文章编号:1001-5078(2024)01-0072-06

红外材料与器件。

锑化铟晶体空位缺陷的正电子湮灭研究

赵 超,董 涛,折伟林,彭志强,贺利军,张孟川 (中国电子科技集团公司第十一研究所,北京 100015)

摘 要:锑化铟晶体材料的电学性能是影响最终制备的红外探测器件性能的关键因素。材料 内部的杂质以及点缺陷特别是空位缺陷会极大的影响材料的电学性能,有时甚至会导致材料 反型。本文利用正电子湮灭谱对锑化铟晶体材料的空位缺陷类型进行了研究,同时还对不同 晶体生长拉速、导电类型晶体材料的正电子湮灭寿命进行分析。结果表明其内部主要为 V_{In}型 空位缺陷,且在一定拉速范围内,正电子湮灭寿命基本无变化,此外空位缺陷也不是导致 N 型 锑化铟晶体材料导电类型反型的主要原因。

关键词:锑化铟;红外探测器;正电子湮灭谱;空位缺陷;晶体生长拉速;导电类型 中图分类号:TN213;O430 文献标识码:A DOI:10.3969/j.issn.1001-5078.2024.01.010

Positron annihilation study of vacancy defects in indium antimonide crystals

ZHAO Chao, DONG Tao, SHE Wei-lin, PENG Zhi-qiang, HE Li-jun, ZHANG Meng-chuan (The 11th Research Institute of CETC, Beijing 100015, China)

Abstract: The electrical properties of indium antimonide crystal material are a key factor affecting the performance of the final infrared detector. Impurities within the material as well as point defects, especially vacancy defects, can greatly affect the electrical properties of materials, and sometimes even lead to material inversion. In this paper, the vacancy defects in indium antimonide crystal materials are investigated using positron annihilation spectroscopy and the positron annihilation lifetimes of different crystal growth pull rates and conductive types of crystal growth rate are also analyzed. The results show that its internal mainly V_{in} type vacancy defects and within a certain range of pulling rate, the positron annihilation lifetime basically unchanged, in addition to the vacancy defects are not the main cause of the N-type indium antimonide crystal material conductivity type inversion.

Keywords: indium antimonide; infrared detector; positron annihilation spectroscopy; vacancy defects; crystal growth pull rates; conductive types

1 引 言

锑化铟是一种 III - V 化合物半导体材料,具有 极高的电子迁移率,小禁带宽度和很小的电子有效 质量等独特的半导体性质^[1]。正因为这些性质,使 得其在1~5 μm 波段具有极高的量子效率,被制作 为短中波红外探测器,用于弹道导弹防御系统、红外 成像导弹控制系统、军事遥感卫星等高水平军事装 备领域^[2]。锑化铟晶体材料一般为 N 型材料,需要 在其上通过扩散或者离子注入工艺掺入 P 型杂质, 制备成为 PN 结以后才能进行光电转换,从而制备 成光电探测器件。锑化铟晶体材料的电学性能会严 重影响到 PN 结的性能,而影响材料电学性能的一 般是材料内部的杂质以及点缺陷特别是空位缺陷, 有时甚至会导致材料反型。

正电子湮灭谱(Positron Annihilation Spectroscopy,PAS)近些年在研究材料缺陷结构方面逐渐显露 出它的优势。该项技术基于晶格缺陷易捕获正电子 的原理,随着正电子的湮灭,晶格缺陷的信息也随之 释放^[3]。正电子湮没谱技术的特色分析方法和高 灵敏度,使其对样品的种类几乎没有限制,而且对原 子尺度的电负性缺陷极为敏感,材料中缺陷周围的 电子动量和密度、化学环境等都能通过正电子在材 料内的湮没信息反映出,进而得到材料的微观结构 信息,因此成为材料科学微结构研究中的有效表征 技术^[4]。正电子湮没寿命的大小与湮没处的电子 密度直接相关,缺陷处电子密度比体态电子密度低, 故缺陷中正电子寿命比体态正电子寿命长,因此测 量分析正电子湮没寿命谱可以探测样品中的缺陷的 尺寸和浓度^[5]。

近几十年,针对各种材料内部缺陷的正电子 湮灭谱研究很多,例如 F. Tuomisto 等人使用正电子 湮灭谱对物理气相传输法生长的 AlN 晶体材料 内部的空位缺陷进行了研究,利用平均正电子寿命 与温度的关系分析正电子的捕获和逃逸率[6]。 M. R. M. Elsharkawy 等利用正电子湮灭谱研究了掺 Zn 的 CdTe 中 Te 反位缺陷、A-中心等点缺陷^[7]。

Soubhik Chattopadhyay 等通过正电子湮灭谱研究了 不同热处理温度处理后的 Si₃N₄ 粉末内部以及表面 晶格结构的变化^[8]。王建安等对碲镉汞电子结构 缺陷进行了正电子湮灭研究,研究了碲镉汞在退火 过程中缺陷浓度与电阻率的关系,以及充分退火后 碲镉汞的电阻率与温度的关系^[9]。周凯等用正电 子湮灭谱研究了质子辐照后掺锌 GaSb 中的缺 陷^[10]。由以上研究可以看出正电子湮灭谱对于研 究半导体材料内部点缺陷尤其是空位缺陷非常有帮 助,但是一直以来对于锑化铟材料内部的点缺陷研 究极少,所以本文利用正电子湮灭谱对锑化铟材料 内的空位缺陷进行研究,同时对不同晶体生长拉速、 导电类型材料的空位缺陷进行了分析。

2 实 验

实验使用的样品为华北光电技术研究所制备的 锑化铟单晶材料,样品为不同晶体生长拉速、不同导 电类型的材料。单晶材料位错腐蚀坑密度(Etch Pit Density, EPD)较少。将该晶体切片, 在同一片切割 片上加工出两个尺寸为(12×12×2)mm³的正方形 样品。然后对样品进行清洗并且腐蚀掉表面损伤 层,获得较为平整光滑的表面。共5种样品,每个编 号样品2片,样品参数以及编号如表1所示。

Tab. 1 Sample parameters							
PD/	载流子浓度(77 K)/	霍尔系数(77 K)/					

表1 样品参数表

样品编号	拉速/ (mm・h ⁻¹)	EPD/ cm ⁻²	载流子浓度(77 K)/ cm ⁻³	霍尔系数(77 K)/ (cm ³ ・C ⁻¹)	导电类型/ (77 K)
1#	v_1				Ν
2#	v_2			$-(1.0 \sim 10.0) \times 10^3$	Ν
3#	v_3	≤10	$(3.0 \sim 15) \times 10^{14}$		Ν
4#	v_2			$(1, 0, 10, 0) \times 10^3$	Р
5#	v_3			+(1.0~10.0) ×10	Р

注:表中 v₁ < v₂ < v₃。

正电子寿命测试使用的是快-快符合正电子寿 命谱仪,采用放射源²²Na,源强 10 μCi,时间分辨率 300 ps, 探头 BaF, , 探头高压 2000 V。将两个样品与 放射源呈三明治结构放置,每个正电子谱的累积计 数约2×10°,以确保实验结果的准确性。然后使用 PATFIT 软件对正电子寿命谱进行解析。

2 结果与讨论

2.1 缺陷类型的正电子湮灭谱分析 正电子在材料中的注入深度主要是由热化过 程决定的。²²Na 放射源放出的正电子初始能量在 0~0.545 MeV 范围内呈连续分布,因此热化后的 正电子在材料中的深度分布不能用高斯函数来描 述^[11]。Brandt 和 Paulin 的研究表明正电子在大多 数材料中的注入深度曲线 $P_{+}(x)$ 是指数型分 布的^[12]:

$$P_{+}(x) = e^{-\alpha_{+}x} \tag{1}$$

式中,α+为正电子吸收系数。实际平均正电子注 入深度为 $R_{+} = \alpha_{+}^{-1}$,这取决于样品密度 d 和正电子 的最大能量 E_{+M} (MeV):

$$\alpha_{+} = R_{+}^{-1} = \frac{17d}{E_{+M}^{1.43}} \text{ cm}^{-1}$$
(2)

根据式(2)计算得出锑化铟材料的正电子注入 深度约为43 μm。所以该测试能够获得材料深度 0~43 μm范围内的缺陷信息,这也说明正电子湮灭 谱测试不仅能够获得材料表面缺陷信息,也能获得 材料内部一定深度的缺陷信息。

正电子寿命谱以及解谱得到的寿命解分别如图 1以及表2所示。



去人举的一夫人网

rab. 2 Two-me solution of the position methic spectrum								
Sample	$ au_1/\mathrm{ns}$	dev.	$I_1 / \%$	dev.	$ au_2/\mathrm{ns}$	dev.	I2/%	dev.
1#	0.305	0.001	98.99	0.30	0. 782	0.072	1.01	0.30
2#	0. 301	0.001	97.78	0. 67	0. 599	0.057	2. 22	0. 67
3#	0. 301	0.001	99.05	0.07	1.054	0.049	0. 95	0.07
4#	0.300	0.001	97. 81	0. 69	0. 586	0.053	2. 19	0. 69
5#	0. 298	0.001	98.89	0. 22	0.804	0.054	1.11	0. 22

表 2 正电子寿命谱的二寿命解 Tab 2 Two life solution of the positron lifetime spectrum

从寿命解谱结果中可以看出,5个样品均存在 长短两个寿命,根据二态捕获理论,短寿命成分 τ_1 表示材料内部没有缺陷和存在小尺寸缺陷时的寿 命,长寿命成分 τ_2 表示材料内部存在较大尺寸空位 缺陷和位错缺陷时的寿命^[13]。但是本次实验结果 的长寿命成分的强度 I_2 较低,一般认为其湮灭原因 是正电子与光源湮灭的贡献^[14-15]。

通常使用正电子湮灭平均寿命 τ_m 来比较材料的内部缺陷水平, τ_m 越大表明样品中存在的缺陷越 多^[16]。正电子湮灭平均寿命可以与材料的自由态 正电子寿命做对比,一般来说如果湮灭寿命变长可 以认为正电子是被材料内部的缺陷所捕获,从而导 致平均寿命的增加^[17]。基于表 1 中的二寿命解,按 照公式(3)计算得到的平均寿命如表 2 所示。锑化 铟材料的自由态正电子寿命为 280 ps^[18],可以看到 所有样品的正电子湮灭平均寿命均要大于锑化铟材 料的自由态正电子寿命。说明材料内部存在能够捕 获正电子的负电缺陷。材料内部的负电缺陷一般为 位错缺陷或者空位缺陷,然而本次实验使用的样品 位错缺陷很少(EPD < 10 cm⁻²),所以位错缺陷对正 电子捕获影响很小,所以认为材料内部的负电缺陷 主要为空位缺陷。空位缺陷的类型一般可以根据寿 命比即平均正电子湮灭寿命与自由态正电子寿命的 比值 α 来确定^[16],寿命比 α 的计算公式如(4)式。 计算结果如表 3 所示,所有样品的寿命比均 < 1.3, 可以认为这些空位类型均为单空位型。

$$\tau_m = (\tau_1 I_1 + \tau_2 I_2) / (I_1 + I_2)$$
(3)
平均寿命与自由态正电子寿命比为 α_o

$$\alpha = \frac{\tau_m}{\tau_b} \tag{4}$$

Tab. 3 Average life and body life

Sample	${m au}_m$	α
1#	0. 30974	1.106
2#	0. 30782	1.099
3#	0. 30810	1.100
4#	0. 30642	1.094
5#	0. 30390	1.085

由于关于锑化铟材料的空位缺陷分析研究极 少,所以参考 GaSb 以及 GaAs 等其他 III-V族材料在 空位缺陷方面的研究。研究认为不管是在 Ga-rich 还是在 Sb-rich 条件下,存在的点缺陷主要是 Ga 空 位 V_{Ga}和反位缺陷 Ga_{Sb}。虽然 Sb 元素的蒸汽压较 高,但是 V_{Sb}的形成能比 V_{Ga}明显高,说明其比较难 形成。GaSb中的 V_{Ga} 在常温下是有效的正电子俘获 中心^[19]。在任何导电类型 GaAs中的 V_{Ga} 呈负电或 者中性,是正电子的捕获中心^[3]。结合以上研究, 锑化铟材料中的单空位缺陷可能是铟空位 V_{In} ,它呈 现负电或者中性,是锑化铟材料中的正电子湮灭陷 阱。锑化铟单晶材料中的铟空位缺陷 V_{In} 以及锑空 位缺陷 V_{sh} 结构如图 2 所示。



2.2 晶体生长拉速与空位缺陷的关系

根据 Voronkov 的晶体生长缺陷形成理论,认为 V/G(V)为固液界面法向生长速度,G为固液界面法 向温度梯度)决定了晶体生长过程中主要的点缺陷 类型。当 V/G 小于临界值时, 自间隙型缺陷是晶体 中的主要点缺陷;当 V/G 大于临界值时,点缺陷主 要是空位型缺陷^[20]。随着晶体生长速度的增加,晶 体内部的空位缺陷浓度也会随之增加,该理论通过 模拟计算以及实际晶体生长实验也得到了验 证^[21-22]。锑化铟材料在熔体、晶体状态下的导热系数 分别为9.23 W·m⁻¹·K⁻¹,4.57 W·m⁻¹·K⁻¹,远小 于硅熔体、晶体的导热系数,这也说明锑化铟晶体在 生长过程中熔体中的热基本以热对流为主进行传 热,固液界面处晶体生长释放的潜热难以导出。随 着拉速增加,单位时间内固液界面中心处材料结晶 释放的潜热增加,而又因为无法及时传导出去,导致 中心温度上升,使得固液界面由凸向熔体趋向于凹 向熔体,逐渐拉平固液界面,中心处的轴向温度梯度 以及径向温度梯度减小,V/G应该有所变化。根据 上面对锑化铟晶体材料内部空位型缺陷的分析,其 可能主要是 V_{In}, 而 V_{In}又是正电子的捕获中心, 所以 空位缺陷的增加应该导致正电子寿命的变化。但是

通过对不同晶体生长拉速情况下平均正电子湮灭寿 命以及长寿命成分的强度随拉速变化进行分析,其 关系如图4、5所示。结果表明,随着晶体生长拉速 由v₁增加至v₃,平均正电子湮灭寿命以及长寿命 τ₁ 的强度 I₁并未随拉速增加而增加,说明在v₁~v₃拉 速范围内,锑化铟晶体内部空位缺陷浓度并未发生较 大变化。这可能是由于本次测试样品均取自2 in 直 径锑化铟晶体的等径段部分,晶体尺寸较小,散热条 件好,中心与边缘温差较小。在v₁~v₃拉速范围内虽 然固液界面法向温度梯度 G 会随着 V 的增加而减小, 但是 G 的减小幅度要小于等于 V 的变化幅度,使得 V/G 并未发生明显变化,从而没有影响到该段晶体的 点缺陷类型,空位缺陷浓度没有明显区别。







2.3 导电类型与空位缺陷的关系

一般锑化铟晶体常被掺杂制作为 N 型材料,采 用 Te 作为施主型掺杂元素。而本来应该呈现 N 型 的锑化铟晶体材料呈现 P 型的原因,可能是由于 Cd、Zn 等受主型杂质沾污造成的,还有一种可能是 由于空位型或者替位型缺陷造成的。与非掺锑化镓 中导致其显现 P 型的是 V_{Ga} 与 Ga_{Sb} 相似^[23],锑化铟 晶体材料中的 V_{In} 呈现受主型杂质特性,是会导致锑 化铟材料显现 P 型导电。但是从不同导电类型材 料的正电子寿命分布图(图6)可以看出,N 型以及 P 型材料的平均正电子寿命相差不大,说明导致晶 体材料反型导电的可能不是 V_{In} 空位型缺陷导致。 从前面分析得到锑化铟晶体材料中的空位缺陷主要 为 V_{In} ,所以说明电性反型锑化铟晶体材料中总的空 位缺陷较少。



types of materials

此外,在可能的空位型缺陷浓度方面。正电子 湮灭谱测试的特性是当材料中的缺陷浓度过高时, 所有的正电子均被缺陷捕获,即使浓度再增加,湮没 参数也不会发生变化,导致正电了对缺陷的探测失 灵,因此正电子湮没技术可以探测的缺陷最高浓度 约为1×10²⁰ cm⁻³。当材料中的缺陷浓度过低时, 正电子几乎不被缺陷捕获,而只与体电子发生煙没, 也探测不到材料的缺陷及浓度,因此材料的缺陷浓 度不能低于1×10¹⁷ cm^{-3[24]}。所以如果锑化铟晶体 材料内部空位缺陷浓度过低,会导致正电子湮灭谱 测试不敏感,使得平均正电子湮灭寿命不会随着晶 体生长拉速或者导电类型发生变化。

3 结 论

本文通过使用正电子湮灭谱对锑化铟晶体样品 进行测试,发现锑化铟晶体内部的空位缺陷类型主 要为单空位的 V_{in}。在 2 英寸以及以下尺寸的锑化 铟晶体的生长拉速处于 v₁ ~ v₃ 范围内时,晶体内部 空位缺陷浓度不会随着拉速变化。同时在一定生长 条件下,V_{in}型空位缺陷不是导致 N 型锑化铟晶体材 料导电类型反型主要原因,可能是由于受主型杂质 沾污等其他原因造成的。从另外一个方面也说明锑 化铟晶体材料内部空位缺陷浓度较低。但是普通的 正电子湮灭谱并不能表征锑化铟材料内部空位浓度 的大小,下一步可以通过利用正电子多普勒展宽谱 技术来获得正电子在锑化铟材料内部的扩散深度, 结合理想材料的正电子扩散深度,可以获得空位缺 陷的浓度大小。同时进一步开展深入研究,研究点 缺陷与少子寿命,器件响应等光电性能的关系

参考文献:

[1] Ji Yuchen, Wang Xiaolong. Characterization of InSb materials[J]. Laser & Infrared, 2016, 46(5):522 - 526. (in Chinese)

计雨辰,王小龙. InSb 材料的表征[J]. 激光与红外, 2016,46(5):522-526.

- Zhang Liwen, et al. Modeling and stress analysis of large format InSb focal plane arrays detector under thermal shock
 [J]. Infrared Physics & Technology, 2013, (60):29-34.
- P Hautojarvi. Positron annihilation spectroscopy of defects in solids[J]. Materials Research Society, 1987, (82):3-21.
- [4] Cao Xingzhong, et al. Progress in the application of positron annihilation spectroscopy to study the microstructure of semiconductor materials[J]. Journal of Physics, 2017, 66(2):1-13. (in Chinese)
 曹兴忠,等.正电子湮没谱学研究半导体材料微观结构的应用进展[J].物理学报,2017,66(2):1-13.
- [5] Zhang Peiyuan, et al. Study of defects in potassium-doped tungsten alloys using positron annihilation technique[J]. Journal of Physics, 2020, 69(9):1-8. (in Chinese) 张培源,等.利用正电子湮没技术研究钾掺杂钨合金中的缺陷[J].物理学报,2020,69(9):1-8.
- [6] F Tuomisto, et al. Characterization of bulk AlN crystals with positron annihilation spectroscopy [J]. Journal of Crystal Growth, 2008, (310):3998-4001.
- [7] M R M Elsharkawy. Characterization of point defects in CdTe by positron annihilation spectroscopy [J]. Applied Physics Letters, 2016, 108(24):1-5.
- [8] Soubhik Chattopadhyay, et al. Defects dynamics in annealed Si₃N₄ by positron annihilation spectroscopy [J].
 Phys. Status Solidi ,2009, C6(11):2533 2536.
- [9] Wang Jianan, et al. Positron annihilation study of electron structure defects in mercury cadmium telluride [J]. Journal of Huazhong University of Technology, 1991, 19(1): 137-139. (in Chinese)

王建安,等.碲镉汞电子结构缺陷的正电子湮灭研究 [J].华中理工大学学报,1991,19(1):137-139.

- [10] Zhou Kai, Li Hui, Wang Zhu. Positron annihilation spectroscopy and photoluminescence spectroscopy of Zn-doped GaSb proton irradiation defects [J]. Journal of Physics, 2010,59(7):5116-5121. (in Chinese)
 周凯,李辉,王柱.正电子湮没谱和光致发光谱研究掺 锌 GaSb 质子辐照缺陷[J].物理学报,2010,59(7):5116-5121.
- [11] Ye Run. Development of a high-performance positron annihilation spectrometer and study of defects and magnetism in AlN book films [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2020:5. (in Chinese)
 叶润. 高性能正电子湮没谱仪的研制及 AlN 簿膜的缺陷 与磁性研究[D]. 合肥:中国科学技术大学,2020:5.
- [12] W Brand, R Paulin. Positron implantation-profile effects in solid[J]. Physical Review B. 1977, 15(5):2511-2518.
- [13] Shi Dalin. Thermal evolution of microscopic defects in iron-based alloys and positron annihilation study of hydrogen/helium behavior[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2019:16 - 16. (in Chinese)
 史大琳. 铁基合金中微观缺陷的热演化及氢/氦行为的正 电子湮没学研究[D]. 郑州:郑州大学, 2019:16 - 16.
- [14] Chao YueSheng, et al. Positron annihilation study of annealed Fe₄₃Co₄₃Hf₇B₆Cu₁ amorphous alloy[J]. Journal of Physics, 2011,60(1):017504. (in Chinese)
 晁月盛,等. 退火处理 Fe₄₃Co₄₃Hf₇B₆Cu₁ 非晶合金的正 电子湮没研究[J]. 物理学报,2011,60(1):017504.
- [15] Luo Mibing, et al. Application of positron annihilation spectroscopy to the study of hydrogenogenic defects in Fe-1.0% Cu alloy[J]. Nuclear Technology, 2018, 41(2): 43-48. (in Chinese)
 罗见兵,等.应用正电子湮没谱学对 Fe-1.0% Cu 合金

氢致缺陷的研究[J].核技术,2018,41(2):43-48.

[16] Jiang Man. Effect of doping on defects and optoelectronic properties of ZnO[D]. Wuhan: Wuhan University, 2014: 32-32. (in Chinese)
蒋曼. 掺杂对 ZnO 的缺陷及光电性能的影响[D]. 武

汉:武汉大学,2014:32-32.

- [17] Kauppinen H, Corbel C, J Nissilä, et al. Photoionization of the silicon divacancy studied by positron-annihilation spectroscopy[J]. Physical Review B,1998,52(20):911-922.
- [18] Yu, Fengrong. Preparation of Bi₂Te₃ nanocrystalline bulk materials and study of their structural and thermoelectric properties[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2012: 89-89. (in Chinese)
 于凤荣. Bi₂Te₃ 纳米晶块体材料的制备及结构与热电 性能研究[D]. 秦皇岛:燕山大学,2012:89-89.
- [19] Zhou Yifan. First nature calculation of defect states in gallium antimonide[J]. Journal of Jianghan University: Natural Science Edition, 2015, 43 (3): 226 228. (in Chinese)
 国、咖 第二批计算链化转中的转版本[I] 过现于学

周一帆.第一性计算锑化镓中的缺陷态[J]. 江汉大学 学报:自然科学版,2015,43(3):226-228.

- [20] Voronkov V V. The mechanism of swirl defects formation in silicon[J]. Journal of Crystal Growth, 1982, 59(3): 625-643.
- [21] Nian Fuxue. Numerical simulation of single-crystal silicon direct-drawing growth process[D]. Shanghai: Shanghai University, 2017:59-65. (in Chinese) 年夫雪. 单晶硅直拉法生长工艺的数值模拟[D]. 上 海:上海大学, 2017:59-65.
- [22] Chang Lin, et al. Numerical simulation of the effect of crystal growth rate on silicon single crystal microdefects
 [J]. Semiconductor Materials and Devices, 2012, 37(3): 206-211. (in Chinese)
 常麟等. 晶体生长速度对硅单晶微缺陷影响的数值模 拟[J]. 半导体材料与设备, 2012, 37(3): 206-211.
- [23] Ian R. Grant. Progress in III-V materials technology [C]//Optical Materials in Defence Systems Technology, Bellingham, 2004.
- [24] Fan Shaojuan. Study of phase transition mechanism and physical properties of metallic insulator transition related to positron annihilation technique[D]. Hefei:University of Science and Technology of China,2015:9. (in Chinese) 樊少娟. 正电子湮没技术对金属绝缘体转变相关的材 科相变机制及物理特性的研究[D]. 合肥:中国科学技 术大学,2015:9.