

砷化镓材料中 EPR“ As_{Ga} ”的退火行为

汪光裕 邹元爔

(中国科学院上海冶金研究所)

S. Benakki E. Christoffel A. Goltzene B. Meyer and C. Schwab
(Centre de Recherches Nucléaires Université Louis Pasteur)

1989年3月1日收到

本文比较了中子辐照、压缩变形和原生 LEC 砷化镓等三种不同来源样品的 EPR“ As_{Ga} ”的 Hamiltonian 参数，并系统地研究了 EPR“ As_{Ga} ”的浓度和低温光猝灭行为随退火温度的变化，从而进一步验证了 EPR“ As_{Ga} ”的本性，即除孤立 As_{Ga} 反位原子外，还可能包括 As_{Ga} 的一些空位络合物。这些不同本性的 EPR“ As_{Ga} ”缺陷及其它有关的缺陷在样品热处理过程中可能相互转化。按照物理化学中 Le Chatlier 原理，缺陷的原始浓度和晶体内部应变能似应是引起这些转化反应的重要因素。

主题词 砷化镓, 电子顺磁共振, 点缺陷, 深能级

一、前 言

电子顺磁共振(EPR)技术常被认为是判别晶体中点缺陷微观构型的最重要实验手段之一。在 GaAs 材料中，由于基体原子具有较大核磁矩，EPR 谱线较难识别。然而， As_{Ga} 反位缺陷的 EPR 讯号直接关系到重要深能级 EL 2 缺陷的本性鉴别，因而它的各种行为引起了国际学术界的高度重视。我们^[1,2]在理论计算和一些实验结果的基础上，已认为 GaAs 材料中 EPR “ As_{Ga} ”可能表征 As_{Ga} 孤立反位原子及其有关的空位络合物。后来^[3,4]又进一步提出 As_{Ga} 反位原子最邻近格点上的 V_{As} 空位的存在是 EPR “ As_{Ga} ”呈现低温光猝灭行为的重要条件。为了更深入地与 Wager 和 Van Vechten 开展关于 EL 2 缺陷构型方面的讨论^[5,6]，本文比较系统地报道了中子辐照、压缩变形和原生 LEC 砷化镓中 EPR “ As_{Ga} ”四线谱 Q 的 Hamiltonian 参数及其浓度和光猝灭行为随样品退火温度的变化，并从物理化学角度作了讨论。至于 EPR “ As_{Ga} ”在低温光猝灭过程中的细微结构变化，已在前文^[3]中作了讨论，本文不再赘述。

二、实 验

1. 样品

中子辐照样品：未掺 LEC 砷化镓晶体在室温下进行中子辐照，其辐照剂量为 $1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ，所产生的 EPR “ As_{Ga} ”浓度约为 10^{17} cm^{-3} 。

压缩变形样品：未掺 LEC 砷化镓晶体在 400°C 和惰性气体流条件下压缩变形，其

压缩变形度为 10%，所产生的 EPR “As_{Ga}” 浓度约为 $1.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 。

原生 LEC 样品：实验所用的未掺砷化镓晶体是用常规 LEC 方法生长的，其原始 EPR “As_{Ga}” 浓度为 $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 。

在退火实验中，样品尺寸均为 $3 \times 3 \times 10 \text{ mm}^3$ ，在 Ar 气流中加热，每步保温时间为 10 分钟。最高退火温度为 800°C (压缩变形样品) 和 850°C (中子辐照样品和原生 LEC 样品)。

2. 测量条件

电子顺磁共振测量仪器为 9 GHz ARPEGGID 系统，测量温度为 4.2 K。在光照实验中，光源为 250 瓦石英卤素灯，经光栅滤波，入射光波长为 1 μm，光强为 $100 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 。测

表 1 三种不同来源样品的 EPR “As_{Ga}” 四线谱的比较

样 品	<i>g</i>	<i>hf</i> 常数 (cm^{-1})	ΔH (高斯)	光猝灭性	浓度 (cm^{-3})
中子辐照 ^[1]	2.041 ± 0.002	$(0.890 \pm 0.002) \times 10^{-1}$	509 ± 23	无	10^{17}
压缩变形 ^[2]	2.042 ± 0.004	$(0.920 \pm 0.007) \times 10^{-1}$	420 ± 25	有	1.6×10^{16}
原生 LEC ^[3]	2.049 ± 0.007	$(0.903 \pm 0.003) \times 10^{-1}$	480 ± 30	有	3×10^{15}

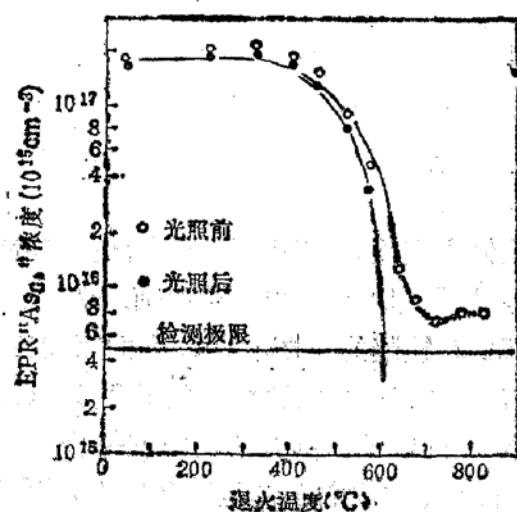


图 1 中子辐照样品的 EPR “As_{Ga}” 随退火温度的变化

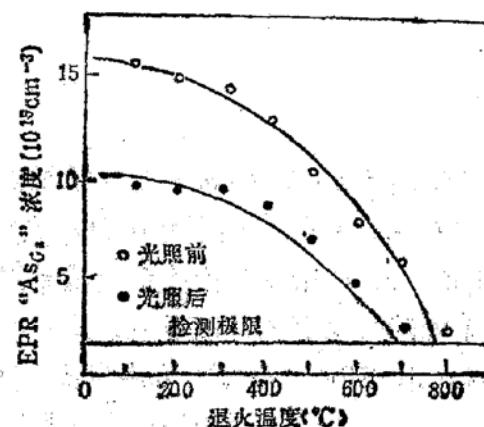


图 2 压缩变形样品的 EPR “As_{Ga}” 随退火温度的变化

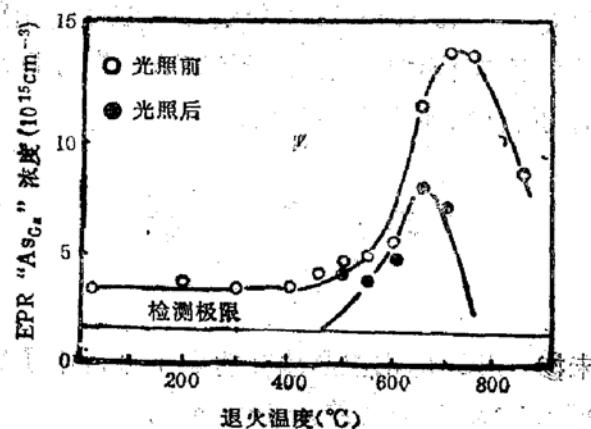


图 3 原生 LEC 样品的 EPR “As_{Ga}” 随退火温度的变化

量时,先记录光照射前样品的 EPR “As_{Ga}” 讯号,然后原位光照 15 分钟左右,使 EPR “As_{Ga}” 光猝灭,再记录光照射后的讯号。

3. 实验结果

中子辐照、压缩变形和原生 LEC 三种砷化镓样品的 EPR “As_{Ga}” 四线谱 Hamiltonian 参数列于表 1。可见它们的 Lande 因子 g 相近,但中子辐照样品的 hf 常数 A 最小,线宽 ΔH 最大,并且不具有低温光猝灭性;另外二种样品的 hf 常数较大,线宽 ΔH 较小,具有低温光猝灭性。

中子辐照、压缩变形和原生 LEC 三种砷化镓样品的 EPR “As_{Ga}” 四线谱的浓度和低温光猝灭性随样品退火温度的变化分别见图 1—3,可见,中子辐照样品的 EPR “As_{Ga}” 浓度在 400°C 以上便开始急剧下降,并几乎同时出现光猝灭性。压缩变形和原生 LEC 样品的 EPR “As_{Ga}” 在退火过程中都具有光猝灭性,但前者的浓度单调下降而后的浓度在 400°C 开始增加而出现峰值。

三、实验结果的解释和讨论

由表 1 所示,三种不同来源砷化镓样品虽可呈现出相似的 EPR “As_{Ga}” 四线谱,但刚中子辐射样品的 hf 常数较小,而线宽 ΔH 较大。Wattenbach 等^[2]最近也有类似报道。我们曾通过量子化学计算^[2]预示过它可能表征为孤立的 As_{Ga} 反位原子,并指出随退火温度增加中子辐照样品 EPR “As_{Ga}” 四线谱的 hf 常数逐渐增大而线宽 ΔH 逐渐减小的实验现象正反映了样品中 V_{Ga} 和 V_{As} 空位在点缺陷间静电库仑力和晶体内弹性应力作用下依次与 As_{Ga} 反位原子缔合。其可能反应为



本文不再赘述。然而,上述中子辐照样品的 EPR “As_{Ga}” 缺陷在退火过程中转变成可光猝灭性的最新实验结果,又一次证实了随退火温度增加, V_{As} 可移动到 As_{Ga} 反位原子的最邻近格点处^[3]。

至于图 1 中中子辐照样品的 EPR “As_{Ga}” 浓度在 400°C 以上便出现急剧下降的实验现象,从物理化学的 Le Chatlier 原理和作者之一^[10]提出的下列反应平衡



角度来看,可很方便地加以解释:中子辐照样品中较高的原始缺陷浓度导致了后来生成的浓度相对过剩的 As_{Ga}V_{As}V_{Ga} 三元络合物向 (V_{Ga})₂ 的转化。

在压缩变形样品中,我们^[1]曾推测 EPR “As_{Ga}” 可主要分成 As_{Ga}V_{As}V_{Ga} 络合物和孤立 As_{Ga} 二部分。其原因是, GaAs 晶胞中包含着一个 Ga 原子和一个 As 原子,压缩塑性变形过程中,与 Si 情况类比^[11], V_{As}V_{Ga} 双空位和位错将迅速产生。同时,位错的滑移可使 As_i 转变成 As_{Ga}^[12]。按作者之一提出的 EL 2 (As_{Ga}V_{As}V_{Ga}) 应变模型生成机理^[10],在位错附近 As_{Ga} 与 V_{Ga}V_{As} 容易生成 As_{Ga}V_{As}V_{Ga} 三元络合物。此外,由于 (V_{Ga})₂ 结合能较大^[13],可由 V_{Ga}V_{As} 与 As_i 反应生成,继后又生成 As_{Ga}V_{As}V_{Ga}^[13]。具体反应如下:



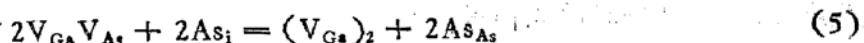


图 2 中压缩变形样品的 EPR “ As_{Ga} ” 在退火过程中一直保持着光猝灭性质, 进一步证实了一部分 EPR “ As_{Ga} ” 中的 As_{Ga} 反位原子最邻格点上早已存在着 V_{As} 空位。至于图 2 中压缩变形样品的 EPR “ As_{Ga} ” 浓度在 400°C 以上单调下降, 同样可用 As_{Ga} 向 $\text{As}_{\text{Ga}} \text{V}_{\text{As}} \text{V}_{\text{Ga}}$ 转化以及其后的 $\text{As}_{\text{Ga}} \text{V}_{\text{As}} \text{V}_{\text{Ga}}$ 解离来解释。

作者之一^[10]曾指出, 在富 As 条件下 LEC 法生长的 GaAs 晶体刚凝固时体内点缺陷主要以 $(\text{V}_{\text{Ga}})_2$ 形态存在, 其浓度应取决于晶体化学计量比。在继续冷却过程中可能有如下反应发生:



按照应变模型生成机理, $\text{As}_{\text{Ga}} \text{V}_{\text{As}} \text{V}_{\text{Ga}}$ (EL 2) 的生成条件除晶体化学计量比外还应包括体内应变能的因素^[14]。通常晶体内位错附近聚集着较大应变能, 因此三元络合物 $\text{As}_{\text{Ga}} \text{V}_{\text{As}} \text{V}_{\text{Ga}}$ 容易在位错附近生成, 即两个 Ga 空位只需通过中间的 As 原子位移一个晶格间距便可生成 $\text{As}_{\text{Ga}} \text{V}_{\text{As}} \text{V}_{\text{Ga}}$, 从而使应变能得以释放。据此, 可解释 EL 2 浓度在晶体中与位错呈平行分布关系^[15]以及在有位错晶体中较无位错晶体中浓度高^[16]的实验事实。本文中原生 LEC 样品的 EPR “ As_{Ga} ” 的光猝灭性说明了晶体生长后冷却过程中 $(\text{V}_{\text{Ga}})_2$ 在应变能的作用下主要按反应(7)进行。然而, 图 3 中 EPR “ As_{Ga} ” 随样品退火温度增加, 400°C 以上其浓度增加主要来自无光猝灭行为的孤立 As_{Ga} 浓度的增加。这反映了原生晶体体内应变能较小的区域所残留的 $(\text{V}_{\text{Ga}})_2$ 开始按反应(8)先转变成孤立 As_{Ga} 和双空位 $\text{V}_{\text{Ga}} \text{V}_{\text{As}}$ 。随退火温度继续增加, As_{Ga} 与 $\text{V}_{\text{Ga}} \text{V}_{\text{As}}$ 又聚合成 $\text{As}_{\text{Ga}} \text{V}_{\text{As}} \text{V}_{\text{Ga}}$ (即 V_{As} 移到 As_{Ga} 的最邻格点), 因此无光猝灭性的 EPR “ As_{Ga} ” 浓度减小而有光猝灭性的 EPR “ As_{Ga} ” 浓度增加。但达更高退火温度时, 与上述中子辐照和压缩变形样品一样, EPR “ As_{Ga} ” 浓度下降, 即出现了 $\text{As}_{\text{Ga}} \text{V}_{\text{As}} \text{V}_{\text{Ga}}$ 向 $(\text{V}_{\text{Ga}})_2$ 的转化。

上述三种不同来源样品的 EPR “ As_{Ga} ” 浓度和光猝灭性均在 400°C 以上开始显著变化, 这与空位 (V_{Ga} 、 V_{As} 或 $\text{V}_{\text{Ga}} \text{V}_{\text{As}}$ 等) 在晶体中开始移动所需的温度条件是一致的。

四、结 论

1. 通过三种不同来源 GaAs 样品的 EPR “ As_{Ga} ” 谱 Hamiltonian 参数和光猝灭行为的比较, 可进一步证实 GaAs 晶体中不仅存在着孤立 As_{Ga} 反位原子, 而且还存在着其它种类的 As_{Ga} 有关络合物缺陷, 其中包括 As_{Ga} 的一些空位络合物。

2. 本文报道的三种不同来源 GaAs 样品的 EPR “ As_{Ga} ” 浓度和光猝灭性随样品退火温度的变化, 反映了 EPR “ As_{Ga} ” 所表征的 As_{Ga} 和一些空位络合物, 以及其它有关缺陷间的相互转化, 而缺陷的原始浓度和晶体内应变能应该是促使这些转化的重要因素。

3. 本文报道的不同来源 GaAs 样品在较高退火温度时不同程度上都存在着非光猝灭性的 EPR “ As_{Ga} ” 构型向光猝灭性的 EPR “ As_{Ga} ” 构型的转化, 说明了 V_{As} 在较高温度

时受到应变能的驱动可移动到 As_{Ga} 反位原子的最邻格点处, 从而为我们提出的 EL2 构型 As_{Ga}V_{As}V_{Ga} (Wager 和 Van Vechten 则认为是 As_{Ga}V_{Ga}V_{As}^[17]) 提供了更多的实验依据。

参 考 文 献

- [1] Wang Guangyu, Zou Yuanxi, S. Benakki, A. Goltzene, and C. Schwab, *J. Appl. Phys.*, **63**, 2595 (1988).
- [2] 汪光裕, 冯平义, 邹元爔, 曾繁安, *电子学报*, **17**, 68 (1989).
- [3] 邹元爔, 汪光裕, *物理学报*, **37**, 1197 (1988).
- [4] Wang Guangyu, Zou Yuanxi, S. Benakki, A. Goltzene, B. Meyer and C. Schwab, *Proc. of 5th Int. Conf. on Semi-insulating III-V Materials* (Sweden) p. 387 (1988).
- [5] Zou Yuanxi, Wang Guangyu, S. Benakki, A. Goltzene and C. Schwab, *Phys. Rev. B*, **38**, 10953 (1988).
- [6] J. F. Wager and J. A. Van Vechten, *Phys. Rev. B*, **38**, 10956 (1988).
- [7] A. Goltzene, B. Meyer, C. Schwab, S. G. Greenbaum, F. J. Wager and T. A. Kennedy, *J. Appl. Phys.*, **56**, 3394 (1984).
- [8] M. Wattenbach, J. Krüger, C. Kisielowski-Kemmerich and H. Alexander, *15th Int. Conf. on Defects in Semiconductors* (Hungary), (1988).
- [9] G. Baraff and M. Schlüter, *Phys. Letters*, **55**, 2340 (1985).
- [10] Zou Yuanxi, *Materials Letters*, **5**, 203 (1987).
- [11] F. Seitz, *Adv. Phys.*, **1**, 43 (1950).
- [12] T. Figielksi, T. Wasinski and A. Morawski, *Journal Physique*, **44**, 353 (1983).
- [13] R. H. Logan and D. T. J. Hurle, *J. Phys. Chem. Solids*, **32**, 1793 (1971).
- [14] 邹元爔, 汪光裕, 莫培根, *物理学进展*, **8**, 432 (1988).
- [15] G. M. Martin, G. Jacob, A. Goltzene, C. Schwab and G. Poiblaud, *Proc. of 11th Int. Conf. on Defects and Radiation Effects in Semiconductors* (Japan), 281 (1981).
- [16] S. Martin, M. Duseux, and M. Erman, *1985 Gallium Arsenide and Related Compounds* (Inst. Phys. Conf. ser. No. 74), (1984), 53.
- [17] J. F. Wager and J. A. Van Vechten, *Phys. Rev. B*, **35**, 2330 (1987).

Annealing Behaviours of EPR "As_{Ga}" in GaAs

Wang Guangyu, Zou Yuanxi

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica)

S. Benakki, E. Christoffel, A. Goltzene, B. Meyer and C. Schwab

(Centre de Recherches Nucléaires-Université Louis Pasteur, Strasbourg, France)

Abstract

Comparisons of Hamiltonian parameters of the EPR "As_{Ga}" in three kinds of GaAs samples (neutron-irradiated, plastically deformed and as-grown LEC) have been made. The variations of concentration and photoquenching behaviour of the EPR "As_{Ga}" defects with annealing temperature have systematically been investigated. The experimental results reported in this paper further verify the nature of EPR "As_{Ga}" defects, namely, they may include some vacancy complexes of the As_{Ga} antisite besides the isolated one. These results indicate that the conversions between the EPR "As_{Ga}" defects and the other related point defects may take place during annealing for the above-mentioned samples. They may be interpreted by means of Le Chatelier Principle in physicochemistry, the original concentrations of these defects and the strain energy in crystals seeming to be the important factors for these conversion reactions.

Key words Gallium Arsenide, EPR (Electron Paramagnetic Resonance), point Defect, Deep Level