

掺硫和在不同温度下 InP 的 正电子湮没研究*

黄懋容 王蕴玉 杨巨华 何永枢 郭应焕

(中国科学院高能物理研究所 北京 100080)

孙 同 年

(电子工业部第十三研究所 石家庄 050051)

1995-11-29 收稿

摘 要

用正电子湮没方法研究了掺硫的 InP 载流子浓度(n)、迁移率和温度对空位浓度的影响,并讨论了它们对空位浓度影响的机理,探讨了空位类型。

关键词 正电子湮没, InP 半导体, 温度。

1 引 言

在半导体研究中,特别是在化合物半导体研究中,正电子湮没技术被认为是一种有力的工具,尤其是在判断缺陷类型和建立缺陷浓度方面,这些缺陷包括敞开体积缺陷,例如空位和它的络合物、空位凝聚体、位错和沉淀物等。对 III-V 族化合物,从大多数实验结果看,认为正电子是被捕获在化学不成比例的空位、掺杂剂空位、络合物和辐射损伤空位中。正电子湮没方法所提供的信息补充了电子自旋共振(ESR)、瞬态电容(DLTS)和红外(IR)等方法的不足^[1,2]。文献[3,4]曾报道过有关正电子与半导体缺陷作用问题。人们考虑到微缺陷与掺杂杂质作用,试图通过杂质、点缺陷以及杂质络合物之间的相互作用,为无位错生长工艺的完善提供线索。

在低温和中等温度阶段,III-V 族半导体中正电子寿命和 S 参数明显地与温度有关,温度影响着经过辐照粹火或形变的半导体中的寿命和 S 参数的实验现象都被观察到。捕获效应在 n 型或 p 型材料中也被观察到,而且 Dlubek 等^[1]指出:在不同半导体中,湮没参数对温度依赖的机制不可能有同样的原因。

学者们对用正电子湮没方法研究缺陷类型和浓度方面的一些问题还在讨论之中^[1]。由于半导体复杂的电子结构,所以在这些材料中,正电子湮没机制要比在金属中来复

* 国家自然科学基金资助。

杂^[5]. 一些作者^[6-8]曾用正电子湮没方法研究了在生长的和辐射损伤的 InP 晶体中的缺陷. 但 GaP 和 InP 研究的深度要比 GaAs 差得多^[1].

本文用正电子湮没寿命研究了不同载流子浓度和迁移率与空位浓度的关系, 以及在固定载流子浓度与迁移率下, 不同温度对空位浓度的影响, 探讨了空位类型, 讨论了杂质硫对空位的反应和影响问题.

2 实 验

2.1 样品

掺硫的 InP 晶体是用高压液封(LEC)法生长的. 晶向(100)面. 样品先经机械抛光, 然后在室温下用 $H_3PO_4:HB=2:1$ 化学抛光 2 分钟, 样品厚度约 0.6mm, 样品的载流子浓度也就是硫浓度和迁移率分别在 $8.06 \times 10^5 - 1.40 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 和 $4.12 \times 10^3 - 6.81 \times 10^2 \text{cm}^2 \text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 之间变化.

2.2 正电子湮没寿命测量

正电子湮没寿命系统对 ^{60}Co 级联 γ 瞬发峰的时间分辨(*FWHM*)为 260ps. 放射源以约 400 kBq 无载体 ^{22}Na 滴在 Ni 箔上, 作为室温时测量用, 而以约 900 kBq 无载体的 ^{22}Na 滴在 Ni 箔上, 在低温直至 +30 °C 时测量用. 寿命谱用 Positronfit 程序分解成两个组分, 并固定 $\tau_2=325\text{ps}$, 寿命值误差 $\pm 2\%$. 室温测量时的温度为 $(22.0 \pm 1)^\circ\text{C}$.

2.3 控温装置

控温装置由两部分组成: (A)样品室温度控制仪, 由清华大学物理系设计. 冷却由液氮罐中的低温液氮经 Cu 棒传到样品室来完成, 加热由可调压电源完成, 以此保持所需温度. 样品室真空达到 $3 \times 10^{-1}\text{pa}$. (B)精密温度控制仪表: 样品室中的温度由 DWT-702 型精密温度自动控制仪控制.

3 实验结果

3.1 不同载流子浓度和迁移率对空位浓度的影响

实验的载流子浓度变化范围为 $4.0 \times 10^{16} - 1.4 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$. Dlubek 等^[8]指出二空位的 $\tau_d=325\text{ps}$, 本文用两组分解谱, 并固定 $\tau_2=325\text{ps}$. 得到 τ_1 在 164 — 173ps, I_1 在 69.0% — 70.2% 之间变化. 利用二态捕获模型^[9]的两个公式: $K=I_2(\tau_1^{-1}-\tau_2^{-1})$ 及 $\tau_b=(\tau_1^{-1}-K)^{-1}$ 对正电子湮没参数进行计算(参照文献[10])并以 $\mu=2 \times 10^{-9} \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 近似地代入 $K=\mu C_d$ 求出 C_d . 这里, K 为缺陷对正电子的捕获率; τ_b 为体寿命, 即正电子处于自由态时寿命; μ 为比捕获率, 即单位浓度的缺陷对正电子的捕获率; C_d 为空位浓度. 实验结果列在表 1.

表 1 中短寿命成分 $\tau_1 \left(= \frac{1}{\lambda_1} \right)$ 能被理解为二态捕获模型的一个项, 根据这个模型,

表 1 正电子湮没参数与载流子浓度和迁移率之间的关系

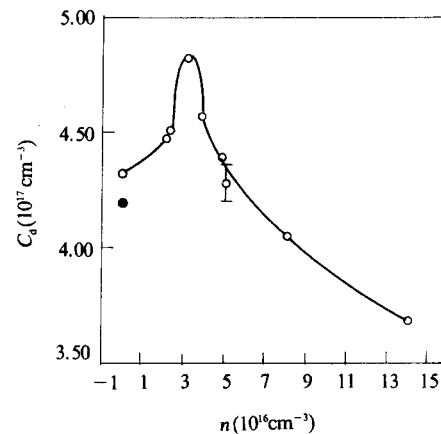
样品号 (NO)	载流子浓度 ^(b) (cm^{-3})	迁移率 ($10^3\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	τ_1 (ps)	τ_b (ps)	I_1 (%)	K (ns^{-1})	C_d (10^{17}cm^{-3})	$\tau_d:\tau_b$
1 ^(a)	8.05×10^{15}	4.12	173.0	202.34	69.00	0.8384	4.192	1.6062
2	4.00×10^{16}	3.50	173.0	203.35	68.09	0.8630	4.315	1.5982
3	2.19×10^{18}	1.77	169.5	199.76	68.36	0.8931	4.465	1.6270
4	2.35×10^{18}	1.60	170.5	201.44	67.69	0.9009	4.505	1.6134
5	3.20×10^{18}	1.52	164.0	194.75	68.13	0.9630	4.815	1.6688
6	3.89×10^{18}	1.33	168.5	199.21	67.99	0.9148	4.574	1.6314
7	4.87×10^{18}	1.28	171.0	201.18	68.34	0.8773	4.387	1.6155
8	5.11×10^{18}	1.16	172.0	201.60	68.81	0.8537	4.269	1.6121
9	8.10×10^{18}	1.02	172.5	200.53	70.21	0.8104	4.052	1.6207
10	14.0×10^{18}	0.68	177.5	204.12	72.30	0.7349	3.675	1.5922

(a) 为非掺杂样品; (b) 样品号 NO 2 至 NO 10 载流子浓度等于硫浓度.

短寿命成分湮没率是由材料在完整态的体寿命湮没率的结果中加上在缺陷中捕获率的修正项如 $\lambda_1 = \lambda_b + K$ 得到的. 从上述十种不同载流子浓度的 InP 样品中, 求得 τ_b 在 194.75 — 204.12ps 之间变化. 平均 τ_b 为 200.83ps. 表 1 中最大 τ_b 和最小 τ_b 与平均 τ_b 的相对误差分别为 1.64% 和 -3.03%. 可以认为基本是在误差范围之内.

Tuck^[11] 和 Yamada^[12] 等作者曾建议中性 Zn 原子能与磷原子空位形成 $V_p\text{Zn}_nV_p$ 或 $V_p\text{Zn}_n$ 络合物, 因为在本文中 $\tau_2 = 325\text{ps}$, 而且对表 1 中 10 个样品所求出的 $\tau_d:\tau_b$ 值在 1.5922 — 1.6688 之间, 这与文献[13,14] 认为的二空位 $\tau_d:\tau_b = 1.46 \pm 0.12$ 相接近, 以此类推, 我们认为在掺杂了硫的样品中, 可能形成 $V_n\text{S}_pV_n$ 络合物. 表 1 中载流子浓度为 $8.05 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ 是没掺硫的样品. 在这个样品中, 空位浓度较低是合理的.

载流子浓度愈大, 硫浓度愈大. 从表 1 和图 1 看到 InP 中载流子浓度上升, 意味着硫浓度上升. 推断载流子浓度由 $4.00 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 上升到 $3.20 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 时, 样品中 V_n 空位浓度大于硫浓度, 因而随载流子浓度增加, 所形成的 $V_n\text{S}_pV_n$ 空位浓度也增加. Bharathi 等^[15] 研究了 GaAs 重掺杂 Si, 发现平均寿命随温度增加而增加, 他们把这种现象归因为正电子与杂质弹性散射减少, 因而正电子在空位中的捕获率 (K) 增加. 在这一阶段, 迁移率从 $3.50 \times 10^3\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 下降到 $1.52 \times 10^3\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, 所以正电子与带电粒子弹性散射减少, 正电子在空位中的 K 增加, 所以 C_d 增加. 由于

图 1 C_d 随 n 的变化

· 未掺杂

$V_{in}S_PV_{in}$ 空位增多及正电子与带电粒子弹性散射减少, 正电子在空位中捕获率增加的两方面原因叠加, 所以在载流子浓度为 $4.00 \times 10^{16} - 3.20 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 阶段, C_d 随载流子浓度由 $4.315 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 增加到 $4.815 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$. 而在本实验中, 在载流子浓度为 $3.20 \times 10^{18} - 14.0 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 这一段, 有两种情况: (1) 随着硫元素增加, 其中硫杂质除了刚好与本样品中 V_{in} 匹配成空位外(推理与 V_{in} 匹配的硫浓度也就是载流子浓度, 应为 $3.20 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$), 还有多余的硫杂质, 由于硫浓度的增加, 因而正电子与硫杂质弹性散射增加, 正如上面 Bharathi 所指出的那样, 由于正电子被空位捕获的捕获率减少, 所以在这一段随载流子浓度增加, C_d 就下降. (2) 由于在这一段迁移率从 $1.52 \times 10^3 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 下降到 $6.81 \times 10^2 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, 正电子与带电粒子弹性散射减少, 这虽会引起 K 增加(C_d 增加), 但是增加趋势小于第(1)种情况所说的原因. 所以在载流子浓度为 $3.20 \times 10^{18} - 14.0 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 阶段, C_d 随载流子浓度增加而下降, 即 C_d 从 $4.815 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 下降到 $3.675 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$.

3.2 在相同载流子浓度和迁移率下, 不同温度对空位浓度影响

选择 $8.05 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ (NO 1)、 $4.87 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ (NO 7) 和 $14.0 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ (NO 10) 三种不同载流子浓度样品, 在低温约 $-150 - +30 \text{ } ^\circ\text{C}$ 条件下, 测量了正电子湮没寿命, 寿命分解为两个组分, 并且固定 τ_2 为 325ps. C_d 计算方法同于常温测量部分, 不同样品在不同温度变化范围内, 算出的最小和最大 $\tau_d:\tau_b$ 值列于表 2. 因 τ_2 数值和 $\tau_d:\tau_b$ 值接近或稍大于文献[13,14]所认为的二空位值, 因而空位类型推理为 $V_{in}S_PV_{in}$, 这里 $\tau_d:\tau_b$ 值偏离文献[13,14]更大一些, 原因可能是算出的 τ_b 太小. 在相同载流子和迁移率下, C_d 随温度变化的实验结果叙述如下.

表 2 不同样品在不同温度变化范围内, 最小和最大 $\tau_d:\tau_b$ 值

样品号 (NO)	1	7	10
温度变化范围 ($^\circ\text{C}$)	-150 — +30	-89.1 — +20	-150 — +30
最小 $\frac{\tau_d}{\tau_b}$ — 最大 $\frac{\tau_d}{\tau_b}$	1.6405 — 1.7012	1.6945 — 1.7246	1.5976 — 1.6354

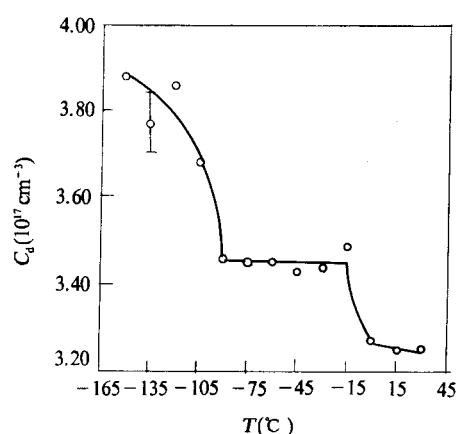
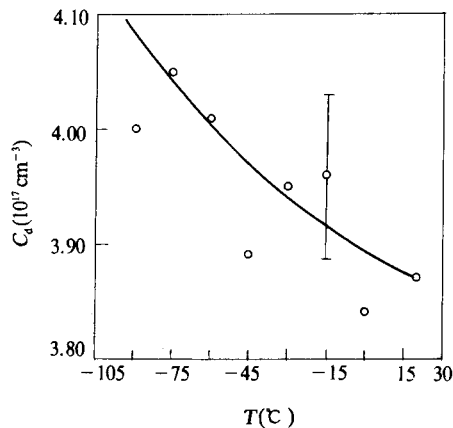
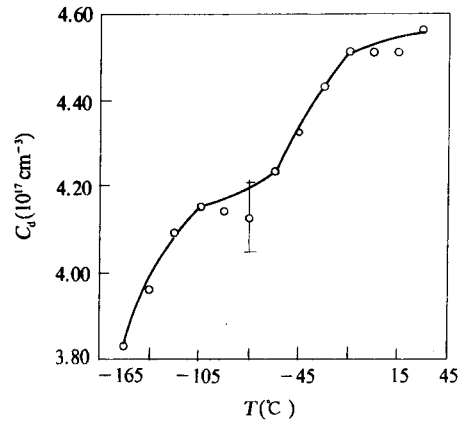


图 2 C_d 随温度的变化

(A) 在载流子浓度为 $8.05 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$, 迁移率为 $4.12 \times 10^3 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 样品中(图 2), 从 $-150 \text{ } ^\circ\text{C}$ 开始至 $-90 \text{ } ^\circ\text{C}$ 及 $-15 - +7.5 \text{ } ^\circ\text{C}$ 阶段, 随着温度上升, C_d 很快下降, 其原因可能是这个样品在实验中虽没有人为地掺入硫, 但样品中本征存在少量硫杂质, 所以在这里 $V_{in} \gg$ 硫浓度, 随温度上升空位被破坏后, 不可能有多余的硫组成新空位, 因而 C_d 随温度上升而下降, 在这个样品中迁移率为 $4.12 \times 10^3 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, 随温度上升正电子与带电粒子弹性散射减少, 所以正电子在空位中 K 增加, C_d 随温度增加

本应增大, 但这个趋势被由温度上升而引起的 C_d 下降所抵消. 所以整个趋势是温度上升则 C_d 下降. 而在 $-90 \sim -15^\circ\text{C}$ 和 $+7.5 \sim +30^\circ\text{C}$ 范围, 可能一方面空位被破坏, 一方面因迁移率随温度上升造成 K 增加, 两者达到平衡, 所以表现出温度上升 C_d 不变. 另外, 文献[1]指出: 在载流子浓度为 $8 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ 的 GaAs 样品中, 在 $200 \sim 350\text{K}$ (约 $-73 \sim +77^\circ\text{C}$ 之间), 随着温度上升, $\bar{\tau}$ 很快减少. 本文中载流子浓度也是 $8.05 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$, 在 $-150 \sim +30^\circ\text{C}$ 范围, 随温度上升, C_d 总的呈下降趋势(图 2), 只不过中间有两小段是随温度上升而 C_d 不变.

(B) 在载流子浓度为 $4.87 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$, 迁移率为 $1.28 \times 10^3\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 样品中(图 3)有三种情况: (1) 随着温度上升, $V_{\text{In}}S_{\text{P}}V_{\text{In}}$ 被破坏, 因而 C_d 下降. (2) 因该样品中硫浓度为 $4.87 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$, 它比刚好与之匹配的硫浓度 $3.20 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 还大一些, 由于溶液中多余硫浓度为 $(4.87 - 3.20) \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$, 随着温度上升, 杂质硫与正电子弹性散射减少, 引起 K 增加(C_d 增加). (3) 在这个样品中, 迁移率为 $1.28 \times 10^3\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, 随着温度增加正电子与带电粒子弹性散射减少(相对图 2), 所以 C_d 增加. 总之第(1)项的趋势被第(2)和第(3)项所补偿, 所以表现出 C_d 随温度升高而下降. 但是在这里就没有像在载流子浓度为 $8.05 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ 时(图 2)所表现出的那样, 即 C_d 随温度上升而下降得那么快.

图 3 C_d 随温度的变化图 4 C_d 随温度的变化

(C) 在载流子浓度为 $14.0 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$, 迁移率为 $0.68 \times 10^3\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 样品中, 随着温度上升 C_d 增加(图 4). 在这里也有三种情况: (1) 在温度上升时 $V_{\text{In}}S_{\text{P}}V_{\text{In}}$ 被破坏, C_d 下降. (2) 本样品中所含硫浓度为 $14.0 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$, 它大大地大于样品中的 V_{In} , 也大大地高于与样品中 V_{In} 匹配的硫浓度($3.20 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$), 所以当双空位被破坏后, 有更多多余的硫, 与 Bharathi 所述的原因相同, 硫杂质随温度上升与正电子弹性散射减少, 表现为随着温度上升 C_d 增加. (3) 在这个样品中, 迁移率为 $0.681 \times 10^3\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, 随着温度增加, 正电子与带电粒子弹性散射减少, 因而正电子在空位中 K 增加, 由于(2)及(3)项两方面因素叠加的结果, 大大地超过(1)项的因素, 所以使图 4 中 C_d 随温度上升而较快地上升. 到了 $-15 \sim +30^\circ\text{C}$ 阶段, 可能因温度上升空位破坏较多, 也就是较多地抵消了(2)及(3)项所造成的 C_d 上升, 所以这一阶段表现出随着温度上升, C_d 较缓慢地增加.

参 考 文 献

- [1] G. Dlubek, R. Krause, *Phys. Stat. Sol.*, (a)**102**(1987)443.
 [2] S. Dannefaer, B. G. Hogg, D. Kerr, *Phys. Rev.*, **B30**(1984) 3355.
 [3] C. H. Hodges, *Phys. Rev. Letters*, **25**(1970) 284.
 [4] P. Hautojärvi, (Ed.), *Positron in Solids*, Springer-verlag Berlin Heidelberg New York 191 (1979).
 [5] A. Uedono, Y. Iwase, S. Tanigawa, *Positron Annihilation (ICPA-7)*, Edited by C. Jain, R. M. Singru, K. P. Gopinathan, World Scientific Publishing, Co. Pte. Ltd. Singapore, (1985)711.
 [6] G. Dlubek, O. Brummer, A. Polity, *Appl. Phys. Letters*, **49**(1986)385.
 [7] V. N. Brudnyi, S. A. Voroliev, A. A. Tsoi, *Appl. Phys.*, **A 29**(1983) 219.
 [8] G. Dlubek, O. Brummer, F. Plazaola *et al.*, *Appl. Phys. Letters*, **46**(1985) 1136.
 [9] I. T. Penfold, P. S. Salmon, Kjeld O. Jensen *et al.*, *Positron Annihilation, (ICPA-8)* Eds. L. Dorikens - Vanpraet, M. Dörkens, D. Segers, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore · New Jersey · Hong Kong, (1988) 725.
 [10] G. Dlubek, F. Plazaola, J. Makinen *et al.*, *Positron Annihilation, (ICPA-7)* Eds. P. C. Jain, R. M. Singru, K. P. Gopinathan, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. (1985)684.
 [11] B. Tuck, A. Hooper, *J. Phys.* **D8**(1975)1806.
 [12] M. Yamada, P. K. Tien, R. J. Martin *et al.*, *Appl. Phys., Lett.*, **43**(1983)594.
 [13] S. Dannefaer, G. W. Dean, D. P. Kerr *et al.*, *Phys. Rev.*, **B14**(1976)2709.
 [14] W. Fuhs, U. Holzhauser, S. Mantl *et al.*, *Phys. Status Solid*, **B89**(1978) 69.
 [15] A. Bharathi, K. P. Gopinathan, C. S. Sundar *et al.*, *Pramana*, **13**(1979) 625.

Study on InP Doped With Sulphur and Under Different Temperatures by Positron Annihilation

Huang Maorong Wang Yunyu Yang Juhua
 He Yongshu Guo Yinghuan

(*Institute of High Energy Physics, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

Sun Tongnian

(*The Thirteenth Institute of the Ministry of Electronic Industry, Shijiazhuang, Hebei 050051*)

Received 29 November 1995

Abstract

In this paper, the influences of charge carrier concentration (n), mobility and temperature on vacancy concentration (C_d) were studied by positron annihilation in InP doped with sulphur. The mechanisms of the influences of charge carrier concentration, mobility and temperature in vacancy are discussed. The types of vacancy are discussed too.

Key words positron annihilation, InP semiconductor, temperature.