

正电子湮没谱和光致发光谱研究 掺锌 GaSb 质子辐照缺陷*

周 凯 李 辉 王 柱[†]

(武汉大学物理科学与技术学院, 武汉 430072)

(2009 年 10 月 17 日收到; 2009 年 11 月 21 日收到修改稿)

用正电子湮没谱和光致发光谱研究了质子辐照后掺锌 GaSb 中的缺陷. 通过分析正电子的缺陷寿命 τ_2 及强度 I_2 的变化发现, 在质子辐照下产生了双空位缺陷 $V_{\text{Ga}}V_{\text{Sb}}$, 可能同时产生了小的空位团. 正电子平均寿命 τ_{av} 和 S 参数随着质子辐照剂量的变化也证明了这一结论. 通过分析不同质子辐照剂量下掺锌 GaSb 的光致发光谱, 发现 GaSb 中的 Zn 没有与辐照缺陷相互关联. 质子辐照在样品中产生了非辐射复合中心. 这种非辐射复合中心很可能是双空位和小空位团. 利用光致发光谱推算了受主杂质 Zn 在 GaSb 中的能级位置. 在经过质子辐照后的样品中发现了氢的存在, 氢充当了浅受主杂质. 通过退火实验观察到了样品中空位型缺陷的迁移合并和分解, 发现氢原子加强了缺陷的移动能力.

关键词: 缺陷, GaSb, 正电子湮没, 光致发光谱

PACC: 7870B, 6170, 7855E

1. 引 言

砷化镓(GaSb)是直接带隙半导体化合物,属于闪锌矿结构,晶格常数为 0.60959 nm,熔点为 712 °C. 在所有 III-V 族材料中, GaSb 作为衬底材料可以与各种 III-V 族材料的三元、四元固熔体合金的晶格常数相匹配^[1]. 这些材料的光谱范围在 0.8—4.0 μm 之间,很可能用来制作长波长的通信光纤. 另外,利用 GaSb 作衬底材料的超晶格的带间吸收也可以制造更长波长(8—14 μm)范围的探测器^[2]. GaSb 材料的载流子迁移率高且有效质量小,适合制造高频电子器件.

通常制造 n 型或 p 型 GaSb 材料需要使用不同的浅能级杂质. 一般使用 Te, Se 和 S 作为 n 型掺杂剂,使用 Zn, Ge 和 Si 作为 p 型掺杂剂^[3-5]. 不管是作为衬底材料还是用来制造器件,都需要高质量的单晶材料. 因此,我们有必要用各种方法研究材料中存在的缺陷形态.

正电子湮没技术是一种对中性或负电性空位缺陷进行研究的有效手段. 正电子湮没技术主要包

括正电子湮没寿命谱、Doppler 展宽谱和角关联谱. 在本文中使用了正电子湮没寿命谱和 Doppler 展宽谱. 从正电子的寿命谱中我们可以得到缺陷的种类、浓度和电荷态的信息^[6,7]. 通过 Doppler 展宽谱可以得到材料中缺陷周围的电子动量信息,这可以用 S 参数来描述. 本文中 S 参数的定义如图 1 所示. S 参数反映的是正电子与低动量电子的湮没事件在所有湮没事件中所占的比例. 固体中的自由电子和价电子的动量都比芯电子(原子的紧束缚电子)的动量低. 正电子被缺陷俘获后与价电子湮没的概率增加. 因为缺陷处的价电子浓度比芯电子高,所以 S 参数的变化可以间接地反映缺陷数量和种类的变化.

半导体的光致发光(PL)谱是光激发产生的辐射复合发光光谱,是研究半导体材料中引起复合发光的杂质和缺陷的重要手段. 光致发光的发光过程往往是被激发到导带的电子先被杂质和缺陷引起的局部能级所俘获,然后再发生电子与空穴的复合发光. 不同的杂质和缺陷具有不同的激活能,可以用来表示杂质和缺陷的特征.

原生未掺杂的 GaSb 通常表现出 p 型导电性,

* 国家自然科学基金(批准号: 10375043)和湖北省自然科学基金(批准号: 2003ABA021)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: wangz@whu.edu.cn

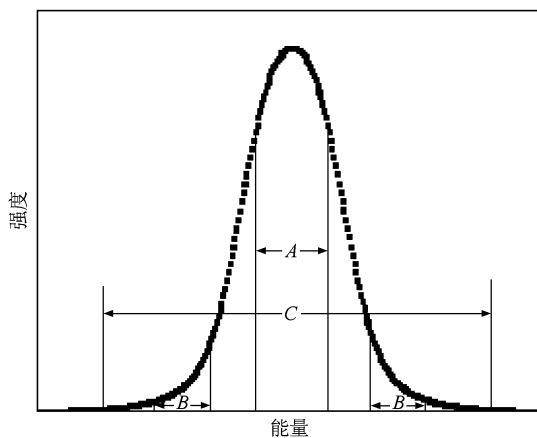


图1 符合 Doppler 展宽谱线性参数分析示意图 $S = A/C$,
 $W = B/C$

空穴浓度大约为 $10^{16} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. 残余受主可能是双电离的本征缺陷^[8], 而且与过量的 Ga 相关联^[9]. 有报道称这种残余受主是 $V_{\text{Ga}}\text{Ga}_{\text{Sb}}$ 复合体^[10,11]. Puska 等^[12] 计算了 GaSb 材料中 V_{Ga} , V_{Sb} 和 $V_{\text{Sb}}V_{\text{Ga}}$ 的正电子寿命分别为 287, 307 和 350 ps, 而体寿命为 260 ps. Ling 等^[13] 在掺 Zn 的 GaSb 中观察到了 315 ps 的长寿命成分, 这一寿命是由与 V_{Ga} 相关联的缺陷产生的. Ma 等^[14] 在电子辐照之后的未掺杂 GaSb 中发现另外一种与 V_{Ga} 相关联的缺陷, 其寿命为 280 ps.

我们用正电子湮没谱和 PL 谱研究了掺 Zn 的 GaSb 在质子辐照下体内缺陷的变化. 研究质子辐照在掺 Zn 的 GaSb 中产生的缺陷, 有利于了解本征缺陷的特性、缺陷之间的相互作用以及辐照对材料产生的影响. 对掺 Zn 的 GaSb 的质子辐照效应的研究还未见有其他报道.

2. 实 验

GaSb 样品由中国科学院半导体研究所材料科学中心提供, 采用 LEC (liquid-encapsulated czochralski) 法生长, 并进行机械和化学抛光, 切成 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$, 厚度为 0.5 mm 的方形样片, 掺杂物质是 Zn, 载流子浓度约为 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

质子辐照是人为产生缺陷的一种常用手段. 辐照实验在北京大学重粒子物理教育部重点实验室的 4.5 MeV 单端静电加速器上进行, 质子能量为 2.6 MeV, 采用 1×10^{14} 和 $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 两种辐照剂量. 高能质子在固体材料中的射程随着入射质子的

能量而变化. 如图 2 是用 Trim 程序计算出来的入射质子能量与质子在 GaSb 中射程的关系.

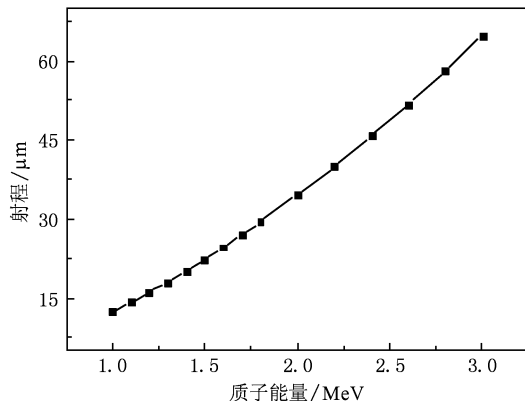


图2 入射质子能量与射程的关系

从图 2 中可以看到, 我们使用的 2.6 MeV 的质子在 GaSb 中的射程约为 $51.81 \mu\text{m}$. 通过公式 $R^{-1} = 16 \rho / E^{1.4} (\text{cm}^{-1})$ 可以算出正电子在 GaSb 中的深度分布, 式中 ρ 表示固体密度, 单位为 g/cm^3 ; E 表示入射正电子的最大能量, 单位为 MeV. 对于 ^{22}Na , $E \approx 0.545 \text{ MeV}$. 将这些参数带入上面的公式中得到 $R \approx 47.6 \mu\text{m}$. 这说明质子辐照产生的缺陷在正电子可以探测的范围之内.

正电子寿命谱采用快-快符合谱仪测量, 每个寿命谱收集了 2.5×10^6 个计数, 使用 PATFIT 程序进行分析. 正电子源是用铝箔包裹起来的 $^{22}\text{NaCl}$. 多普勒展宽谱使用高分辨率高纯 Ge 单探头测量, 每个 Doppler 展宽谱计数为 5×10^6 个. 退火实验在惰性气体 Ar 气的保护下进行, 退火温度从室温到 $500 \text{ }^\circ\text{C}$, 退火温度间隔是 $50 \text{ }^\circ\text{C}$, 每一个温度的退火时间是 30 min.

3. 结果与分析

理想的正电子寿命谱 $N(t)$ 可表示为多个指数成分的叠加: $N(t) = N_0 \sum_{i=1}^n I_i \exp(-\lambda_i t)$, 其中 N_0 是热化之后的总正电子数, n 为分量的个数, I_i 为各分量的强度, λ_i 为正电子的湮没率, 正电子的寿命 $\tau_i = \frac{1}{\lambda_i}$. 正电子的平均寿命 $\tau_{\text{av}} = \sum_i I_i \tau_i$. 本文中的正电子寿命谱和 Doppler 展宽谱都是在常温下测量的. 正电子的寿命谱是通过两个寿命分量拟合得到

的,解谱程序为 PATFIT. 从图 3 可明显地看到 τ_2 随着辐照剂量的增加而变大. 未辐照时,正电子在缺陷处的寿命 $\tau_2 = 292.9$ ps,这一寿命是由单空位产生的. 当辐照剂量达到 $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 时, $\tau_2 = 333$ ps, $\tau_b = 255$ ps (τ_b 是正电子在样品中的体寿命). 这时 $\tau_2/\tau_b = 1.31 > 1.3$,高剂量的质子辐照产生了双空位^[15]. 严格来讲在质子辐照后样品中存在两种可探测的空位缺陷形态,即单空位和双空位. 这时,应该用三寿命拟合解谱,但是解谱程序很难将这两个缺陷寿命分解出来. 所以我们仍然采用两寿命拟合.

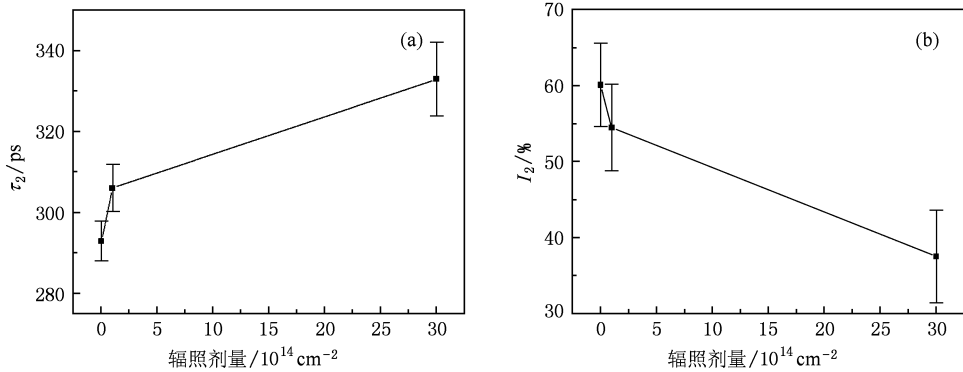


图 3 GaSb:Zn 的正电子缺陷寿命 τ_2 及强度 I_2 随质子辐照剂量的变化 (a) 正电子缺陷寿命, (b) 强度

如图 4 所示,从平均寿命 τ_{av} 随着辐照剂量的增加而单调增加可以看到质子辐照使得 GaSb 中的缺陷增加,产生了双空位,很可能也产生了寿命更长的空位缺陷. 由于产生单空位所需要的能量相对较小,质子辐照在 GaSb 中更容易产生新的单空位缺

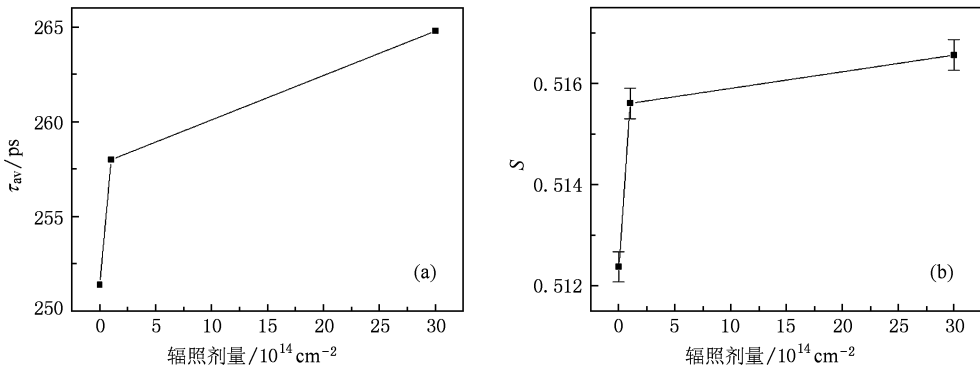


图 4 GaSb:Zn 的正电子平均寿命 τ_{av} 和 S 参数随质子辐照剂量的变化 (a) 正电子平均寿命, (b) S 参数

湮没. 缺陷处的价电子浓度大,正电子有更大的概率与价电子湮没. 缺陷越多, S 参数越大. 缺陷周围的价电子动量越低, S 参数也会变大.

在辐照剂量为 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 时,我们认为单空位与双空位同时存在,这时 τ_2 不再是单一的缺陷寿命,而应该是单空位与双空位的加权平均. 权重为正电子在单空位与双空位中的相对湮没分数. 单空位与双空位的寿命按照某一个比例叠加就可以得到 τ_2 . 从图 3 中还可以看到正电子缺陷强度 I_2 随着辐照剂量的增加而减小. 正电子在缺陷处湮没强度减小是由于双空位对正电子的俘获能力低. 这很有可能是因为双空位的电负性比单空位弱,或者双空位是电中性的. 所以这种双空位最有可能是 $V_{Ga}V_{Sb}$.

陷,而单空位的增加也增加了双空位形成的可能性. 当 V_{Ga} 与 V_{Sb} 相邻时,就会形成 $V_{Ga}V_{Sb}$ 双空位. 但是单空位的浓度也不会减少,因为在单空位迁移合并的过程中新的单空位在不断地产生.

正电子被缺陷俘获后就会与缺陷周围的电子

由于在掺 Zn 的 GaSb 中 V_{Ga} 和 $V_{Ga}V_{Sb}$ 在常温下都是有效的正电子俘获中心,正电子入射到样品里面后经过热化和扩散之后,被空位型缺陷俘获,然

后在空位处与电子湮没. 与完整晶格比较, 空位处的价电子密度大于芯电子密度, 正电子更多与价电子湮没. 空位增加, S 参数变大. 样品被质子辐照, 产生缺陷的同时引起了缺陷的迁移合并. 有更多的正电子被缺陷俘获, 在缺陷处与价电子湮没, S 参数变大. 这样的分析与图 4 所示 S 参数的变化相符合. 质子辐照后 S 参数迅速增加, 而进一步增加辐照剂量时, S 参数的增加反而不是很大, 这是因为双空位的浓度增加并不与辐照剂量成正比例. 高能质子与 GaSb 中的原子发生碰撞, 引起原子周围缺陷的相对运动. 某个缺陷要与另一个缺陷合并有一定概率, 既要求它们的电荷态相互吸引, 又要求它们距离得相当近. 这种概率的大小部分地取决于固体中原有缺陷的浓度.

PL 谱是研究半导体中各种杂质能级的常用方法^[16,17]. 图 5 是在 77 K 下测量的不同质子辐照剂量下的 GaSb:Zn 的 PL 谱.

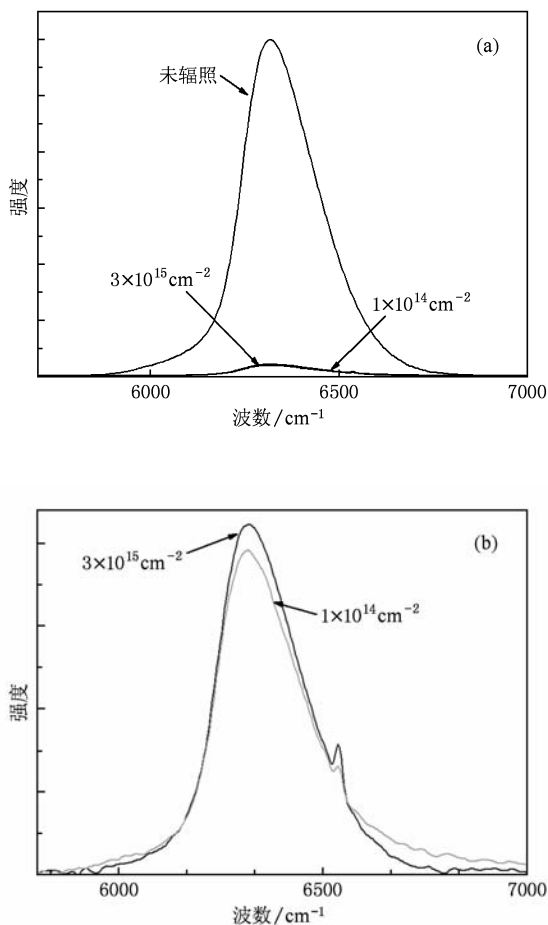


图 5 GaSb:Zn 的 PL 谱 (所有的 PL 谱均是在温度为 77 K 时测量) (a) 未辐照和辐照剂量为 1×10^{14} 和 $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, (b) 质子辐照剂量为 1×10^{14} 和 $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$

PL 谱中的主峰是由于导带电子跃迁到 Zn 受主能级上产生的^[5]. 样品经过质子辐照之后, PL 谱的主峰位置没有发生改变 (如图 5 所示). Zn 受主能级没有受到质子辐照的影响. 由此可以推断 GaSb 中的 Zn 没有与质子辐照产生的缺陷相互关联. 从图 5(a) 还可以发现, 不管辐照剂量是 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 还是 $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, 质子辐照之后 PL 谱的强度都急剧减小. 这明显地表明质子辐照产生的缺陷是非辐射复合中心. 这种非辐射复合中心很有可能是双空位或者更大的空位团. Ma 等^[14]在对 1.7 MeV 电子辐照未掺杂 GaSb 的研究中也发现了 PL 谱强度随着辐照剂量增加而减小的现象, 并且认为非辐射复合中心是正电子寿命为 280 ps 的 V_{Ga} 缺陷. 我们认为质子辐照在样品中产生的非辐射复合中心更有可能是双空位或者小空位团, 这样的缺陷能够引起局部的晶格结构松弛, 可以在禁带中引进深能级, 使电子产生非弹性散射, 将能量损失掉.

在图 5(b) 中可以看到, 质子辐照剂量为 1×10^{14} 和 $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 样品的 PL 谱强度没有明显的变化. 这表明辐照剂量为 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 时, 高能质子已经在样品产生了饱和非辐射复合中心. 在图 5(b) 中还可以明显地观察到, 在 PL 谱的高能量区域产生了一个小的峰, 其相对强度随着辐照剂量的增加有增加的趋势. 这个小峰的产生可以归结为氢受主的存在. 当质子辐照进入 GaSb 后, 束缚一个价电子变成氢原子. 理论计算表明^[18] 氢原子在 GaSb 中是以带负电的间隙原子 (H_i^-) 形式存在的. 氢原子充当了浅受主杂质. 导带电子退激跃迁到这个浅受主能级上时就在 PL 谱中产生了新的光谱带.

我们可以用类氢模型来估算浅受主杂质的电离能. 氢原子中电子的能量是

$$E_n = -\frac{m_0 q^4}{8 \varepsilon_0^2 h^2 n^2}, \quad (1)$$

其中 $n = 1, 2, 3, \dots$, 为主量子数. 氢原子基态电子的电离能为

$$E_0 = E_\infty - E_1 = \frac{m_0 q^4}{8 \varepsilon_0^2 h^2} = 13.6 \text{ (eV)}. \quad (2)$$

考虑到晶体内存在的原子实, 正负电荷是处于介电常数为 $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$ 的介质中, 则电子受到正电中心的引力将减弱 ε_r 倍, 束缚能量将减弱 ε_r^2 倍. 再考虑到电子不是在自由空间运动, 而是在晶格周期性势场中运动, 所以电子的惯性质量 m_0 要用有效质量 m_n^* 代替. 这样修正之后, 得到氢原子在 GaSb 中的电离

能为

$$\Delta E = \frac{m_n^* q^4}{8\epsilon_r^2 \epsilon_0^2 h^2} = \frac{m_n^*}{m_0} \cdot \frac{E_0}{\epsilon_r^2} \quad (3)$$

在 GaSb 中, $\epsilon_r = 15.69$, $m_n^* = 0.049 m_0$ (77 K). 通过上式计算得到 $\Delta E = 0.003$ eV.

通过简单的计算我们可以从 PL 谱上得到主峰对应的能量约为 0.783 eV, 小峰对应的能量约为 0.811 eV. 于是小峰的位置对应应在 GaSb 中的能级就是 $E_v + 0.003$ eV (E_v 表示价带顶). 那么掺 Zn 的 GaSb 的禁带宽度为 $0.811 + 0.003 = 0.814$ eV, 掺杂物质 Zn 在 GaSb 中的能级大约为 $E_v + (0.814 - 0.783)$ eV = $E_v + 0.031$ eV.

从图 6 中可以看到在退火过程中, 未辐照和辐照的样品的 S 参数在 50 °C 之后开始增加. 未辐照样品的 S 参数在 150 °C 时出现峰值, 而辐照的样品的 S 参数在 100 °C 时就出现了一个稍强一点的峰值. 未辐照和辐照的样品的 S 参数在退火温度达到 250 °C 后都有一个陡然地增加, 并且在 250—350 °C 之间形成一个平台. 在退火温度达到 400 °C 以上时, 未辐照样品的 S 参数形成一个新的平台, 而质子辐照过的

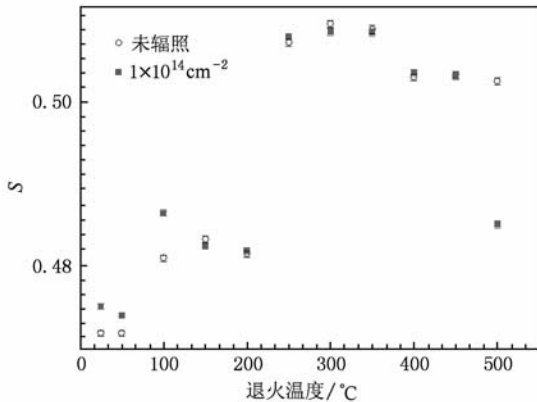


图 6 未辐照和辐照剂量为 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 的样品的 S 参数随着退火温度的变化

样品的 S 参数开始有下降的趋势. 在 50—200 °C 之间 S 参数的增加表明空位缺陷开始迁移合并, 而辐照之后的样品的 S 参数峰值出现的温度比未辐照的低, 可以认为是氢原子对缺陷的移动能力起到了加强的作用. 文献 [19] 中也有相同的观点. S 参数在 250—350 °C 之间形成一个平台的原因是空位聚集成团. 在退火温度达到 400 °C 以上时, 辐照之后的样品中的空位团在氢原子的参与下开始分解、崩溃.

因为在 GaSb 中 V_{Ga} 激活能小于 V_{Sb} [20], 所以在图 6 所示的退火过程中, 当退火温度达到 100 °C 时 V_{Ga} 被激活开始迁移, 当退火温度达到 250 °C 时 V_{Sb} 也被激活开始迁移. 正好分别对应于 S 参数的两次增加.

4. 结 论

通过正电子寿命谱的测量, 发现在未辐照的样品中存在 292 ps 的单空位寿命. 经过质子辐照后, 样品的缺陷寿命随着辐照剂量增加. 当辐照剂量达到 $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, 缺陷寿命为 333 ps, 结合 I_2 的变化, 我们推断这时产生了双空位 $V_{\text{Ga}}V_{\text{Sb}}$. 由不同质子辐照剂量下的 GaSb:Zn 的 PL 谱可以推测, Zn 没有与辐照缺陷相互关联. 质子辐照在样品中产生了非辐射复合中心, 我们认为是双空位或者空位团. 质子辐照后, 质子会留在样品里以 H_i^- 形式存在, 充当浅受主. 利用从 PL 谱得到的数据估算了氢原子在样品中的能级位置为 $E_v + 0.003$ eV, 从而推算了 Zn 受主能级在样品禁带中的位置为 $E_v + 0.031$ eV. 通过退火实验发现了空位型缺陷的迁移合并和分解现象, 氢原子加速了空位团的分解.

质子辐照在北京大学重粒子物理教育部重点实验室完成, GaSb 样品由中国科学院半导体研究所材料科学中心赵有文研究员提供, 在此表示感谢.

[1] Jiang Z W, Wang W X, Gao H C, Li H, He T, Yang C L, Chen H, Zhou J M 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 471 (in Chinese) [蒋中伟、王文新、高汉超、李辉、何涛、杨成良、陈弘、周均铭 2009 物理学报 **58** 471]

[2] Dutta P S, Bhat H L 1997 *Appl. Phys. Rev.* **81** 5821

[3] Sestakova V, Stepanek B 1995 *J. Cryst. Growth* **146** 87

[4] Chen J F, Cho A Y 1991 *J. Appl. Phys.* **70** 277

[5] Hjelt K, Tuomi T 1997 *J. Cryst. Growth* **170** 794

[6] Krause-Rehberg R, Leipner H S 1999 *Positron Annihilation in Semiconductor* (Vol. 127) (Berlin: Springer-Verlag)

[7] Puska M J, Nieminen R M 1994 *Rev. Mod. Phys.* **66** 841

[8] Hu W G, Wang Z, Su B F, Dai Y Q, Wang S J, Zhao Y W 2004 *Phys. Lett. A* **332** 286

[9] Effer D, Effer P J 1964 *J. Phys. Chem. Solids* **25** 451

[10] van de Meulen Y J 1967 *J. Phys. Chem. Solids* **28** 25

[11] van Maaren M H 1966 *J. Phys. Chem. Solids* **27** 472

- [12] Puska M J, Mäkinen S, Manninen M, Nieminen R M 1989 *Phys. Rev. B* **39** 7666
- [13] Ling C C, Fung S, Beling C D 2001 *Phys. Rev. B* **64** 075201
- [14] Ma S K, Lui M K, Ling C C, Fung S, Beling C D, Li K F, Cheah K W, Gong M, Hang H S, Weng H M 2004 *J. Phys. : Condens. Matter* **16** 6205
- [15] Hautojärvi P J 1995 *Mater. Sci. Forum* **175-178** 47
- [16] Lee M, Nicholas D J, Singer K E, Hamilton B 1986 *J. Appl. Phys.* **59** 2895
- [17] Wu M C, Chen C C 1992 *J. Appl. Phys.* **72** 4275
- [18] Peles A, Janotti A, van de Walle C G 2008 *Phys. Rev. B* **78** 035204
- [19] Shaw D 2003 *Semicond. Sci. Technol.* **18** 627
- [20] Hakala M, Puska M J, Nieminen R M 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 4988

Defects in proton-irradiated Zn-doped GaSb studied by positron annihilation and photoluminescence*

Zhou Kai Li Hui Wang Zhu[†]

(Department of Physics, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

(Received 17 October 2009; revised manuscript received 21 November 2009)

Abstract

Positron annihilation spectroscopy (PAS) and photoluminescence (PL) have been adopted to study defects in proton-irradiated Zn-doped GaSb. A monovacancy V_{Ga} having a lifetime of 293 ps was observed in the non-irradiated samples and a divacancy $V_{\text{Ga}}V_{\text{Sb}}$ with a lifetime of 333 ps was identified in the proton-irradiated samples when the fluence reached $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. The PL results reveal that the acceptor Zn is not related with proton irradiation-induced defects, which act as non-radiation recombination centers in the samples. The acceptor level of Zn in GaSb has been calculated from the PL spectra. After proton irradiation, interstitial monatomic hydrogen in a negative charge state ($\text{H}i^-$) in GaSb has been found, which acts as a shallow-acceptor. Annealing experiments indicated that the as-grown and proton-irradiated samples have different annealing behaviors, the reason for which was attributed to the existence of monatomic hydrogen interstitials in the proton-irradiated samples.

Keywords: defect, GaSb, positron annihilation, photoluminescence

PACC: 7870B, 6170, 7855E

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10375043) and the Natural Science Foundation of Hubei Province, China (Grant No. 2003ABA021).

[†] Corresponding author. E-mail: wangz@whu.edu.cn