xinwen and Wang Shaojie

(Department of Physics, Wuhan University, Wuhan 430072)

Received 1 February 1997, revised manuscript received 6 June 1997

Abstract Positron lifetime spectra have been measured for various InP samples, and analyzed by CONTN program as well as PA TFIT program to obtain the continuous positron annihilation distribution. The results assure that In vacancy and P vacancy exist in n- and Semi-insulating InP, but only In vacancy is observed in p type InP. The temperature behavior of positron lifetime shows that the V_{In}, V_P in n- and SI-InP and V_{In} in p-InP are neutrally charged. We have revised the conventional Doppler Broadening spectrometer and measured the DB spectra for n- and SI-type InP samples. Combined with the result of positron lifetime, we have observed the V_P -Fe complexes in Fe doped SI-InP.

PACC: 7870B, 6170B, 7155