

GaAs 晶体生长缺陷的正电子湮没研究

熊 兴 民

(中国科学院高能物理研究所)

摘 要

本文介绍用正电子湮没寿命和多普勒加宽技术研究 750—950°C 掺 Te 液相外延生长的和 1238°C 熔体生长的 GaAs 晶体生长缺陷。在 800—1238°C 生长的晶体中都观测到 312 ± 11 ps 的寿命组分 τ_2 ，其强度 I_2 ，多普勒加宽 S 参数和按捕获模型计算的平均寿命 $\bar{\tau}$ 都随晶体生长温度增高而增大。在掺 Te 外延晶体中，312 ps 寿命的正电子陷阱浓度随晶体生长温度增高而线性地增大，在熔体生长晶体中，该陷阱浓度低得多，远偏离以上线性关系。312 ps 寿命归因于正电子在 Ga 空位湮没寿命，结果显示掺 Te 在 GaAs 晶体中诱导 Ga 空位。

一、引 言

正电子湮没技术被广泛地应用到金属、半导体和离子晶体中点阵缺陷的研究。众所周知，晶体生长缺陷依赖于生长方法和生长条件。与元素半导体比较，化合物半导体晶体生长缺陷和正电子湮没特征是较为复杂的。在过去几年，对“纯”的和掺杂的 GaAs 晶体的寿命测量直接或间接地表明在寿命谱中存在两个寿命组分^[1-4]。至今生长方法和生长温度对晶体生长缺陷影响的正电子湮没研究未见报道。GaAs 掺 Te 引起的晶体点阵膨胀与晶体的自由电子浓度呈线性关系^[5]，但引起该效应的缺陷未被鉴别。

本工作通过测量正电子寿命和多普勒加宽线形参数，对用液相外延 (LPE) 方法在不同温度生长掺 Te 的 GaAs 晶体进行了研究，并与熔体生长晶体的测量结果作了比较，表明在 LPE GaAs 中晶体生长缺陷与生长温度和掺 Te 密切相关。

二、实 验

实验所用样品为五种不同温度生长掺 Te 的 LPE GaAs 晶体和掺 Cr 的与不掺杂的两种熔体生长晶体 (见表 1)。外延层晶体长在 GaAs 基片上，有足够的厚度。所有晶体样品被切成大约 $10 \times 10 \times 0.7$ mm 的晶片，机械抛光后外延层厚度在 200 μm 以上，经化学蚀刻后在室温下测量。

强度约为 $10 \mu\text{Ci}$ 的无载体 ^{22}Na 封存在两片 1 μm 厚的镍箔之间作为正电子源。正电

表 1 GaAs 单晶生长明表

样品编号	1	2	3	4	5	6	7
生长温度(°C)	750	800	850	900	950	1238	
生长方法	LPE					熔体生长	
掺杂剂	Te					—	Cr
载流子(n) 浓度 (cm^{-3})	$1-2 \times 10^{17}$					4.3×10^{17}	—

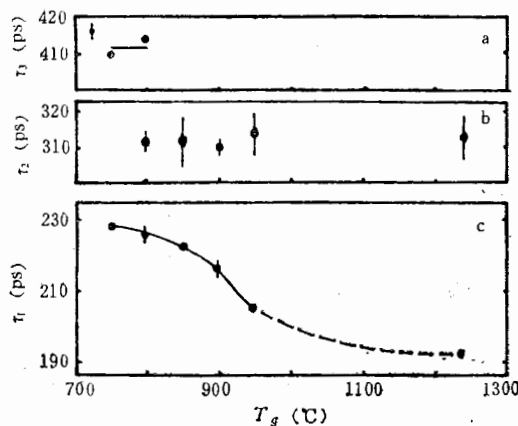
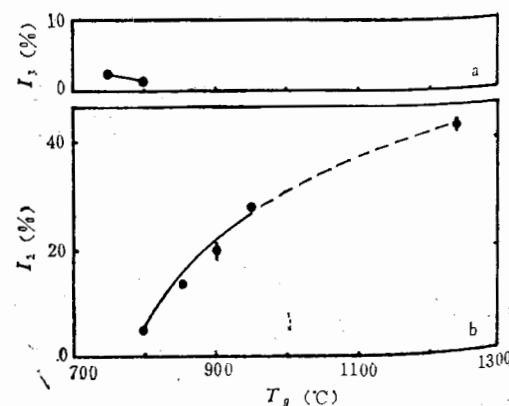
子源夹在两片样品中测量,每个谱的积累计数达 1×10^6 以上。所用正电子寿命谱仪具有 260 ps 的时间分辨。寿命谱是用多指数函数拟合程序^[6]作三组分拟合。观测到寿命值大于 530 ps, 强度为 0.5% 的长寿命组分是源和样品界面正电子湮没的贡献。通过适当调节寿命谱尾部数据点使得在输入的计算谱数据中这个源贡献变得更小些, 达到实验误差范围以内。除了源成分, 只有个别样品谱存在第三寿命组分。

测量 511 keV 湮没能峰的多普勒加宽, 使用 SCORPIO-3000 的 Ge(Li) 谱仪, 对 ^{85}Sr 514 keV 射线的能量分辨为 1.45 keV。在室温下测量, 每个谱累积计数约为 10^6 。

三、结果与讨论

(1)

实验结果示于图 1、图 2 和图 3 中。其中晶体生长温度 T_g 在 1238°C 处的数据点是由不掺杂的熔体生长晶体取得的值。根据捕获模型^[7], 最短寿命 τ_1 是一个较复杂的量, 它描述正电子在晶体完美部分中的湮没, 但受到晶体缺陷浓度和捕获截面等因素的影响。 τ_2 和 τ_3 与缺陷浓度无关, 是各捕获中心的正电子所特有的。生长温度由 800°C 到 1238°C, τ_2 是 312 ± 11 ps 的常数值(图 1 b), 强度 I_2 由 5.0% 增加到 43.2% (图 2 b)。表明在这个温度范围内无论 LPE 法或熔体生长法生长的晶体都有同一种正电子陷阱, 该陷阱浓度随生长温度增高而增大。温度降至 800°C 时, 开始出现一个强度 (I_3) 只有 1.5%, 寿命为

图 1 寿命 τ_i 与生长温度 T_g 的关系图 2 强度 I_i 与生长温度 T_g 的关系

41:
的:
温:
31:
子:
度:
而:
长:
曲:
测:
类:
度:

逸

n_1 ,
 λ_{d_1}
电:
的:

τ_j :
获:

用
图

412±9 ps 的常数值 τ_3 组分(图 1 a)。温度降至 750°C, 强度 I_3 略有增加(图 2 a), 312ps 的寿命组分消失。表明生长温度降至 800°C 开始出现一个新的尺寸更大的正电子陷阱, 温度降至 750°C 新的陷阱浓度略为增加, 312 ps 寿命的正电子陷阱消失。

多普勒加宽 S 参数是正电子与价电子湮没几率的一种量度。由图 3 知, 温度高于 800°C 时 S 参数随生长温度增高而增大; 温度低于 800°C 时 S 参数随生长温度下降而增大; 在 800°C 附近 S - T_g 曲线有一个鞍点。这些结果支持了寿命测量(图 1 和 2)在此温度附近出现陷阱类型转变的结果, 各陷阱浓度随生长温度变化的关系与寿命测量结果也是一致的。

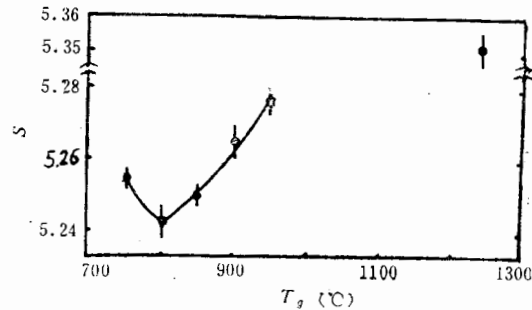


图 3 S 参数与生长温度 T_g 的关系

(2)

根据捕获模型, 若所研究的样品有 m 种正电子陷阱, 假定正电子被捕获后不发生逃逸, 则有下列方程组

$$\begin{cases} \frac{dn_f}{dt} = -\lambda_f n_f - n_f \sum_m K_{d_j} \\ \frac{dn_{d_j}}{dt} = -\lambda_{d_j} n_{d_j} + K_{d_j} n_f \\ \dots\dots\dots \\ \frac{dn_{d_m}}{dt} = -\lambda_{d_m} n_{d_m} + K_{d_m} n_f \end{cases} \quad (1)$$

$n_f, n_{d_1}, \dots, n_{d_m}$ 分别为某时刻 t 处于自由态, 第一, \dots , 第 m 种捕获态的正电子数; $\lambda_f, \lambda_{d_1}, \dots, \lambda_{d_m}$ 分别为处于这些态的正电子湮没率; $K_{d_1}, K_{d_2}, \dots, K_{d_m}$ 分别为相应各正电子陷阱的捕获率。取边界条件 $t=0, n_f=1, n_{d_1}=0, \dots, n_{d_m}=0$, 由方程组 (1) 的解得如下关系式:

$$\begin{cases} \tau_b = \left(\sum_{m+1} I_i \tau_i^{-1} \right)^{-1} & (i = 1, 2, \dots, m+1) \\ \tau_{d_j} = \tau_{j+1} & (j = 1, 2, \dots, m) \\ K_{d_j} = I_{j+1} (\tau_j^{-1} - \tau_{j+1}^{-1}) \end{cases} \quad (2)$$

τ_i 和 I_i 是观测的各寿命组分的寿命和强度, τ_b 和 τ_{d_j} 分别为正电子在晶体完美区和各捕获态湮没的寿命。平均寿命为

$$\bar{\tau} = \sum_{i=1}^{m+1} \tau_i I_i \quad (3)$$

用实验测量的 τ_i 和 I_i 值由 (2) 和 (3) 式计算得的 $\tau_b, \bar{\tau}$ 和 K_{d_j} 对生长温度 T_g 作图示于图 4 和图 5 中。 $\bar{\tau}$ 和 S 参数一样是正电子与价电子湮没几率的一种量度。图 4 b 的 $\bar{\tau}$ - T_g

具有直大调节差范

^{85}Sr

点是
量, 它
影响。
8°C,
这个
度随
命为

a
b
1300

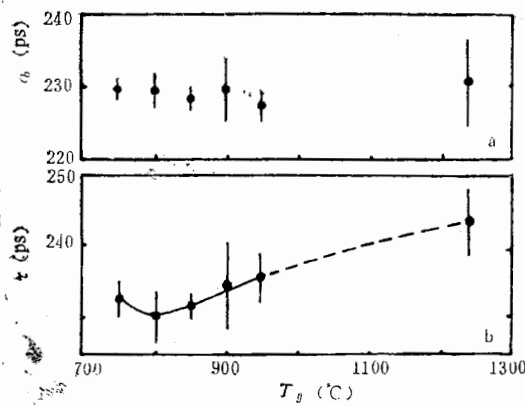
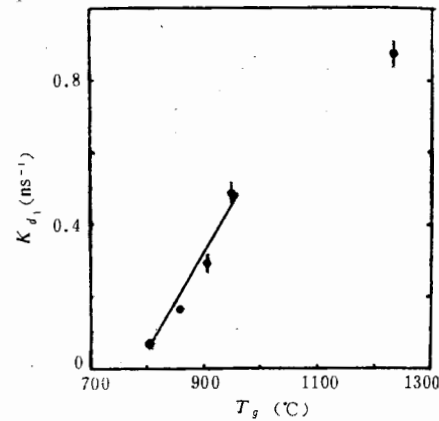
图4 基块寿命 τ_b 和平均寿命 $\bar{\tau}$ 与生长温度 T_g 的关系图5 K_{d_1} 与生长温度 T_g 的关系

表2 GaAs 晶体掺杂得到单一寿命组分

掺杂剂	掺杂剂浓度 (cm^{-3})	$\tau(\text{ps})$	作者
Cr	4.0×10^{16}	233 ± 1	本工作
Cr	$\sim 10^{18}$	234 ± 1	Dannefaer ^[3]
Cd	1×10^{18}	233 ± 1	Dannefaer ^[3]
Mn	1.6×10^{18}	232	Takai ^[2]

曲线与图3的 $S-T_g$ 曲线比较,除了正电子与价电子湮没引起 S 参数的变化较引起 $\bar{\tau}$ 的变化更灵敏外,两条曲线的形状是基本相同的,在 800°C 附近曲线 $\bar{\tau}-T_g$ 也有一个鞍点. 它进一步支持在此温度附近正电子陷阱类型发生转变的结论. 在图4a中,在各样品晶体完美部分湮没的基块寿命 $\tau_b = 229 \pm 2 \text{ ps}$ 的常数值,与表2本工作的GaAs掺Cr以及文献[3]和[2]中掺Cr, Cd和Mn分别都得到单一的寿命组分的寿命值非常接近. 它揭示了这样的事实: 尽管不同方法和不同温度生长的晶体缺陷类型和浓度不同,但晶体的完美部分是完全相同的. 以上结果表明按捕获模型计算结果与实验结果吻合,所使用的模型能很好地描述所研究样品的正电子湮没特征.

在第一种陷阱捕获率 K_{d_1} 与生长温度 T_g 的关系(图5)中,在 $800-950^\circ\text{C}$ 外延生长温度范围内显示出很好的线性关系. K_{d_1} 与缺陷浓度 C_{d_1} 有关系为

$$K_{d_1} = \mu_1 C_{d_1} \quad (4)$$

μ_1 为比捕获率(单位缺陷浓度的捕获率). 对于同种材料某种给定的缺陷它是温度的函数;对于恒温测量的 312 ps 寿命的正电子陷阱,它是常数. 因此 K_{d_1} 对生长温度的线性关系也反映了 C_{d_1} 对生长温度的线性关系.

(3)

GaAs是具有闪锌矿结构的III-V化合物半导体,它的八个共价电子的电荷密度分布显示出部分共价和部分离子键的特征,因此该化合物具有部分离子性.

平均

 ρ 是
散常按 G_1
取 r 驻留
求得

图6

 C_{d_1} 是
800-
体生
ppm,
长缺荷负
Dan
相符
未输
的证
被证条件
子表
时,
离子
占位
体为

由于晶体生长条件下缺陷浓度较低,认为晶体中正电子的平均自由程比缺陷之间的平均距离小得多,即捕获是扩散限制的,因此有^[8]

$$K_{d_1} = 4\pi r_d D \rho C_{d_1} \quad (5)$$

ρ 是 GaAs 晶体单胞体积的倒数, r_d 是正电子陷阱的有效捕获半径. 正电子在晶体中扩散常数为^[8]

$$D = (a/\sqrt{2})^2 (Z\tau)^{-1} \quad (6)$$

按 GaAs 具有一定离子性,阳离子配位数 $Z = 12$,晶胞参数 $a = 5.65 \text{ \AA}$, $\rho = 2.22 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$,

取 $r_d = \frac{1}{2} a$, 并取由 [8] 得到正电子在单胞中

驻留时间 $\tau = 2.6 \times 10^{-14} \text{ sec}$, 分别由 (6) 和 (5) 式求得缺陷浓度 C_{d_1} , 并对生长温度 T_g 作图得图 6.

在外延晶体中,由以上方法求得的缺陷浓度 C_{d_1} 与晶体生长温度 T_g 也是线性关系(图 6). 在 800—1238°C 温度范围生长的掺 Te 外延晶体和熔体生长晶体中, 312 ps 寿命的陷阱浓度为 1—22 ppm. 这个浓度范围基本上反映了 GaAs 晶体生长缺陷浓度的情况.

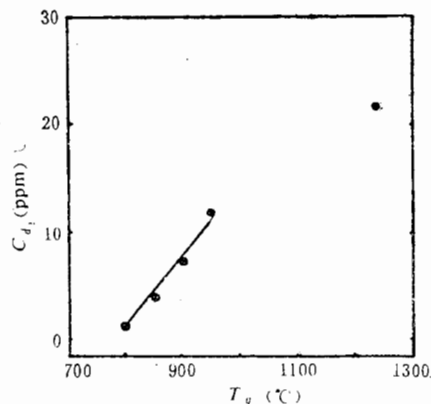


图 6 陷阱浓度 C_{d_1} 与生长温度的关系

(4)

由于 GaAs 具有一定离子特征, Ga 空位荷负电, As 空位荷正电. 正电子有选择地被荷负电或中性缺陷捕获, 因此 Ga 空位能成为正电子陷阱. 我们得到的 312 ps 寿命与 Dannefaer^[3] 和 Kerr 等人^[4]对‘纯’的和 Si 掺杂的 GaAs 测量得到都是 ~300 ps 的寿命组分相符, 他们解释为正电子在某种单空位或类空位缺陷中湮没. Cheng 等人^[1]对电子辐照和未辐照的 GaAs 退火行为的研究, 显示出正电子在 Ga 空位湮没, 没有找到在 As 空位湮没的证据, 但他们只给出平均寿命没有给出缺陷捕获态寿命. 因此所观测到的 312 ps 寿命被认为是正电子在 Ga 空位湮没寿命.

熔体生长的晶体有相当高浓度的 Ga 空位, 我们的和其他实验都表明了这点. 富 Ga 条件下生长的外延晶体, Ga 空位浓度很低, 为什么也观测到 312 ps Ga 空位捕获的正电子寿命? 我们认为这是和掺 Te 有关. 在像 KCl 这样的离子晶体中掺入二价杂质阳离子时, 为补偿所增加的正电荷, 在晶体中诱导出相当数量的阳离子空位, 同时大大地抑制阴离子空位的产生, 阳离子空位浓度随温度增高而迅速增大^[9]. 在 Te 掺杂的 GaAs 中, Te 占据 As 亚点阵位置, 成为荷正电的 TeAs^+ , 因此在晶体高温生长条件下可能使 GaAs 晶体发生上述性质的变化.

我们的外延晶体掺 Te 浓度约为 7 ppm, 在高温晶体生长条件下, 产生相当高浓度的 Ga 空位, 冷却时它们中的相当大的一部分与 Ga 间隙复合而消失, 一部分形成 Ga 空位-杂质复合物. 但由于 Ga 空位在 200°C 附近已是不活动的^[10], 所以在冷却时有一部分 Ga 空

位被“冻结”下来。生长温度越高产生的 Ga 空位越多，被“冻结”下来的 Ga 空位也越多。由图 5 和 6 的 $K_{a_1}-T_g$ 和 $C_{a_1}-T_g$ 关系看，在掺 Te 外延晶体中，在 800—950°C， K_{a_1} 由 0.06 ns⁻¹ 到 0.48 ns⁻¹ 线性地随生长温度增大。正电子陷阱浓度 C_{a_1} 与掺杂的 Te 浓度在同一数量级的范围内由 1 ppm 到 12 ppm 随生长温度增加而线性地增大，很好地反映了上述的变化。1238°C 熔体生长的晶体， K_{a_1} 和 C_{a_1} 值分别为 0.87 ns⁻¹ 和 22 ppm，远低于按以上线性关系求得的 1.3 ns⁻¹ 和 31 ppm 的值。因此使富 Ga 条件下生长的外延晶体有足够多的 Ga 空位被探测到，并且按掺 Te 晶体中空位浓度与生长温度线性关系计算，其浓度比在不掺 Te 的晶体中的浓度还大得多，可认为是归因于掺 Te 在 GaAs 晶体中诱导 Ga 空位的结果。

掺 Te 诱导 Ga 空位的同时出现 Ga 间隙，它们的量随掺 Te 量(自由电子浓度)增加而增加，Ga 间隙认为能使点阵膨胀，这样导致晶体点阵膨胀随自由电子浓度增加而增大。所以掺 Te 诱导 Ga 空位对于解释 GaAs 掺 Te 引起点阵膨胀认为是满意的。

四、结 论

1. 用 LPE 法在 750—950°C 温度范围掺 Te 生长和熔体生长法在 1238°C 生长的 GaAs 晶体中都观测到 312 ± 11 ps 的 τ_2 寿命组分。它的强度 I_2 、 S 参数和平均寿命 $\bar{\tau}$ 都随生长温度增高而增大。表明在这些晶体中存在同一种正电子陷阱，该陷阱浓度随生长温度增高而增大。

2. 用不同方法在不同温度生长的晶体所得到的基块寿命都是 229 ± 2 ps 的常数值，它很接近于 Cr 掺杂熔体生长晶体中所得到 233 ± 1 ps 的单寿命组分值。

3. 312 ps 寿命的正电子陷阱被认为是 Ga 空位。在 800—950°C 温度范围内生长的掺 Te 外延晶体中，该陷阱捕获率 K_{a_1} (亦为陷阱浓度 C_{a_1}) 随生长温度线性地增大。1238°C 熔体生长的晶体所得到的 K_{a_1} 和 C_{a_1} 值比按以上线性关系求得的值小得多。在富 Ga 条件生长的掺 Te 外延晶体不但有足够高的 Ga 空位被探测到，并且其浓度比不掺 Te 的熔体生长晶体的浓度还高得多，是归因于掺 Te 在 GaAs 晶体中诱导 Ga 空位。

对半导体所涂相征同志为本工作提供样品并参加部分测量，半导体所梁经武同志的有益讨论和本所张天保同志在工作中给予协助，表示感谢。

参 考 文 献

- [1] L. J. Cheng, J. P. Karins, J. W. Corbett and L. C. Kimerling, *J. Appl. Phys.*, 50(4) (1979), 2962.
- [2] O. Takai, *Phys. Lett.*, 76A (1980), 157.
- [3] S. Dannefaer, *J. Phys.*, 15(1982), 599.
- [4] D. P. Kerr, S. Kupka and B. G. Hogg, *Phys. Lett.*, 88A (1982), 429.
- [5] P. S. Dobson, P. F. Fewster, D. T. J. Hurler, P. W. Hutchinson, J. P. Mullin, B. W. Straughan and A. F. W. Willoughby, *Inst. Sympo. on GaAs and Related Compounds (1978); Inst. Phys. Conf. Ser.*, No. 45, (1979), 163.
- [6] 熊兴民, 核技术, 5(1983), 11.
- [7] D. C. Connors, R. N. West, *Phys. Lett.*, A30 (1969), 24; B. Bergersen, M. J. Stott, *Sol. Stat. Comm.*, 7(1969), 1203.
- [8] W. Brands, *Phys. Rev.*, B 3(1971), 3432.

[9

[10

Te
nil
ter
tu
lin
do

- [9] R. G. Fuller, *Point Defects in Solids*, Vol. 1, ed. by J. H. Grawford Jr., L. M. Slifkin (Plenum Press, New York, London, 1972), Chap. 2.
- [10] D. V. Lang, R. A. Logan and L. C. Kimerling, *Phys. Lett.*, B15(1977), 4874.

A STUDY OF DEFECTS IN GaAs BY POSITRON ANNIHILATION

XIONG XING-MIN

(*Institute of High Energy Physics, Academia Sinica, Beijing*)

ABSTRACT

The defects in GaAs grown with the melt growth method at 1238°C and with the Te-doped LPE method in the temperature range 750—950°C are studied by positron annihilation. The lifetime component τ_2 exhibits a constant value of 312 ± 11 ps in the temperature range 800—1238°C. The intensity I_2 increases with the growth temperature. In the Te-doped LPE crystals, the concentration of the positron trap increases linearly with temperature. The trap is considered as Ga vacancy. The results show that doped Te in GaAs induces Ga vacancy.

由在上按足浓 Ga

而大。

的
都
生长

常数

长的
38°C
条的熔

志的

1979),

ughan
. *Phys*

J. Stat.