

# 等电子杂质 Sb 对 InP 中缺陷的影响\*

叶式中 杨保华 徐 岭

(中国科学院 半导体研究所)

1989年3月24日收到

用光致发光和正电子湮没技术研究了掺 Sb InP 单晶的“本征缺陷”。发现元素 Sb 的掺入导致磷空位 ( $V_P$ ) 或者是  $V_P$  与杂质络合物的光致发光峰消失。用正电子湮没技术的测量也表明掺 Sb 的 InP 晶体中单空位浓度有所降低，两种方法测量的结果对应得很好。我们认为 InP 中掺 Sb 能有效地降低晶体中的本征缺陷。

主题词 正电子湮没, 本征缺陷, 等电子掺杂

## 一、引言

InP 单晶是制作光电子器件和微波器件<sup>[1]</sup>的重要材料，晶体的质量与器件的优劣有密切的关系。为了满足器件的要求曾采用掺等电子杂质的方法来降低 InP 中的位错密度<sup>[2-4]</sup>，但掺入等电子杂质对晶体的影响很少报道。本文的工作是对掺 Sb 的 InP 半导体材料，以及掺 Sb + Sn 的 InP 和掺 Fe + Sb 的半绝缘的 InP 作光荧光和正电子湮没的测量。我们认为由于 Sb 的掺入可以有效地降低 InP 晶体中的本征缺陷。

## 二、光致发光的测量和结果

我们使用了两套光致发光系统对不同掺杂的 InP 单晶进行了测量。一套是在 4.2K 温度下完成的，用 Ar<sup>+</sup> 激光器作激发光源，其波长为 4880 Å，样品浸泡在液氦中，样品的发光是用 GDM-1000 型双光栅单色仪进行分光，由冷却的 GaAs 光阴极接收，经锁相放大器 (9503) 放大后在记录仪上绘出谱图，激发功率 40—60 mW，狭缝宽度为 0.7 mm，测量范围 1.3—1.5 eV。另一套光致发光系统采用 IR02A 小型致冷机，使样品的温度降至 10K，用 H25 光栅单色仪进行分光，用冷却的 S1 光电倍增管接收，激发功率为 150 mW，狭缝宽度为 0.5 mm 左右，测量范围为 1.1—1.5 eV。

非掺杂的 InP 和掺 Sb InP 的光致发光谱在 1.1—1.5 eV 范围内，测量结果如图 1 所示。

由图 1 可以看出，在高能方向有 4 个发光峰，峰的位置分别在 1.41、1.37、1.33 和 1.29 eV，这 4 个发光峰对应的分别为近带边峰 (BE)<sup>[5]</sup>、Zn 受主杂质峰 (BA 或 DA) 以及

\* 国家自然科学基金资助项目。

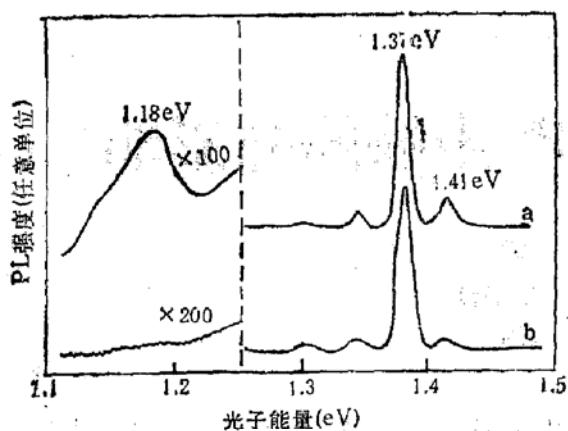


图 1 未掺杂及掺 Sb 的 InP 光致发光谱  
a InP b InP: Sb

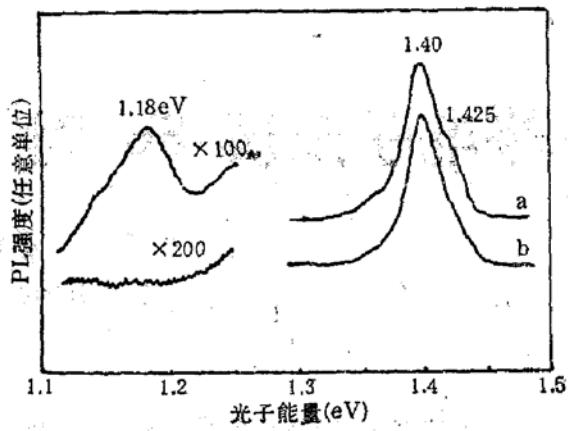


图 2 掺 Sn 样品和掺 (Sn + Sb) 的 InP 光致发光谱  
a InP: Sn b InP: Sn + Sb

该峰的一级和二级 LO 声子伴线<sup>[6,7]</sup>。低能方向则有一个高而宽的发光峰, 宽度约为 40—50 meV, 峰值位置在 1.18 eV。未掺等电子杂质 Sb 的晶体在 1.18 eV 的峰较强, 掺 Sb 的样品中该处没有发现有此种光致发光峰。

掺 Sn 的 InP 单晶在 1.18 eV 处也有较强的发光峰, 但掺 Sn 而同时掺 Sb 的 InP 单晶经过多个样品的测量均未发现该峰。如图 2 所示。

### 三、正电子湮没测量和结果

在正电子湮没测量技术中我们采用的放射源是  $^{22}\text{Na}$ , 当  $^{22}\text{Na}$  射出一个正电子时几乎同时放射出一个 1.28 MeV 的光子, 可将其作为起始信号。高能正电子从放射源入射固体与周围介质中的一个电子湮没, 变为两个 511 KeV 的  $\gamma$  光子。只要测量  $\gamma$  量子和湮没  $\gamma$  量子间的时间差就可测出正电子寿命。正电子寿命谱向我们提供所测样品的空洞缺陷的信息。完整的晶格和缺陷都可捕获正电子, 但这两类捕获方式的正电子湮没寿命是不同的。 $\tau_{\text{晶格}} < \tau_{\text{缺陷}}$ , 这是由于缺陷处电子密度相对地少。区别开不同的正电子湮没寿命并定出他们的强度, 可获得缺陷密度的信息。

正电子湮没寿命谱<sup>[8]</sup>为一条多指数曲线

$$\text{强度曲线 } I(t) = \sum_{i=1}^N I_i \exp(-t/\tau_i)$$

通过计算机对整条强度曲线拟合可以获得各种缺陷的寿命 ( $\tau_i$ ) 和强度 ( $I_i$ ), 由于在实验结果表明通常是一种缺陷占主导地位, 我们采用  $I_{\text{晶格}}$ 、 $\tau_{\text{晶格}}$ 、 $I_{\text{缺陷}}$ 、 $\tau_{\text{缺陷}}$  四个参数对曲线拟合。

另外此过程中粒子质量以电磁能方式表达即转变成湮没光子, 两个光子向相反方向运动, 由于湮没光子对的动量不为零, 两个光子运动的方向偏离其直线, 湮没对的运动在实验系统可测到湮没光子的多普勒频移。

$$\Delta\nu/\nu = V_L/c = P_L/2m_0c$$

其中  $V_L$  是湮没对质心的纵向速度, 等于  $P_L/2m_0$ 。由于光子能量正比于它的频率, 得到

在能量为  $m_0c^2$  时多普勒移动为:

$$\Delta E = (V_L/c)E = cP_L/2$$

因此湮没辐射的线形也可反映出物质中电子的动量分布。

当正电子进入固体材料中，将会与来自两方面的电子发生湮没，一种是外层价电子，另一种是内层核心电子，前者电子动量很小，而后者由于被原子紧紧束缚动量较大，所以多普勒能量增宽曲线可以看成是两条曲线的迭加，即由核心电子贡献的比较宽的曲线和由价电子贡献比较窄的曲线的迭加。

当材料中存在着空洞型缺陷时，在缺陷区域电子密度降低，尤其是核心电子密度降低得更多，因此相应地大动量湮没事件的减少更为明显。从而使得多普勒增宽能量曲线变窄。如图 3。

为了反映材料的完整性，也就是多普勒能量曲线的宽窄，我们采用  $S$  参数。

$$S = H/W + W'$$

中心部分  $H$  对应于小动量湮没事件，而边缘  $W$  及  $W'$  对应于大动量湮没事件，当晶格中存在空位等空洞型缺陷，多普勒能量增宽谱变窄，相当于中心部分  $H$  变大， $W$  及  $W'$  变小，则  $S$  参数变大。

### (1) 正电子寿命谱测量

实验使用的正电子寿命谱仪是一个快慢符合系统，其探头是一些与快速光电倍增管相连的快速塑料闪烁体。测得的寿命谱一般是一个多指数的谱线，可以用计算机来拟合分析，求出不同成份相应的寿命值  $\tau_i$  和强度值  $I_i$ 。

测得寿命谱由计算机按二态捕获模型解得如下结果，对低阻样品得到的结果如表 1 所示。

表 1 在低阻样品中测得的正电子寿命值

参数 样品	1		2	
	$\tau_1(\text{ps})$	$I_1$	$\tau_2(\text{ps})$	$I_2$
InP	148	35.97	271	64.03
InP + Sb	136	48.00	277	52.00

寿命谱分解出两个成分  $I_1, \tau_1$  和  $I_2, \tau_2$ ，短寿命成分  $\tau_1$  对应着自由态的正电子在 InP 材料的晶格中湮没。长寿命成份  $\tau_2$  表征正电子在缺陷态中的湮没， $I_2$  可表征缺陷的密度。表 1 所示掺入等电子杂质前后  $\tau_2$  的变化甚小，表明缺陷类型相同。掺入 Sb 以后  $I_2$  降低，也说明这种类型的缺陷有所减少。

对于掺 Fe 的半绝缘 InP 单晶中掺入 Sb 也有同样的效果，如表 2。

由低阻的和半绝缘的 InP 材料的寿命谱参数可看到，代表正电子在完整晶格自由态电子上湮没的短寿命  $\tau_1$ ，代表正电子在缺陷态上湮没的长寿命  $\tau_2$ ，他们的数值在误差

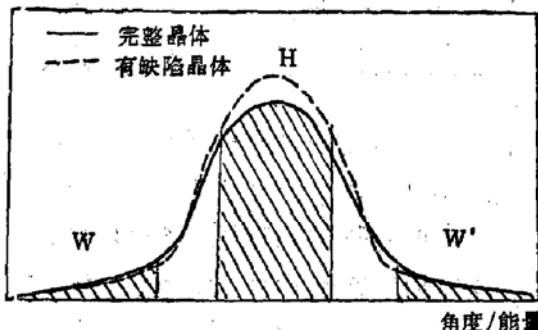


图 3 多普勒增宽能量曲线

正电子被晶体中缺陷捕获而引起动量密度变窄，带斜线面积与峰高参数  $H$  及翼部参数  $W$  有关的积分区

表2 掺 Fe 的半绝缘 InP, 样品的正电子湮没谱所测得的寿命值

参数 样 品	1		2	
	$\tau_1$ (ps)	$I_1$	$\tau_2$ (ps)	$I_2$
InP-Fe(中)	148	34.08	263	65.92
InP-(Fe + Sb)(中)	146	36.97	266	63.03
InP-(Fe + Sb)(尾)	155	43.39	273	56.62

范围内基本不变。 $\tau_1 = 145 \pm 10 \text{ ps}$ ,  $\tau_2 = 270 \pm 8 \text{ ps}$ , 这说明无论是半绝缘的 InP 还是低阻的 InP, 也无论是否掺入等电子杂质 Sb, 材料中的主要缺陷的类型是相同的。

### (2) 正电子湮没辐射的线形测量

多普勒增宽线形测量系统由 Ge 探头、放大器、模拟数字转换、数字稳谱仪及存储器所组成。样品均为平行于 (111) 面切割的圆片, 厚度  $550 \mu\text{m}$ , 双面磨平和抛光。并经 2% Br-CH<sub>3</sub>OH 溶液腐蚀 5—10 分钟。

掺等电子杂质前后低阻 InP 单晶材料测得的  $S$  参数值如表 3 所示。

表3 低阻样品的  $S$  参数

样 品	$S$ 参数
InP (中)	2.3418
InP-Sb (中)	2.3155

由两种样品的  $S$  参数比较, InP 掺入等电子杂质 Sb 以后,  $S$  参数也下降。

$S$  参数的变化再一次说明, InP 中掺入等电子杂质 Sb 能够降低材料中空位型缺陷浓度。即降低了材料中单空位浓度, 提高了材料的完整性。

## 四、讨 论

1. 由光致发光测量的结果表明, InP 中掺 Sb 可以抑制 1.18 eV 的发光峰, J. B. Mullin 等<sup>[6]</sup>在 InP 中首先发现了 1.17 eV 附近存在较宽的发光峰, 由于该峰的存在与过量 In 有关, 认为是磷空位引起的, 对于各种掺 IV 族元素的 InP 中也发现了此峰, 认为是磷空位与杂质的络合物。Yuich Kawamura 等<sup>[7]</sup>实验进一步支持了这种观点。S. H. Chiao 等<sup>[8]</sup>对 LEC 和 LPE 生长的 InP, 在 1.08~1.25 eV 之间均看到了该发光带的存在。PHIL Won Yu<sup>[9]</sup>研究了掺 Fe 的 Si-InP, 在 1.1 eV 处的发光峰认为是占 In 位的 Fe 和磷空位的络合物。

总之, 他们认为该峰是由于 InP 中的磷空位或磷空位与杂质的络合物引起的。

因此我们可以认为 InP 中掺入 Sb 可以抑制磷空位。由于 Sb 在 InP 中占据磷位, 并且我们实验中掺入等电子杂质的浓度很高 ( $> 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ), Sb 占据磷空位而使磷空位的密度显著减少。

2. 正电子湮没实验所测得的正电子湮没寿命谱及多普勒增宽线形的  $S$  参数都表明了掺 Sb 的晶体中单空位浓度比不掺 Sb 的 InP 单晶中所含的单空位浓度也有所减少。

3. 正电子湮没寿命谱采用二态捕获模型进行拟合，这也就是认为晶体中只含有一种缺陷，这是不会符合实际情况的，应该采用多态捕获模型进行计算机拟合，然而采用多态捕获模型对拟合度并没有改进，采用二态模型对整条曲线拟合也很好，所得到的寿命误差也都在 10ps 左右，由此可以认为晶体中只有一种缺陷占主导地位。

本工作的光致发光测量得到吴灵犀和张玉爱等同志的协助，正电子湮没技术的测量得到了高能物理研究所王蕴玉同志的帮助，在此一并致谢。

### 参 考 文 献

- [1] K. J. Bachman, *Annual Review of Materials Science*, 11, 441 (1981).
- [2] G. Jacob, Semi-Insulating III-V Materials conf. Evian p. 2(1982), England shiva Pub. Ltd.
- [3] G. Jacob, M. Duseaux, J. P. Farges, M. M. B. Van Der Boom and P. J. Roksnoer, *J. Crystal Growth*, 61, 417 (1983).
- [4] S. Z. Ye, X. L. Liu, J. H. Jiao, B. H. Yang and J. Q. Zhao, Inst. Phys. Conf., Ser N79, p 61 (1985).
- [5] W. H. Koschel, U. Kaufmann and S. G. Bishop, *Solid State Communication*, 21, 1069 (1977).
- [6] J. B. Mullin, A. Royle, B. W. Straughan, P. J. Tufton and E. W. Williams, *J. Crystal Growth* 13/14, 640 (1972).
- [7] 吴灵犀、刘巽琅, *叶式中, 半导体学报*, 5, 132, (1984).
- [8] P. Hautojärvi (Editor), *Positrons in Solids*, Springer-Verlag (1979). 中译本“正电子湮没技术”何元金、郁伟中译。
- [9] Yuich Kawamura, Mutsuo, Hajime Asahi and Hiroshi Okamoto, *Appl. Phys. Lett.*, 35(7), 481 (1979).
- [10] S. H. Chiao and G. A. Antypas *J. Appl. Phys.*, 49(1), 466 (1978).
- [11] PHIL Won Yu, Semi-Insulating III-V materials Conf., Nollingham P. 167 (1980), Orpington Shiva Pub. Ltd.

## Influence of Isoelectronic Impurity Sb on Defects in InP

Ye Shizhong, Yang Baohua and Xu Ling

(Institute of semiconductors, Academia Sinica, Beijing)

### Abstract

The native defect of InP crystals doped with Sb has been studied by means of PL and positron annihilation techniques. It is found that the  $V_p$  or  $V_p$ -impurity complex is responsible for the disappearance of the luminescence band at 1.18 eV. Moreover, the lifetime spectra measurements manifest a reduction of the vacant type defect for Sb doped crystals. It is believed that the native defect of InP crystals can be effectively reduced by the introduction of Sb isoelectronic impurity.

**Key words** Positron annihilation, Native defect, isoelectronic impurity