

正电子湮没技术在 GaAs 研究中的应用

唐超群

(华中理工大学物理系)

摘 要

本文综述了近几年来用正电子湮没技术对化合物的半导体 GaAs 进行的以下几方面研究: 生长缺陷、掺杂效应、温度效应、辐照效应和形变缺陷。

GaAs 是一种典型的有代表性的 III-V 族化合物半导体, 它的很多性质在很大程度上受材料缺陷的影响, 对此人们进行了很多研究。已有的研究表明^[1], 在砷化镓中由各种原因产生的缺陷既多又杂, 这些缺陷可能是 Ga 或 As 亚晶格上的空位 (V_{Ga} , V_{As}), Ga 或 As 填隙子 (Ga_i , As_i) 或反格点缺陷 (Ga_{As} , As_{Ga})。缺陷的电性可以是负的、正的或中性的, 它们在不同的外界条件下还可能发生变化。对 GaAs 中缺陷的性质认识还很不够, 其原因之一是缺乏适当的实验技术来确定缺陷的微观本质。

已经知道, 正电子对原子尺度的缺陷十分敏感, 它在物质中的湮没特性可以反映缺陷的类型和数目。正电子湮没技术正发展成为研究物质微观结构和缺陷的一种灵敏工具^[2]。近几年来, 用正电子湮没技术对 GaAs 进行了很多研究^[3]。本文综述近几年来用正电子湮没技术研究 GaAs 的生长缺陷、掺杂效应、温度效应、辐照效应和形变缺陷等几方面的进展。

一、生长缺陷

这一节我们只讨论未掺杂的 GaAs 的生长缺陷。对未掺杂生长的 GaAs, 一些作者测量了它们在室温时的正电子寿命^[3-9], 发现正电子平均寿命依情况不同在 230 至 265 ps 之间。一些共同的结果是: (1) 正电子的体寿命都在 230 ps 左右, 与生长方法、生长温度无多大关系。这可能表明, 在不同条件下未掺杂生长的

GaAs 的完整区域的结构是相同的。(2) 在未掺杂生长的半绝缘 GaAs 中, 正电子湮没寿命只有一个成分, 其值与体寿命值相同。这表明, 这类 GaAs 中可能不存在能捕获正电子的缺陷。(3) 在未掺杂生长的 n 型 GaAs 中, 正电子寿命可以分解为两个成分。第二成分的寿命值在 290 至 310 ps 之间, 这一成分被认为是单空位或类单空位对正电子捕获所贡献的。关于第二成分反映的缺陷类型和性质的解释, 存在着不同看法, 且有一个发展过程。S. Dannefaer 早先认为这种缺陷是镓空位^[3], Xiong Xingmin 也有同样的看法^[4], G. Dlubek 等原先^[5]只说是空位型缺陷, 未指明是何种类型。S. Dannefaer 较近期的研究^[6]修改了原来的看法, 认为第二成分反映的缺陷是 $V_{As}V_{Ga}$ 复合体。G. Dlubek 等在近期的研究^[7,8]中明确指出这种缺陷是中性或负电性的砷空位 V_{As}^0 , P. Hautajarvi 等的工作^[9]认为这种缺陷是负电性的砷空位 V_{As}^- 。近期的理论计算^[10]指出这种缺陷可能是 $V_{As}^{0,2-}$, 其正电子寿命值为 280 ps。看来, 正电子寿命中的第二成分反映的缺陷极可能是中性或负电性的砷空位。

G. Dlubek 等人对 GaAs 的生长缺陷还进行了一种很有意思的研究^[4,5], 他们测量了用 LEC (即 liquid encapsulation czochralski) 法生长的未掺杂的 GaAs 单晶棒沿生长方向不同位置处的正电子寿命和载流子浓度, 结果如图 1 所示。从图 1 可以看出, 在单晶棒的种晶端附近, 载流子浓度很低 ($<10^7 \text{ cm}^{-3}$), 此段材料呈现

半绝缘性质, 正电子在这些位置湮没的平均寿命保持在 230 ps 左右不变. 从离开种晶端一段距离的某处开始, 载流子浓度很快有大约 8 个量级的增加, 之后大致维持在 10^{15} cm^{-3} 水平. 材料的这一部分表现为 n 型半导体性质, 正电子在这些位置的平均寿命则沿生长方向逐步增加. 从寿命谱分解结果看, 平均寿命的增加是第二寿命成分的相对强度增加贡献的, 而 τ_2 都是 $(295 \pm 5) \text{ ps}$. 这清楚地说明, 在 n 型半导体的这段 GaAs 棒中, 缺陷类型是相同的, 但缺陷浓度则沿生长方向逐步增大.

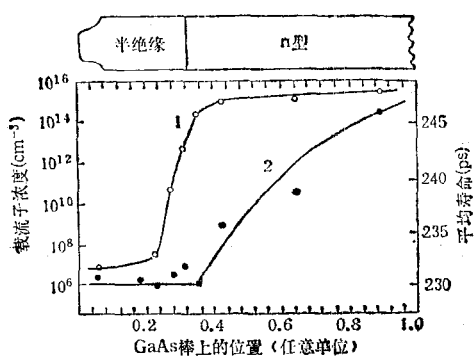


图 1 由 LEC 法生长的 GaAs 单晶棒沿棒长方向不同位置处的载流子浓度 (曲线 1) 及正电子平均寿命 (曲线 2)^[1]

Xiong Xingmin^[4]还测量了在 800 至 1238°C 温度范围内生长的 GaAs 的正电子寿命, 发现不同温度下生长的 GaAs 中的第二成分的寿命值相同, 但其相对强度则随生长温度升高而增大. 这表明在此温度范围内, 生长温度高的 GaAs 中的缺陷浓度大.

二、掺杂效应

用正电子湮没技术对掺杂 GaAs 的研究已做过一些很好的工作, 实验发现, 正电子寿命明显地依赖于掺杂类型. 在用 Cr, In, O 等掺杂 (重掺 Cr 的有点例外) 的半绝缘 GaAs^[7] 和用 Zn, Mn, Cd, Zr, Sr 等掺杂的 p 型 GaAs^[3,7,11] 中没有观察到正电子捕获效应, 正电子平均寿命与体寿命相同. 这说明在这些 GaAs 中不存在能捕获正电子的缺陷. 例如, 在 Zn 掺杂的

GaAs 中, 主要缺陷可能就是浅受主 Zn_{Ga} 或 $\text{Zn}_{\text{Ga}}\text{V}_{\text{As}}^+$ 复合体, 它们是不捕获正电子的. 在重掺 Cr 的半绝缘 GaAs 中, 正电子寿命中出现了约 290 ps 的第二成分, 这个成分被认为是 $\text{Cr}_{\text{Ga}}\text{V}_{\text{As}}^0$ 复合体贡献的^[8]. Si 和 Te 掺杂的 GaAs 是有代表性的, 也是用正电子湮没技术研究得较多的 n 型 GaAs. 在重掺 Te 的 n 型 GaAs 中, 正电子湮没寿命有一个约 253 ps 的第二成分^[4,6,7], 这个成分被认为是类受主-施主 Ga 空位复合体 $\text{Te}_{\text{As}}\text{V}_{\text{Ga}}$ 对正电子捕获所贡献的. G. Dlubek 等人^[1]认为, 在用 Te 等 VI 族元素掺杂的 GaAs 中, Te_{As} 浅施主抑制了本征施主 V_{As} 的出现而促进了本征受主 V_{Ga} 的形成, 带负电的 V_{Ga} 和带正电的施主极易形成带负电的复合体 DV_{Ga} (D 代表施主), 就是这种复合体贡献了正电子寿命的第二成分. 在用 IV 族元素 Si 掺杂的 GaAs 中, 也观察到了正电子捕获效应^[3,7,11], 寿命中出现了约 260 ps 的第二成分. 在 Si 掺杂的 GaAs 中, 可能出现的中心有 Si_{Ga} , Si_{As} , $\text{Si}_{\text{Ga}}\text{Si}_{\text{As}}$, $\text{Si}_{\text{As}}\text{V}_{\text{As}}$ 和 $\text{Si}_{\text{Ga}}\text{V}_{\text{Ga}}$. 根据正电子寿命的特征, G. Dlubek 等认为^[1] $\text{Si}_{\text{Ga}}\text{V}_{\text{Ga}}$ 是占优势的缺陷中心. Ge 掺杂的 n 型 GaAs 表现出与 Si 掺杂的相似的正电子捕获效应^[11].

三、温度效应

对不同温度的 GaAs 所完成的正电子湮没实验表明, GaAs 中的正电子平均寿命 $\bar{\tau}$ 和多普勒展宽线形参量 S 都出现强烈的温度依赖性, 只有掺 Cd 或 Zn 的 p 型晶体中未观察到温度依赖性.

S. Dannefaer^[3] 测量了未掺杂的以及用 Cd 和 Si 掺杂的 GaAs 在 20—300 K 温度范围内的正电子寿命谱. 发现除掺 Cd 的 GaAs 中正电子寿命无温度依赖性外, 其余 GaAs 中正电子寿命都表现出明显的温度依赖性. 共同的现象是: 在低温段, 寿命谱只有一个成分, 在高温段 (对未掺杂的约在 100 K 以上, 对掺 Si 的约在 120 K 以上), 寿命谱中出现第二成分, 且第

二成分的相对强度随温度升高而增大。如果将样品退火,则可使出现第二成分的温度上移,同时退火温度越高(实验中以 600°C 和 750°C 两种退火温度作比较),出现第二成分的温度上移越多。M. Stucky 测量了掺 Sn (10^{16}cm^{-3}) 和 Te (10^{16}cm^{-3} 和 10^{17}cm^{-3}) 的三种 GaAs 样品在 100—300K 之间^[12]以及掺 Te ($8 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$) 的 GaAs 在 100—430 K 之间^[13]的正电子寿命谱。实验发现,三种样品在约 200K 以下时寿命谱只有一个成分(约 255 ps),在 200 K 以上时寿命谱可分解为两个成分(寿命值分别为 200 ps 左右和 290ps 左右)。在原子掺杂浓度为 10^{16}cm^{-3} 的 Te 掺杂的那种 GaAs 样品中,正电子平均寿命在 200 K 以下随温度升高而增大,在 200K 以上随温度升高而减小。平均寿命的这种变化与 200 K 以上寿命谱中出现第二成分有关系^[12]。正电子平均寿命随温度的变化与 10^{16}cm^{-3} 掺杂浓度的样品的一致,在扩大的测量温度范围中,正电子平均寿命随温度升高而减小一直继续到 350K,在 350K 以上就很少变化了^[13]。R. Krause 等研究了在用 LEC 法生长的未掺杂的 n 型 GaAs (载流子浓度为 $2 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$) 中正电子寿命随温度的变化^[1],如图 2 所示。从图 2 看到,第二成分的相对强度 I_2 随温度升高而增大定性地与文献 [3] 一致,差别是这里的第二成分寿命 τ_2 是渐变,而 [3] 中 τ_2 是突变。图 2 表明,在 200K 以上存在明显的两个成分,这与文献[12]相一致,但 200 K 以下文献[12]只发现一个成分,而这里有相差 20 ps 左右的两个成分。G. Dlubek^[1] 认为文献[12]的结果实际上可能与图 2 的结果是一致的,在文献 [12] 中 200K 以下只有一个寿命成分,这可能是由于分解谱时稍粗糙造成的。

看来,正电子在 GaAs 中的寿命随温度的变化是一个很复杂的问题,原因是影响的因素太多。人们正在探索的因素有:比捕获率的温度依赖性,热助捕获,热激励去捕获,空位电荷态的变化,空位周围原子的松弛,空位类型的转换,作为正电子浅捕获的带负电原子(杂质、反格点)的出现等。对于捕获率随温度的变化,

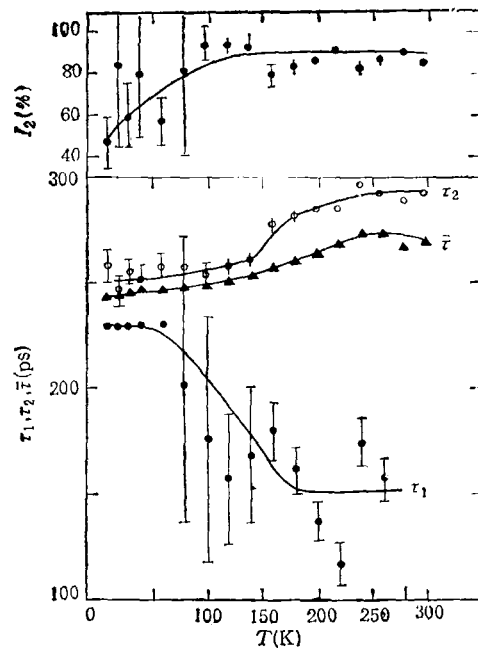


图 2 由 LEC 法未掺杂生长的 GaAs 中的正电子寿命参量 τ_1 , τ_2 , $\bar{\tau}$ 随温度的变化^[1]

S. Dannefaer^[3] 提出了以下几种机制:多声子捕获过程,极化子形成,正电子波函数局域在 As 亚晶格处,杂质散射,费米能级随温度变化。

四、辐照效应

辐照效应是半导体材料研究的一个重要方面,人们用正电子湮没技术对用电子、质子、中子、 α 粒子辐照的 GaAs 进行了很多研究,文献[1,14]对近几年的研究情况进行了述评:辐照会产生缺陷,这些缺陷的结构依赖于辐照粒子的类型、能量和通量,也依赖于辐照温度和材料原来的情况。

G. Dlubek 等人^[13]对 Te, Se, Si, Cr 掺杂的 GaAs (掺杂浓度约 10^{18}cm^{-3}) 用不同通量的快中子进行辐照,然后测量它们的正电子寿命和多普勒展宽线形参量 S 。实验发现,对各种掺杂的 GaAs,正电子平均寿命 $\bar{\tau}$ 和线形参量 S 均随辐照通量加大而增大。在高通量(约 10^{19} 个 cm^{-2} 以上)辐照情况下, $\bar{\tau}$ 及 S 趋于饱和,各种掺杂的 GaAs 中的 $\bar{\tau}$ 及 S 的饱和值大致

相同, $\bar{\tau}$ 的饱和值为 260—270 ps. P. Haut-
 ojarvi 等人^[9]研究用高通量快电子辐照的 GaAs
 的正电子寿命时得到了同样的结果, 他们从饱
 和时的寿命谱分解出的第二成分寿命值非常接
 近于平均寿命值. 这表明平均寿命主要是第二
 成分贡献的, 也表明缺陷浓度已相当高, 几乎全
 部正电子被缺陷捕获. 这种辐照缺陷被认为是
 V_{Ga} 或 V_{Ga}^+ , 它们的形成过程是: 快粒子辐照
 使 GaAs 亚晶格上的原子位移从而产生大量
 空位, 但是在重辐照下晶体变成了半绝缘态, 其
 费米能级位于中间能隙位置, 在这种情况下, 阴
 离子空位 (V_{As}) 带正电排斥正电子, 而阳离子
 空位 (V_{Ga}) 带负电, 形成捕获正电子的中心.
 对高掺杂的 n 型 GaAs, 用几个 MeV 的粒子
 进行低通量辐照, 发现产生的缺陷主要是夫伦
 克耳对 $V_{As}-As_i$ ^[1,13-15]. M. Stucky 等人^[12]发

现, 掺 Sn ($10^{16}cm^{-3}$) 的 n 型 GaAs 经 1MeV
 能量电子的弱辐照(约 $10^{16}cm^{-2}$ 通量)后, 正电
 子平均寿命下降了. G. Dlubek 等人^[11]认为, 这
 种捕获效应消失的现象是由于辐照使晶体费米
 能级降低和 As 空位电荷态改变 ($x \rightarrow x + 1$)
 造成的.

退火效应是研究辐照缺陷的一个好方
 法. G. Dlubek 等^[11]用正电子湮没法、电导
 法、深能级跃迁谱、电子自旋共振对经过快中子
 辐照的 GaAs 进行退火效应的研究, 发现在同
 一温度 (500°C) 附近各种方法都表现出退火效
 应. 对用 22 MeV 的 α 粒子辐照的 n 型 GaAs
 经等时退火后进行正电子湮没研究^[16], 发现在
 退火过程中正电子平均寿命 $\bar{\tau}$ 和多普勒展宽线
 形参量 S 随退火温度升高都出现三个台阶 (见
 图 3). 这些台阶反映样品在退火中存在三个回
 复阶段, 从而表明退火前的原辐照样品中存在
 三种类型缺陷. 第一回复阶段 (120—210°C) 被
 认为是点缺陷在退火中消失贡献的; 第二回复
 阶段 (300—430°C) 以前未曾观察到, 机理尚待
 研究; 第三回复阶段 (510—620°C) 极可能是空
 位团之类的缺陷的回复.

五、形变缺陷

GaAs 晶体的形变缺陷也用正电子湮没技
 术研究过^[17,18]. A. Uedono 等人的研究^[17]很有
 意义, 他们用正电子寿命方法和多普勒展宽方
 法研究了由弯曲形变引入了 α 位错和 β 位错的
 GaAs, 发现, 不含位错和含 α , β 位错的三种
 GaAs 中的正电子平均寿命 $\bar{\tau}$ 和多普勒展宽线
 形参量 S 有明显的差别 (见图 4). 在同一测量
 温度下有: $\bar{\tau}_\beta > \bar{\tau}_\alpha > \bar{\tau}_0$, $S_\beta > S_\alpha > S_0$ ($\bar{\tau}_0$, S_0
 分别表示无形变样品的正电子平均寿命和线
 形参量). 借助别的方法得到 α 位错的密度
 ($3.3 \times 10^7 cm^{-2}$) 比 β 位错的密度 (2.1×10^7
 cm^{-2}) 大, 由此, 并根据捕获模型的有关公式推
 知, β 位错对正电子的比捕获率比 α 位错
 的大得多, 这表明 β 位错的势阱比 α 位错
 的要深.

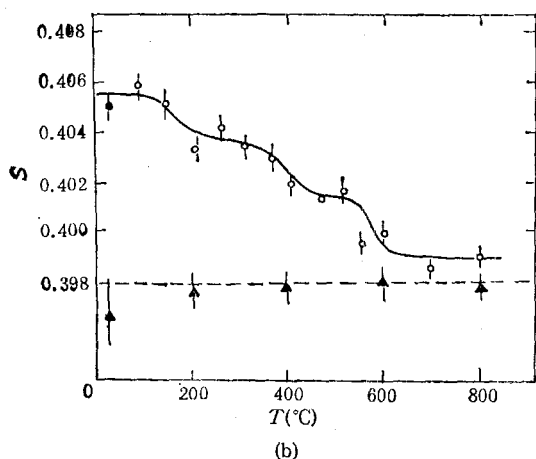
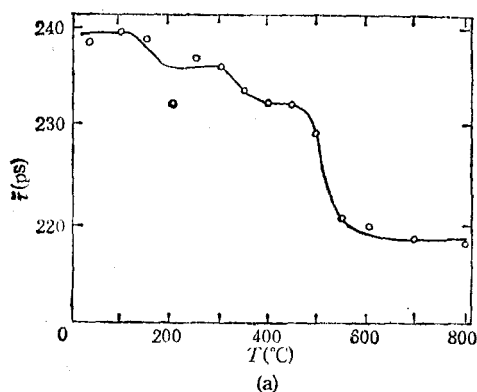


图 3 辐照 GaAs 中的 $\bar{\tau}$ (a), S 参量 (b)
 随退火温度的变化^[16]

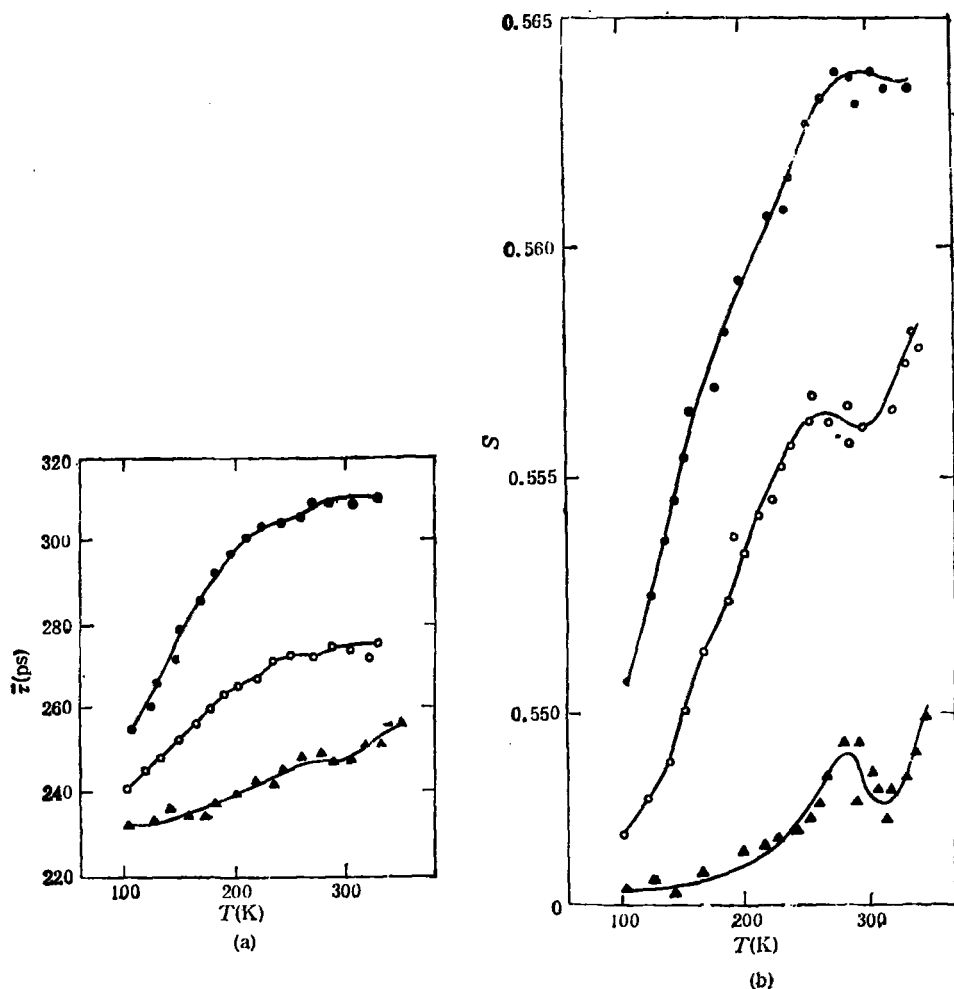


图4 形变 GaAs 晶体中的正电子平均寿命 $\bar{\tau}$ (a) 及 S 参量 (b)
 图中 \blacktriangle 表示无位错样品; \circ 表示含 α 位错的样品; \bullet 表示含 β 位错的样品^[17]

[1] G. Dlubek and R. Krause, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **102** (1987), 443.
 [2] W. Brandt and A. Dupasquier (Eds.), *Positron Solid State Physics*, North-Holland Pub. Co., (1983).
 [3] S. Dannefaer et al., *Phys. Rev. B*, **30**(1984), 3355.
 [4] Xiong Xingmin, *Positron Annihilation*, World Sci. Pub. Co. Pte. Ltd., (1985), 730.
 [5] G. Dlubek et al., *Positron Annihilation*, World Sci. Pub. Co. Pte. Ltd., (1985), 684.
 [6] S. Dannefaer and D. Kerr, *J. Appl. Phys.*, **60**(1986), 591.
 [7] G. Dlubek et al., *J. Phys. C*, **19**(1986), 331.
 [8] G. Dlubek et al., *Appl. Phys. A*, **42**(1987), 125.
 [9] P. Hautojärvi et al., *Appl. Phys. Lett.* **48**(1986), 809.
 [10] M. J. Puska et al., *Phys. Rev. B*, **34**(1986), 2659.
 [11] O. Takai et al., *Phys. Lett. A*, **76**(1980), 157.
 [12] M. Stucky et al., *Positron Annihilation*, World Sci. Pub. Co. Pte. Ltd., (1985), 714.
 [13] M. Stucky et al., *Materials Science Forum*, Vol. 10—12, Ed. H. J. von Bardeleben, Trans. Tech. Publ., Switzerland, (1986), 265.
 [14] J. C. Bourgoin et al., *Phys. Stat. sol. (a)*, **102**(1987), 499.
 [15] D. Pons and J. C. Bourgoin, *J. Phys. C*, **18**(1985), 3839.
 [16] A. Sen Gupta et al., *Positron annihilation*, World Sci. Pub. Co. Pte. Ltd., (1985), 739.
 [17] A. Uedono et al., *Positron Annihilation*, World Sci. Pub. Co. Pte. Ltd., (1985), 711.
 [18] E. Kuramoto et al., *J. Phys. Soc. Japan*, **34**(1973), 103.

(上接第 83 页)

[12] I. Yamada et al., *Nucl. Instr. Meth. B*, **21**(1987), 120.
 [14] H. Dohmoto et al., *Proc. 11th Symp. on Ion Sources and Ion Assisted Technology*, IEEJ, Tokyo, (1987), 451.
 [13] H. Usui et al., *J. Vac. Sci. Technol. A*, **4**(1986), 52.