

正电子湮没谱学研究半导体材料微观结构的应用进展

曹兴忠 宋力刚 靳硕学 张仁刚 王宝义 魏龙

Advances in applications of positron annihilation spectroscopy to investigating semiconductor microstructures

Cao Xing-Zhong Song Li-Gang Jin Shuo-Xue Zhang Ren-Gang Wang Bao-Yi Wei Long

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 66, 027801 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.027801

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.027801>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I2>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

慢正电子束流技术在金属/合金微观缺陷研究中的应用

[Applications and progress of slow positron beam technique in the study of metal/alloy microdefects](#)

物理学报.2015, 64(24): 247804 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.247804>

用正电子湮没研究纳米碲化铋的缺陷及其对热导率的影响

[Positron annihilation studied defects and their influence on thermal conductivity of chemically synthesized Bi₂Te₃ nanocrystal](#)

物理学报.2015, 64(20): 207804 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.207804>

氘化对KH₂PO₄晶体微观缺陷影响的正电子湮没研究

[Influence of deuteration on the KH₂PO₄ crystal micro-defects characterization by using positron annihilation spectroscopy](#)

物理学报.2015, 64(9): 097802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.097802>

哈斯勒合金Ni-Fe-Mn-In的马氏体相变与磁特性研究

[Martensitic transformation and magnetic features in Ni-Fe-Mn-In Heusler alloy](#)

物理学报.2015, 64(6): 066402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.066402>

综 述

正电子湮没谱学研究半导体材料微观结构的应用进展*

曹兴忠^{1)†} 宋力刚¹⁾²⁾ 靳硕学¹⁾ 张仁刚²⁾ 王宝义¹⁾ 魏龙¹⁾

1)(中国科学院高能物理研究所, 北京 100049)

2)(武汉科技大学理学院, 武汉 430000)

(2016年8月30日收到; 2016年10月18日收到修改稿)

正电子湮没谱学技术在研究材料微观缺陷、微观结构方面有着独特的优势, 尤其是在针对阳离子空位等负电性空位型缺陷的研究中, 可以获取材料内部微观缺陷的种类与分布的关键信息. 正电子湮没寿命和多普勒展宽能谱是正电子湮没谱学的最基本的分析方法, 在半导体材料的空位形成、演化机理以及分布等研究方面能够发挥独特的作用; 此外, 慢正电子束流技术在半导体薄膜材料的表面和多层膜材料的界面的微观结构和缺陷的深度分布的研究中有广泛的应用. 通过正电子技术所得到的微观结构和缺陷、电子密度和动量分布等信息对研究半导体微观结构、优化半导体材料的工艺和性能等方面有着指导作用. 本文综述了正电子湮没谱学技术在半导体材料方面的应用研究进展, 主要围绕正电子研究平台在半导体材料微观缺陷研究中对材料的制备工艺、热处理、离子注入和辐照情况下, 各种缺陷的微观结构的表征及其演化行为的研究成果展开论述.

关键词: 正电子湮没谱学, 半导体材料, 电子(动量、密度)分布, 微观结构**PACS:** 78.70.Bj, 64.70.kg, 98.38.Am, 91.60.Ed**DOI:** 10.7498/aps.66.027801

1 引 言

自20世纪80年代以来, 正电子湮没谱学(positron annihilation spectroscopy, PAS)技术已广泛用于半导体材料微观结构的研究, 该技术利用正电子的缺陷俘获湮没特性反映局域特性(如湮没位置的电子密度、动量分布等信息)的特点^[1,2], 通过探测正电子在材料中与电子发生湮没所释放的 γ 光子携带的信息, 获取正电子湮没位置的微观结构信息. 正电子湮没谱学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^[3], 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.

由制备工艺、热处理、离子注入和辐照等导致半导体材料内产生的各种缺陷能够强烈地影响其物理和化学特性, 因此, 材料内缺陷的表征对研究半导体的性能、优化材料的制备工艺等具有指导意义. 从微观上对固体内的晶体、缺陷、电子等结构进行无损探测分析, 发挥了PAS的特色优势. 正电子在半导体中的湮没过程对晶体的结构类型、缺陷的分布信息、电子动量和密度等都是十分敏感的, 实验获取的正电子湮没谱, 结合理论计算^[4]或其他表征技术, 分析特定晶体结构和特定缺陷类型的正电子湮没信息, 能够为材料微结构的分析提供有力的证据. 半导体材料作为基础材料, 是现代电子产业、光伏产业等必不可少的重要材料, 研究半导体

* 国家自然科学基金(批准号: 0275076, 10575112, 60606011, 10835006, 11175191, 11475193, 11475197, 11575205, 11505192)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: caoxzh@ihep.ac.cn

材料在本征或杂质缺陷情况下的影响和变化, 对于深入研究半导体的制备工艺和参数, 开发电学、磁学、光学和催化等物理化学性能, 开发化合物半导体材料、探索新型半导体材料的应用方面都有着重要意义. 实验测量的正电子湮没信息可以反映半导体材料的结构、缺陷的类型和缺陷的浓度, 进而为我们确定半导体材料的组成和缺陷提供重要的参考信息.

本文结合国际上在该领域的最新研究方向, 主要基于正电子湮没谱学在半导体材料微观缺陷的应用研究进展展开论述, 特别是对半导体材料制备工艺、热处理、离子注入和辐照过程中缺陷的形成演变、电子结构的分布变化、微观结构的演化等微观机理和材料性能之间的相互作用等方面的研究展开深入论述.

2 正电子谱学技术简介

正电子谱学技术主要包含正电子湮没寿命测量、角关联测量、多普勒展宽测量三种常规技术以及近年来发展起来的符合多普勒展宽测量技术、寿命-动量关联谱技术、慢正电子束流技术^[5]. 实验室通常以放射性同位素为正电子源, 其中最为常用的是²²Na, 半衰期为2.6年, 衰变产生的正电子能量最大能达到545 keV, 同时伴随着1.28 MeV的 γ 光子的发射. 正电子入射到材料内会在极短的时间内损失大量能量到kT量级, 动量近似为0, 即热化过程. 正电子与电子相互作用时, 根据湮没发生的 γ 光子数目的不同分为单光子湮没、双光子湮没和三光子湮没, 双光子湮没的概率最大^[6]. 根据动量守恒、能量守恒定理, 静止情况下的正负电子对湮没时发出的两条 γ 射线能量相等, 大小为 mc^2 , 方向相反(伽玛光子的能量单位统一为MeV).

在正电子湮没寿命谱(PALS)测量^[7]中, 以²²Na衰变发射的1.28 MeV γ 光子的出现为起始时间, 再以正负电子对湮没产生的0.511 MeV γ 光子的出现为终止时间, 得到的时间间隔为正电子寿命. 根据正电子在材料中的寿命值的成分与大小、强度的变化, 可以得到材料中缺陷类型和相对浓度的变化信息.

正负电子湮没时, 热化的正电子动量可忽略不计, 而湮没电子的动量, 使得湮没光子的能量相当于0.511 MeV产生多普勒能移. 正电子被缺陷俘获

发生湮没, 缺陷位置的电子平均动能较低, 会使多普勒宽峰变窄. 正电子湮没多普勒展宽能谱(DBS)通常以参数法来定义电子湮没的贡献^[8,9], 展宽谱的低能区与全谱面积之比定义为 S 参数, 主要是正电子与价电子湮没, 高能区与全谱面积之比定义为 W 参数, 主要是正电子与核芯层电子湮没. 通过 S , W 参数变化情况可以得到材料内缺陷的形成与运动情况.

固体材料中的电子动能通常为几个eV, 因此正负电子湮没对的动量不为0, 两个光子的发射方向不在一条直线上, 而是有一定的角度偏移. 正电子湮没角关联谱(ACAR)通过测量正电子湮没释放出的伽玛光子的角度分布, 分析湮没电子的动量分布^[10,11], 在晶体材料电子动量分布的研究中, 用于测定湮没电子的费米面.

正电子湮没多普勒展宽能谱中, 高动量电子的湮没事件受噪声影响无法充分显示. 近年来发展起来的符合多普勒展宽测量技术(CDB)^[12,13], 通过双探测器分别探测两个 γ 光子, 以符合测量技术筛选湮没电子的有效事例, 选择 γ 光子的能量差作为分析多普勒展宽能谱的参数, 使得高动量湮没电子的有效事例率提高了 10^4 .

正电子湮没多参数符合测量的另一技术正电子寿命-动量关联技术(AMOC)通过对正电子湮没寿命和湮没辐射 γ 的多普勒展宽能谱同时进行测量^[14], 获取不同正电子湮没寿命对应的湮没电子的动量分布信息, 以及不同动量的湮没电子所对应的正电子湮没寿命的分布信息.

由于放射源释放正电子的能谱分布特征决定了正电子入射到材料的深度分布, 常规正电子湮没谱学技术通常适用于表征 μm — mm 量级的体材料内部的微观结构. 慢正电子束流技术^[15–22]采用金属Ni, W以及固体Ne等对正电子具有负功函数的特殊材料, 对放射性核素释放的正电子, 或高能粒子打靶产生的正电子进行慢化处理, 形成能量单一可调的低能正电子束流. 基于慢正电子束流的各种正电子湮没谱学技术, 如正电子湮没寿命谱、多普勒展宽能谱、符合多普勒展宽能谱等, 是研究薄膜材料表面和多层膜表面界面微观缺陷的主要表征方法之一^[23]. 本实验室采用固体Ne作为慢化器, 建立了束流强度为 $1 \times 10^6 \text{ e}^+/\text{s}$ (50 m Ci固体²²Na), 能量在0—30 keV能够连续可调的慢正电子束流.

3 半导体材料微观结构研究中的应用

半导体材料的应用基于材料电子能带的带隙结构. 半导体材料的带隙结构与材料的组成、形态以及质量等因素密切相关^[24,25]. 正电子与半导体材料中的电子湮没释放的 γ 光子, 携带了湮没电子的动量分布信息, 由于材料内部存在的电负性空位、杂质元素等微观缺陷对正电子湮没位置的电子密度产生影响, 进而影响了半导体材料内正电子的湮没过程和湮没机理. 而半导体材料中空位、杂质元素、微观结构等形成的中间能带对半导体的光电等物理性能影响显著. 因此, 半导体材料制备工艺、热处理、离子注入和辐照等实验手段对半导体材料的微观结构的研究, 都是正电子湮没谱学技术应用研究的热点.

3.1 半导体材料制备工艺参数的研究

半导体材料的制备涉及物理、化学等多种实验方法, 其制备工艺和参数决定了材料的表面形貌、晶体结构、尺寸、杂质浓度等, 是半导体材料性能和效能的决定性因素. 例如, Liu等^[26]采用不同前驱体的水热法制备二氧化铈纳米棒, 结果显示采用 CeCl_3 前驱体的样品表面比采用 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 前驱体表面粗糙, 两种样品的Ce价态大部分为4价, 部分为3价, CO消耗结果显示采用 CeCl_3 前驱体制备二氧化铈的活性与还原性大于采用 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 前驱体制备的二氧化铈. 在正电子湮没寿命测量结果中, 两种样品的 τ_2 成分均在400—550 ns范围内, 而 CeCl_3 前驱体样品的 τ_2 寿命的占比 I_2 大于 τ_1 寿命的占比 I_1 . Khalid等^[27]用脉冲激光沉积法在不同的 N_2 压力下制备ZnO薄膜, 随着 N_2 压力的不断增加, ZnO的薄膜磁化强度不断上升并在0.5 mbar达到最大值. 在正电子湮没多普勒展宽能谱中显示在0.5 mbar N_2 条件生长的ZnO的 S 参数相比0.01和0.3 mbar情况下有显著提高. Ma等^[28]对磁控反应溅射制备的 HfO_2 薄膜进行了研究, 结果显示随着溅射气氛中氧含量的增多、溅射功率的减少、溅射气压的降低, 薄膜的光学反射系数增大, 相应地, 正电子湮没多普勒展宽能谱结果显示, 薄膜的 S 参数逐渐增加. Wan等^[29]通过热硫化Fe薄膜制备黄铁矿 FeS_2 薄膜, 在硫化温度大于350 °C时, 硫在薄膜中易于扩散, 在之后的慢正电子束多普勒展宽结果发现, 在400 °C硫化

温度下, S 参数相比300 °C有所降低, 而在玻璃和硅基片上沉积的 FeS_2 薄膜内 S 参数随温度变化基本一致, 但在界面区域Si基底上样品的 S 参数会突然降低, 而SEM的截面形貌图中显示硅基片上则会出现热扩散和外延生长所形成的过渡层. 随着温度进一步升高到600 °C时, 正电子湮没 3γ 衰变成分相比400 °C, 500 °C时明显增加. Yu等^[30]对不同煅烧温度下制备的 Co_3O_4 样品的研究发现, 200—300 °C煅烧后的 Co_3O_4 在-80 °C条件下对CO依然保有100%的氧化作用, 在150—300 °C煅烧后, 样品有着类似的比表面积, 氧化50% CO所需温度很低且基本相同, 正电子湮没寿命测量结果表明, 在300 °C空气煅烧后, 热处理过程对 τ_1 , τ_2 影响较小. Hao等^[31]对Langmuir-Blodgett自组合法制备的 TiO_2/PSS 进行慢正电子束多普勒测量发现正电子入射能量与双膜层数目有线性关系, 表明多层膜的重复性很好, 如图1所示.

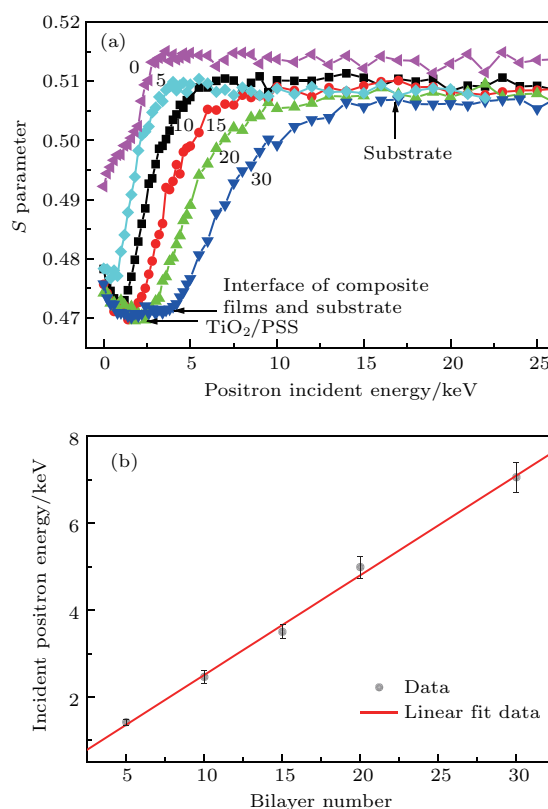


图1 (网刊彩色) (a) 不同双层膜纳米复合体的 $S(E)$ 曲线, (b) 正电子入射能量与界面和基体界面处双层膜数目关系曲线^[31]

Fig. 1. (color online) (a) The S - E spectra of nanocomposite films with different bilayers; (b) the incident positron energy versus the number of bilayers in the interface between the composites films and substrate^[31].

半导体制备工艺过程中引入的杂质会使半导体材料内的某种载流子浓度大幅增加, 使半导体的导电性能发生显著变化. 如在掺Fe的CdS的制备工艺中, Tripathi等^[32]采用溶液沉淀法制备六方相CdS:Fe颗粒, 发现随着制备过程中添加的氯化铁溶液 Fe^{2+} 浓度增加, 制备的CdS:Fe颗粒导电性增强, 带隙宽度逐步降低, 过高的 Fe^{2+} 浓度易导致冷光猝灭现象. 通过正电子湮没寿命谱确认了 Fe^{2+} 浓度的提高会降低CdS:Fe颗粒的Cd空位浓度. 在其他掺Fe的半导体材料的制备工艺方面, 如分子束外延制备InN:Fe薄膜, Wang等^[33]发现泄流室中的Fe源的温度从1000 °C上升至1180 °C时, InN:Fe薄膜的电子浓度线性上升至 $1.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 根据图2中多普勒展宽能谱中 S 参数与 T_{Fe} (Fe源的温度) 的非线性关系确认了Fe掺杂引入的氢氧杂质是电子浓度升高的主要因素. Yang等^[34]利用正电子湮没多普勒展宽能谱对金属有机化学气相沉积制备的不同Mn浓度掺杂GaN的薄膜进行测量, S - W 曲线显示未掺杂的GaN与2.8% Mn原子掺杂比的GaN的曲线均只出现一种斜率, 但二者有区别. 之后根据计算发现所有GaN:Mn的 R 参数($R = \Delta S / \Delta W$)十分接近以及 S 参数-掺杂浓度曲线也呈线性变化.

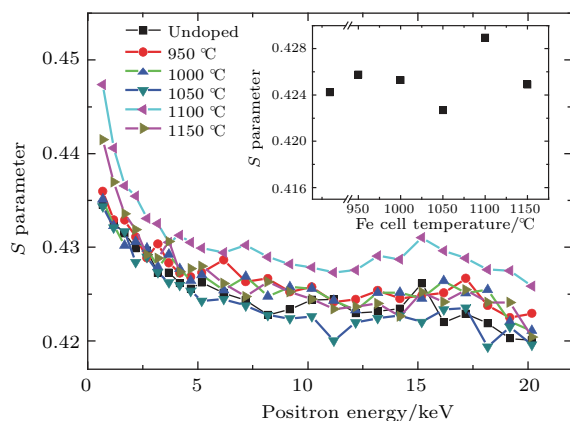


图2 (网刊彩色) 不同Fe源温度制备的InN的正电子湮没多普勒展宽能谱 $S(E)$ 曲线^[33]

Fig. 2. (color online) S parameters of InN as a function of positron energy in positron annihilation measurement. Dependence of S parameter on Fe cell temperature is shown in the inset^[33].

掺杂半导体的制备工艺中除单掺杂外, 还有更为复杂的共掺杂情况. 例如Pasang等^[35]对水热法制备的共掺杂ZnO晶体研究时, $\text{Sn}^{4+} + \text{Co}^{2+}$, $\text{Ag}^{1+} + \text{Pd}^{2+}$ 和 $\text{Ag}^{1+} + \text{W}^{6+}$ 共掺杂均引起了ZnO带隙宽度的降低, 而 $\text{Sn}^{4+} + \text{Co}^{2+}$ 共掺杂的ZnO

晶体的带隙宽度最小, 大小为2.84 eV. 之后根据XRD结果推测, $\text{Sn}^{4+} + \text{Co}^{2+}$ 形成Zn替位掺杂, 在参比充分退火Al的CDB结果中显示 $\text{Ag}^{+} + \text{Pd}^{2+}$ 和 $\text{Ag}^{+} + \text{W}^{6+}$ 则形成间隙杂质. 利用正电子湮没寿命谱发现 $\text{Sn}^{4+} + \text{Co}^{2+}$ 共掺杂的ZnO的平均寿命最大, 达到426 ns, 且 τ_2 的占比在30%附近.

在其他半导体材料的制备工艺中, 梁立欢等^[36]发现随着腐蚀电流密度逐渐增大, 多孔硅内形成了减小到一定线度的硅纳米晶粒以及硅量子线, 量子限制作用增强, 产生的激发载流子增加, 使得多孔硅发光增强. 利用正电子湮没寿命谱对阳极腐蚀法制备的多孔硅进行测量, 结果显示正电子拾取湮没寿命 τ_3 随着腐蚀电流密度的增加先增大后减小, 在20 mA/cm²时达到最大的7.36 ns, 这与样品光致发光强度变化一致. Padma等^[37]在不同温度的基底上生长铜酞菁(CuPc), 随着基底温度的升高, 界面层厚度也随着升高, 薄膜粗糙度会降低, 通过多普勒展宽能谱测量发现在硅基底温度为室温时, 薄膜的 S 参数较高; 在100 °C, 225 °C的基底温度下, 薄膜的生长方式分别为2D+和3D岛状生长, 两者在表面和界面处 S 参数均出现不同, 但变化趋势缓和, 在靠近界面处没有出现在基底处于室温下时出现的独特的界面区. 在之后的次表面和近界面处的正电子湮没寿命测量结果显示, 室温基底条件下两区域的平均寿命明显不同, 在100 °C条件下则是相接近, 而在225 °C条件下出现了长寿命成分.

3.2 半导体材料的热处理研究

热处理是将材料放在一定的环境下加热、保温、冷却, 通过改变材料表面或内部的组织结构来控制其性能的一种处理工艺. 半导体材料在热处理过程中其表面或内部原子或分子得到足够能量后会发生扩散迁移, 材料的微观结构、元素浓度梯度、应力分布等会随之变化, 半导体晶体在热处理之后其晶体结构、晶粒尺寸、结晶性等也会发生改变. 例如, Hao等^[38]研究硅与二氧化硅的界面时, 发现经过400 °C真空退火后, $\text{O}_3\equiv\text{Si}$ 结构存在于界面中, 而经更高温度的650 °C热处理后, $\text{O}_3\equiv\text{Si}$ 结构消失, 界面处主要为 $[\text{—SiO}_3]^{2-}$ 结构, 热处理温度达到900 °C时, 界面处 SiO_x 逐渐转变为两种更稳定的相结构Si和 SiO_2 , $[\text{—SiO}_3]^{2-}$ 结构减少, 最后在1000 °C退火情况下, $[\text{—SiO}_3]^{2-}$ 大部分分离为两相结构. 在正电子湮没多普勒展宽测量结果中

显示, Si/SiO₂ 样品中有明显的界面区, 经过 650 °C 热处理后, 界面区的 S 参数达到最大, 在更高温度的热处理条件下, S 参数随温度升高而降低 (见图 3). Li 等^[39] 利用 X 射线近边吸收结构测量发现在 750—1000 °C 真空退火 1 h 后的金红石结构 TiO₂ 样品内出现了 Ti³⁺ 和氧空位, 在 750—900 °C 范围内随着退火温度的升高 TiO₂ 的饱和磁化强度逐渐降低, 在 1000 °C 退火后反而显著提高. 在正电子湮没寿命结果中显示, 在 750—900 °C 范围内, 随着热处理温度的升高正电子湮没寿命成分 τ_2 升高, 其占比 I_2 逐渐降低, 在 1000 °C 则 τ_2 和 I_2 分别降低和提高至最值. 真空环境能使半导体材料在热处理过程中避免发生变质而影响研究, 在热处理过

程中通过惰性气体对半导体材料能起到类似的保护作用. Zhan 等^[40] 对在 Ar 气氛中热处理后的 ZnO 薄膜的研究发现, 随着热处理温度的升高, ZnO 微晶尺寸增大, 并沿着 (0002) 晶面择优取向生长, 而在 750 °C 保温 2 h 后, 薄膜与基底界面处出现了厚度约为 50 nm 的斜方六面体结构 Zn₂SO₄. 薄膜的饱和磁化强度也随热处理温度的升高而增大, 并在 600 °C 达到峰值, 在 750 °C 时由于出现了界面反应使得饱和磁化强度迅速下降, 而正电子湮没多普勒展宽能谱显示, 在 Ar 气氛中经 300 °C 和 600 °C 热处理后 ZnO 薄膜的 S 参数区别较小. Jia 等^[41] 将外延法制备的重 P 掺杂的硅薄膜置于氮气中进行热处理, 发现 600 °C 退火后薄膜内电子浓度有所降低, 但随后在 900 °C 退火后明显提高, 而正电子湮没多普勒展宽能谱结果显示, 600 °C 退火后薄膜的 S 参数明显高于未退火样品, 并在 Si/SiO₂ 界面处达到最大值, 而 900 °C 退火后样品的 S 参数整体迅速降低.

半导体材料的热处理过程除了在真空和 Ar 气氛等保护性环境中进行外, 还有在具有化学活性的气体环境下进行. 如 Ren 等^[42] 在不同气氛中对 ZnO 薄膜进行热处理, 发现同一热处理温度下, 在氢气气氛中热处理后 ZnO 薄膜的磁化强度相比在氧气气氛中热处理后的弱, 而且随着热处理温度的升高, 两种样品的氧缺失程度均增加, 但 ZnO 薄膜的磁化强度在氧气气氛中热处理后逐步升高, 在氢气气氛中热处理后则不断下降. 正电子湮没多普勒展宽能谱测量结果显示, 在氧气气氛中热处理的样品的 S 参数比同温度下在氢气气氛中热处理的高. Lee 等^[43] 研究了不同气氛的热处理对 ZnSe 的影响, 在光致发光谱测量结果中, 250 °C 生长的样品出现了很强的带边发光峰, 而在 700 °C H₂+H₂Se 和二甲胺气氛中退火后样品的带边发光峰强度相比 250 °C 生长样品有所降低, 同温度下氮气气氛中退火样品则出现了很强的深能级发光峰, 在正电子湮没多普勒展宽能谱中 H₂+H₂Se 气氛退火样品在正电子能量为 14—15 keV 范围内的 R 参数 ($R = \Delta S/\Delta W$) 明显高于未退火样品, 而同范围内, 二甲胺气氛退火样品的 R 参数比氮气气氛高. Yang 等^[44] 研究 Zn-MgO 薄膜时, 发现在氮气气氛中快速热处理后的 ZnMgO 的近带边发光强度相比未热处理样品有显著提高, 而在氧气气氛热处理后样品的发光强度则有轻微下降, 在正电子湮没多普勒展宽能谱测量结果中, 2.5—6 keV 处的 S 参数在氮气气氛下退火的

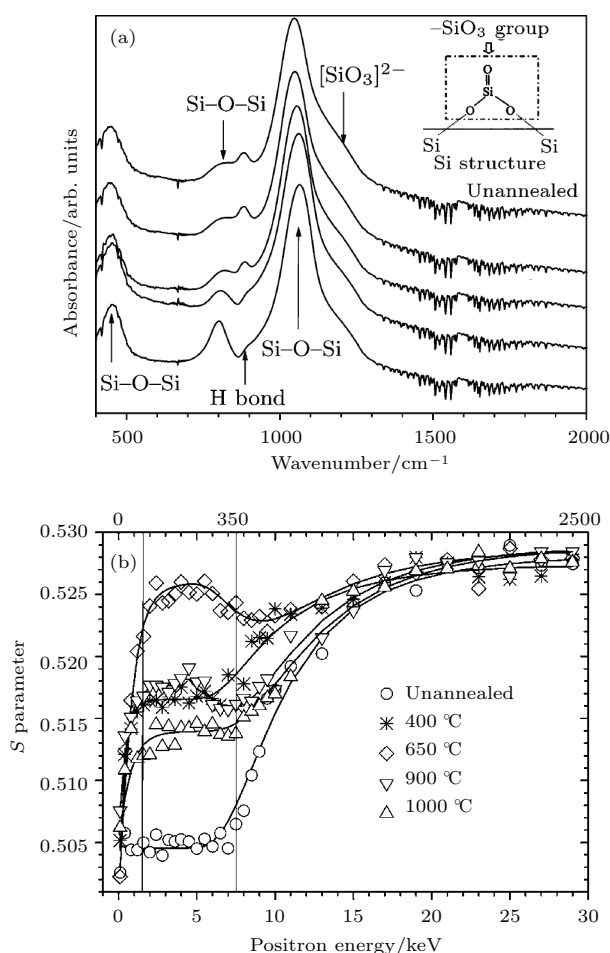


图 3 (a) SiO_x/Si 样品在 400 °C, 650 °C, 900 °C, 1000 °C 退火后的红外吸收光谱; (b) SiO_x/Si 样品的 $S(E)$ 曲线^[38]

Fig. 3. IR absorption of specimens unannealed and annealed at 400 °C, 650 °C, 900 °C, 1000 °C. The illustration shows the structure of $[-SiO_2]^{2-}$ (a); S parameters versus incident positron energy for SiO_x/Si specimens deposited by ECR-CVD (b)^[38].

ZnMgO 中显著提高,而在氧气气氛下则会降低,如图 4 所示. 李卓昕等^[45]对在水蒸气和真空环境中退火后的多孔硅进行了研究,发现在水蒸气中退火后多孔硅发光强度增大,发射峰位发生蓝移;而在真空退火后,多孔硅发光性能基本未变. 而图 5 中的 AMOC 测量结果显示,水蒸气退火后样品中所有正电子湮没寿命成分 S 参数均降低,在 0—5 ns 范围内 S 参数小于 Si 元素的特征参数,而真空退火后样品的 S 参数整体减小,但在短寿命成分中未出现小于单晶硅的 S 参数. Šedivý 等^[46]通过正电子湮没技术对 CdTe:Cl 和 CdZnTe:Ge 进行了系统研究,结果显示 Te 蒸气环境退火后, CdTe:Cl 的正电子湮没寿命出现了 τ_3 部分,值约为 316—320 ps,在 Cd 蒸气退火后, τ_3 部分约为 328 ps,而 CdZnTe:Ge 在 Te 蒸气中退火后的正电子湮没寿命部分约为 320 ps,在 Cd 蒸气中退火后未出现部分,而且呈现接近体寿命值的单寿命 295 ps.

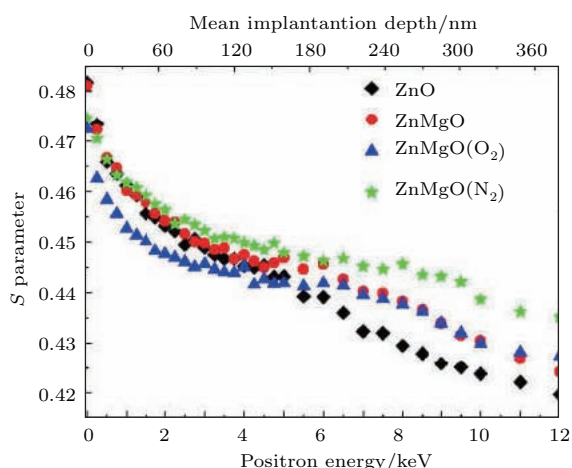


图 4 (网刊彩色) 原生 m 面 ZnO, $\text{Zn}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}$ 及在氢气气氛和氧气气氛退火后 $\text{Zn}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}$ 的 $S(E)$ 曲线^[44]
Fig. 4. (color online) S values as a function of incident positron energy E for the samples: as-grown m-plane ZnO, $\text{Zn}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}$ and annealed $\text{Zn}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}$ films in oxygen and nitrogen^[44].

通过控制气氛可以改变半导体材料的热处理效果,还可利用外加磁场来达到同样的作用,如 Ning 等^[47]将在 (100) 晶向的硅基底上制备的约 100 nm 的 c 轴高度取向 ZnO 薄膜置于 0, 1, 3, 5, 7 T 的磁场强度下 650 °C 退火 2 h, 薄膜的氧缺失程度与磁场有很大关联,在 3 T 情况下最低,而相应的薄膜饱和磁化强度也最小,而在 7 T 情况下,氧缺失严重,而相应的饱和磁化强度最大. 在正电子湮没多普勒展宽能谱测量结果中, 0, 3, 7 T 三种样品的 S 参数十分接近, S , W 曲线都只出现一种

斜率.

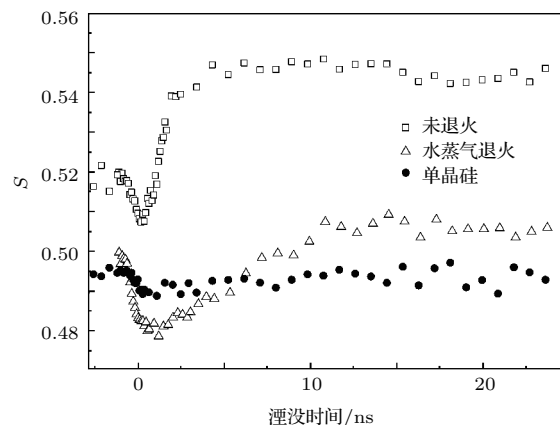


图 5 水蒸气退火前后样品的 S 参数随正电子湮没时间的变化^[45]
Fig. 5. S values as a function of incident positron lifetime for the samples: as-grown porous silicon, annealed porous silicon in vapor, monocrystalline silicon^[45].

不同材料的半导体的热处理效果也有区别,对于掺杂半导体的热处理, Liu 等^[48]研究 Co 掺杂 SnO_2 稀磁氧化物时,发现经 400 °C, 500 °C 真空退火后, Co 离子进入了 SnO_2 晶格内部,而 Sn 原子周围的电子密度升高,其饱和磁矩由室温的 $0.14 \mu_B/\text{Co}$ 分别变为 $0.41 \mu_B/\text{Co}$, $0.21 \mu_B/\text{Co}$, 利用 VEPFIT 软件解析 Co 掺杂 SnO_2 的多普勒展宽能谱测量结果中显示,正电子扩散长度 L_d 在未退火时最大,在 400 °C 真空退火后显著降低,而在 500 °C 退火后有所回升. 对于半导体异质结的热处理, Zhao 等^[49]研究 Ta/MgO/NiFe/MgO/Ta 异质结的快速退火后磁电阻率增强现象时发现,在较低温度快速退火可提高 MgO 层的质量, MgO 区域的 S 参数明显降低,这些可有效地增强磁阻效应,在高温快速退火后, S 参数会显著提高(见图 6),磁阻效应也会进一步提高,但在 550 °C 时随着退火时间的延长,磁阻先升高至最大后迅速降低. Zhao 等^[50]还在之后的 MgO 层的自旋电子输运能力研究中发现高温退火后 MgO 结晶性增强并出现 (111) 择优生长,虽然能提高磁阻效应,但却限制了磁电阻率的进一步提高, S 参数相对室温明显上升. 关于有机半导体的热处理, Maheshwari 等^[51]对纳米酞菁素钴 CoPc 研究发现,退火样品与未退火时相比,形态发生改变并且结晶性增强,这与原子力显微镜的结果一致,此时 S 参数减小随着退火温度的升高,酞菁素钴薄膜晶界增加、晶粒尺寸减小,其 S 参数增加. Marchiori 等^[52]发现热处理对

PSiF-DBT 薄膜的能量转换效率提高不明显, 在经过温度低于 200 °C 退火后, 薄膜的分子排列并没有显著的改变, 对薄膜空穴传输能力没有增强作用, 多普勒展宽能谱的 S , W 参数变化不明显.

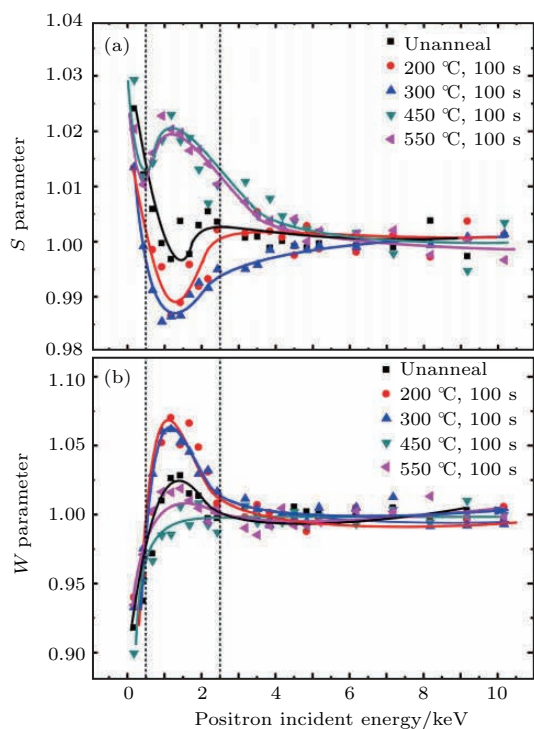


图6 (网刊彩色) 原生及不同温度下退火的 Ta/MgO/NiFe/MgO/Ta 异质结的正电子湮没多普勒展宽的 $S(E)$ (a) 和 $W(E)$ (b) 曲线^[49]

Fig. 6. (color online) Doppler S - (a) and W -parameters (b) plotted vs. positron incident energy for the sample 1 in the as-deposited state and after annealing 100 s at different temperatures^[49].

3.3 半导体材料的离子注入研究

离子注入作为一种重要的材料改性方法, 因其能够实现较高的离子掺杂浓度, 能够精确控制注入离子的种类、剂量和深度, 已经发展成为半导体表面改性及处理的重要手段. 在离子注入过程中, 注入离子通过与材料的相互作用传递自己的能量, 造成核能量损失和电子能量损失, 该能量损失将导致材料的结构畸变, 而注入离子损失能量后也会存留于材料内部. 例如, Yu 等^[53] 对 800 keV Ge^+ 注入 p 型 4H-SiC 进行研究, 图 7 中正电子湮没多普勒展宽能谱测量显示, Ge^+ 注入后样品在深度约 285 nm 处形成大量晶格损伤. 在符合多普勒展宽能谱测量结果中显示, 即使退火温度达到 1400, 样品内也没有明显的 Ge 析出物出现. Qin 等^[54] 利用正电子湮没多普勒展宽测量研究 Co^+ 注入金刚石结构 TiO_2

晶体时, 发现所有 Co^+ 注入样品的 S 参数相比未注入样品迅速下降, 随着注入剂量的提高, S 参数随之增大; 而在 S - W 曲线中出现的两种斜率说明 Co^+ 注入样品的表面和体相的正电子湮没机理不同. Wei 等^[55] 研究 Be 注入 InP 时, 发现随着注入剂量升高, S 参数不断增大. 理论计算结果显示, 正电子扩散长度也随注入剂量的升高而逐渐减小, 并且材料内的正电子俘获量与离子注入剂量呈线性关系.

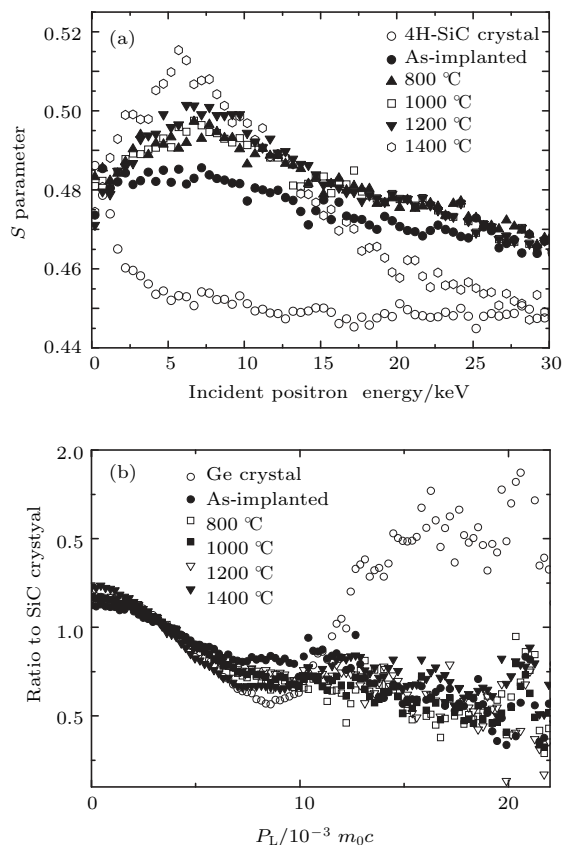


图7 (a) 未注入、Ge 离子注入及注入后热处理 4H-SiC 的正电子湮没多普勒展宽 $S(E)$ 曲线; (b) Ge 离子注入及注入后热处理 4H-SiC 比未注入 4H-SiC 的符合多普勒展宽能谱曲线^[53]

Fig. 7. (a) Positron annihilation Doppler broadening S values as a function of the incident positron energies for 4H-SiC before and after Ge ion implantation followed by thermal annealing; (b) ratio curves of coincidence Doppler broadening spectra for the annealed samples relative to that of the un-implanted SiC^[53].

除单离子注入外, 多离子注入也是重要的半导体改性手段. 例如金刚石薄膜在注入氧离子后表现出 n 型导电性质, 但电导率受晶格损伤影响, Hu 等^[56] 对 B—O 共注入金刚石及 O^+ 注入低 B 浓度的金刚石薄膜进行了研究, 发现离子的注入破坏了金刚石的晶格结构, 并使薄膜在生长过程中产生

的应力转变为压应力, 而且一部分 SP^3 键型转变为 SP^2 , 在正电子湮没多普勒展宽能谱中显示, $800\text{ }^\circ\text{C}$ 退火后的 B—O 共注入以及 O^+ 注入低 B 浓度样品的表面 $0\text{--}32\text{ nm}$ 区域 S 值较大, 并随着深度增加迅速降低到一个稳定区域 ($32\text{--}92\text{ nm}$), 在之后的 $92\text{--}2000\text{ nm}$ 区域 B—O 共注入样品的 S 值明显高于 O^+ 注入低 B 浓度样品. 关于 B 离子与其他离子对半导体材料的共注入研究中, Zhang 等^[57] 发现 B 和 H 离子顺次注入到单晶 Si 可有效减少 (111) 取向的 H 板层生长, 并促进 (100) 取向的 H 板层择优生长, 在正电子湮没多普勒展宽测量结果中, B 离子注入以及 B 和 H 离子顺次注入的单晶 Si 中湮没的 S 参数值明显高于 H 注入 Si 的 S 参数值.

3.4 半导体材料辐照效应的应用研究

有些半导体材料如硅、碳化硅、GaAs 以及 TiO_2 等在特殊的工作环境如太空, 会受到辐射的影响, 在辐照过程中, 射线粒子与半导体材料相互作用而造成的微观结构、成分等变化是半导体辐照效应研究的重点. 正电子在辐照后半导体材料中的湮没信息也会随着材料微观结构的变化而改变. 例如, 许楠楠等^[58] 发现经 2.5 MeV 的 D-D 中子辐照后, 单晶金红石型 TiO_2 的晶格畸变严重, 结晶性变差, 并出现氧缺失现象, 正电子湮没寿命显示, 在 TiO_2 辐照后, 平均寿命变短, 俘获态的正电子湮没寿命由辐照前的 202 ps 缩短为 164.5 ps . Liu 等^[59] 研究中子辐照 6H-SiC 单晶时, 发现中子辐照后样品出现晶格损伤但未产生第二相和多型体, 磁性测量结果显示随着辐照剂量增加, 样品抗磁性逐步减弱, 最后在 $2.29 \times 10^{18}\text{ n/cm}^2$ 辐照剂量下, 样品抗磁性转变为铁磁性, 而正电子湮没两类主要寿命部分 τ_1 ($(130 \pm 14)\text{ ps}$), τ_2 ($(239 \pm 20)\text{ ps}$) 与辐照剂量无关而 τ_2 成分占比 I_2 则与辐照剂量密切相关. 除了中子辐照外, 还有质子、 α 粒子等带电粒子辐照, 如张明兰等^[60] 研究质子辐照 GaN 薄膜时, 发现低温的光致发光谱中黄光带的发光强度在辐照后减弱, 带边峰出现“蓝移”现象, 而黄光带和其他 LO 声子伴线的位置在辐照前后没有变化, 在正电子湮没寿命测量中显示, 随着质子注量的增加 GaN 的正电子湮没寿命 τ_2 逐步增大并大于体寿命. Pan 等^[61] 利用正电子湮没寿命谱发现经过 40 MeV 的氦离子辐照后, n 型 GaAs 半导体的正电子湮没寿命成分 τ_2 相比参考样品提高了 34 ps .

此外, 自离子辐照也是半导体辐照损伤研究的重要手段, 如 Blakie 等^[62] 对经过 1 MeV 硅离子辐照 $Si_yO_{1-y}:Er$ ($y \approx 1/3$) 薄膜样品进行正电子湮没多普勒展宽能谱测量时发现在约 $4\text{--}5 \times 10^{13}\text{ Si}^+/\text{cm}^2$ 辐照后, 样品的 S , W 参数达到饱和, 与荧光猝灭饱和相对应.

4 半导体材料中微观缺陷的应用

大多数半导体材料以晶体形式存在, 而在半导体晶体中存在的缺陷主要为以空位、间隙原子为代表的点缺陷, 此类缺陷对半导体材料的磁性性质、电学性质、光学性质等有很大的影响. 例如 Liu 等^[59] 采用中子辐照 6H-SiC 单晶, 通过正电子湮没寿命测量结合磁性变化分析微观缺陷对 SiC 磁性的影响, 发现中子辐照后样品内部主要为 $V_{Si}V_C$ 缺陷, 而且正电子湮没寿命 τ_1 , τ_2 与辐照剂量无关而 τ_2 成分占比 I_2 则与辐照剂量密切相关, 随着辐照剂量的升高, $V_{Si}V_C$ 也随之增加, 而相应的磁性测量结果显示, 随着辐照剂量增加, 样品抗磁性逐步减弱, 最后在 $2.29 \times 10^{18}\text{ n/cm}^2$ 辐照剂量下, 样品抗磁性转变为铁磁性, 根据第一性原理结果进一步说明 $V_{Si}V_C$ 能引入磁性. Zhang 等^[63] 在研究 $CuInSe_2$ (CIS) 黄铜矿半导体薄膜过程中利用正电子寿命测量发现原生样品寿命值最大, 硒气氛退火后的正电子体寿命值接近 $CuInSe_2$ 双空位 $V_{Cu}-V_{In}$ 情况下理论寿命值, 在硫气氛退火后寿命值最低, 可能是更小的尺寸的空位型缺陷, 在正电子湮没多普勒展宽能谱中显示, 在接近表面 50 nm 处为高浓度缺陷层, 且原生 CIS 薄膜的 S 参数明显高于 S 和 Se 气氛退火后的样品, 而 S - W 曲线斜率一致说明三种情况下的缺陷类型相似. Onuma 等^[64] 使用激光辅助分子束外延在 Si 基底上 ZnS 外延缓冲层上生长 ZnO 薄膜, 并通过时间分辨光致发光技术和正电子湮没技术对 ZnO 薄膜进行了测量. 其结果显示 $ZnO/ZnS/(111)Si$ 的非辐射缺陷密度相比直接在 Si 基底上生长的 ZnO 较小, 但一些电中性和带正电的缺陷依然存在. Tuomisto 等^[65] 通过快速符合多普勒展宽能谱研究发现, 在氨热法制备的不同自由电子浓度的 GaN 晶体中, Ga 空位的浓度不仅与氧含量有关, 而且 Ga 空位还被氢杂质所包围形成了复合体. Elsayed 等^[66] 对 Cu 在 Zn 掺杂的 GaAs 晶片扩散过程进行了实验研究, 测得的正电

子湮没寿命谱和符合多普勒展宽能谱结果说明经过 750 K 等时退火后, 铜原子出现在空位型缺陷附近, 并且形成了 $V_{Ga}V_{As}-2Cu_{Ga}$ 复合体(见图 8). Hao 等^[67]分析 N 注入直拉硅的正电子湮没多普勒展宽能谱后, 发现 N 注入后样品内缺陷

主要由 $O-V_{Si}$ 和 $N-V_{Si}$ 组成, 二者是竞争关系, 在 650 °C, 750 °C 快速热处理后 S 参数增大, 缺陷主要是 $N-V_{Si}$; 在超过 850 °C 时, S 参数降低, 缺陷由 $O-V_{Si}$ 主导, 在热处理过程中, 两种缺陷均向表面迁移.

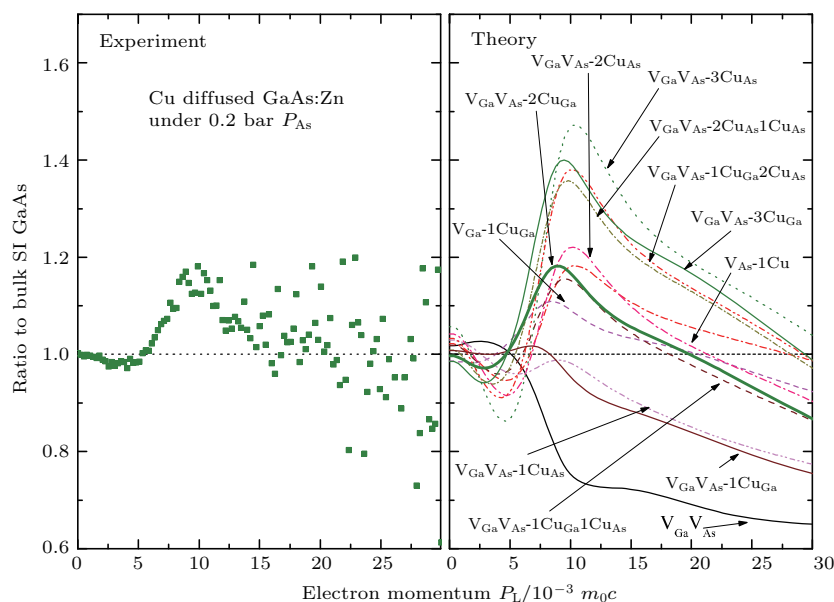


图 8 (网刊彩色) 750 K 等时退火后 Cu 扩散 GaAs:Zn 样品参比未掺杂 GaAs 的符合多普勒展宽能谱及理论计算结果^[66]

Fig. 8. (color online) High momentum part of the positron annihilation distribution for Cu in-diffused GaAs:Zn samples subject to isochronal annealing up to 750 K, which shows a maximum effect of the lifetime, normalized to SI undoped GaAs reference (left part). The right part shows the ratio of high momentum distribution to the bulk GaAs for different defects in GaAs from theoretical calculations^[66].

根据不同的材料处理方式, 半导体材料中的微观缺陷还包括外来引入的杂质、较大尺寸的空位团及其复合体等. 例如, Pasang 等^[35]对掺杂 ZnO 晶体研究时, 利用正电子湮没寿命谱发现 Ru^{3+} 掺杂的 ZnO 的平均寿命最大, 且 τ_2 的占比在 24%—39% 附近, 表明掺杂后 ZnO 晶体内有大量的空位团和晶界相交, 在之后符合多普勒展宽能谱参比充分退火 Al 的正电子湮没动量分布曲线中发现 Ag^+ 由于离子半径明显大于 Zn^{2+} 而处于 ZnO 晶格的间隙位置, 其正电子动量特征峰强度显著高于其他过渡金属掺杂, 而 Ru^{3+} , Pd^{2+} 则是占据了 Zn 空位, 进一步根据 XRD 结果推测 Ru^{3+} 在 ZnO 空位处与 O 形成了二价键, Pd^{2+} 则是扩散进入 Zn 的空位团中. Uedono 等^[68]利用注氧隔离技术对 SOI 进行结构改性, 根据正电子湮没寿命和多普勒展宽能谱测量结果分析发现, 在退火过程中 SOI 的次表面区域的缺陷变化有三个阶段, 前两阶段 600 °C—800 °C, 800 °C—1100 °C 的平均尺寸远大于 6 空位复合

体的空位团的出现及回复过程, 且 1000 °C 时氧原子开始扩散并被次表面空位团俘获, 第三阶段 1100 °C—1300 °C 范围内出现了平均尺寸接近 6 空位复合体的氧相关缺陷. Kar 等^[69]根据在较低温度所测得的正电子湮没寿命谱的 τ_1 和 τ_2 成分以及计算所得俘获率 κ 分析得出 CdS 颗粒中的空位团是电中性的, 从多普勒展宽谱线的 S 参数、 W 参数与尺寸的对应关系发现在 10 nm 以下, CdS 中的电子密度是随着尺寸降低而递减的. 随后的光学吸收谱进一步解释说明了带隙增宽让正电子波函数与高动量芯层电子的重叠有很大程度的减少, 即与 W 参数表现一致, 而 S 参数的升高则是由于整个湮没事件的守恒, 后来不同尺寸纳米棒的正电子测量显示出了同样的结果. Wei 等^[70]利用慢正电子束流技术对反应离子刻蚀后的硅片进行了研究, 结果显示, 硅片经过刻蚀后, 表面产生了厚度小于 30 Å 的 C 相关薄膜层, 在深度超过 1200 Å 的区域出现空位型缺陷.

在半导体材料缺陷中, 氧空位团对半导体的催化活性起到极大的促进作用, 例如在 Cu-Ce-Ti 多元氧化物半导体催化剂中, Liu 等^[71]利用正电子湮没寿命测量发现 Cu 的引入会使样品内产生大尺寸氧空位团, 再通过 Cu-Ce-Ti 体系的两次氧化还原反应的循环进一步增强了多元氧化物的催化活性. Liu 等^[26]对采用不同前驱体的水热法制备的二氧化铈纳米棒进行正电子湮没寿命测量, 结果显示采用 CeCl_3 前驱体的样品表面比采用 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 前驱体表面粗糙, 采用 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 前驱体的样品以电中性 Ce^{3+} 和 V_O 复合体为主, 再根据 CO 消耗结果推测二氧化铈的活性与还原性与大尺寸的氧空位有直接的联系.

氧空位团不仅对半导体催化性能起到促进作用, 还能影响半导体的电学性能. 二氧化铪 (HfO_2) 是半导体产业中一种重要的二元过渡金属氧化物材料, 其中氧空位的引入会在禁带中产生缺陷能级, 电子能够在这些能级之间跃迁. 而且大量氧空位聚集形成空位团时, 这些缺陷能级便提供了一条电子的通道, 使得 HfO_2 成为低阻态. Ma 等^[28]利用正电子多普勒展宽对磁控反应溅射制备的 HfO_2 薄膜进行了研究, 结果显示随着溅射气氛中氧含量的增多、溅射功率的减少、溅射气压的降低, S 参数逐渐增加, 表明氧空位及空位团和纳米孔洞等体积缺陷 (open volume defects, OVD) 也逐渐增多.

另外, 区别于无机半导体晶体的长程有序结构, 在有机半导体中, 分子构成在很大范围内可以进行改变, 因此自由体积和纳米孔洞是有机半导体内两类较为常见的微观缺陷. Padma 等^[37]在不同温度的基底上生长铜酞菁 CuPc, 通过多普勒展宽能谱测量发现在硅基底温度为室温时, 薄膜的 S 参数较高, 主要由于分子排列的无序性以及聚集等结构缺陷的存在较多. 在 $100\text{ }^\circ\text{C}$, $225\text{ }^\circ\text{C}$ 的基底温度下, 薄膜的 S 参数表明在次表面和近界面处的分子聚集方式不同, 而且分子有序排列, 在靠近界面处没有出现在基底处于室温下时出现的独特的界面区. 在之后的次表面和近界面处的正电子寿命测量结果显示, 室温基底条件下两区域的平均寿命明显不同, 在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下则是相接近, 与分子聚集方式有关, 而在 $225\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下出现了长寿命成分, 则是由于自由体积和纳米空洞的出现. He 等^[72]利用 Amoc 对环氧化天然胶乳-石墨烯复合材料测量发现石墨烯网状结构的形成对环氧化天然橡胶内原子尺度的自由体积空穴有着显著影响.

半导体材料内的离子有高价态与低价态的区别, 也能直接反映在正电子湮没信息中, 例如, 马创新等^[73]研究了 n 型半导体 WO_3 薄膜变色机理, 发现热致变色和电致变色 WO_3 样品的 S 参数与原生样品相比, 在膜深层区的增量基本一致, 而 WO_3 中低价态的 W 离子会导致 S 参数的增大, 再根据 XPS 结果推测热致变色和电致变色的主要原因在于膜中低价态钨 (W) 离子的产生和数量的增多, 变色性能的优劣依赖于低价态钨 (W) 离子数量的多少, 如图 9 所示.

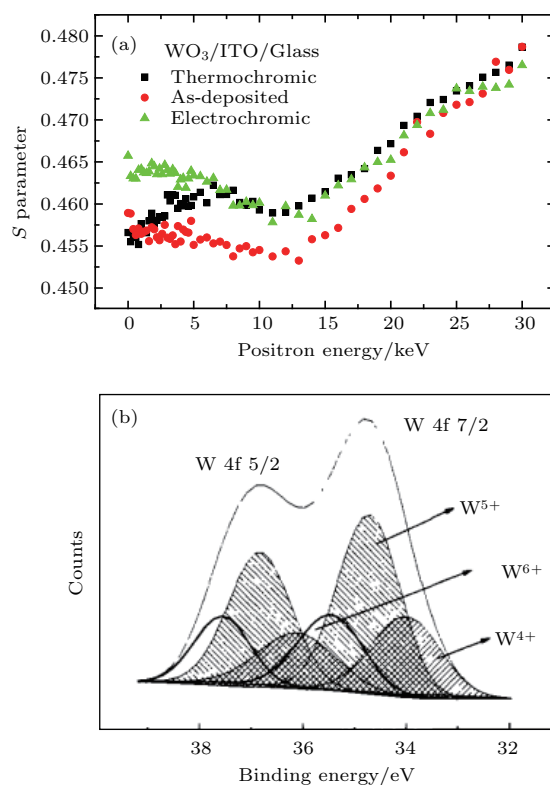


图9 (a) WO_3 薄膜的 $S(E)$ 曲线; (b) 电致变色 WO_3 薄膜的 W 4f 反卷积谱^[73]

Fig. 9. (a) $S(E)$ curve of films at different states; (b) the deconvoluted XPS spectra of W 4f for electrochromic WO_3 films^[73].

5 半导体材料应用研究发展趋势

综上所述, 正电子湮没谱学技术在半导体材料微结构表征和微观缺陷的形成及演变机理的研究中得到了广泛的应用, 半导体材料内离子空位、空位复合体和空位团等缺陷信息可由正电子湮没寿命、正电子湮没多普勒展宽能谱表征, 有机半导体中的介孔、微孔等较大尺寸缺陷信息可以运用 AMOC 等技术手段得到, 特别在半导体薄膜材料的表面和多层膜材料的界面的微观结构和缺陷的

深度分布的研究中,慢正电子束流技术具有独特的优势.通过研究半导体材料微观结构和缺陷、电子密度和动量分布等微观机理,并结合其他半导体材料表征手段(如光致发光谱PL、振动试样磁力计、程序化升温还原TPR等),探查埃量级尺寸的缺陷变化来研究影响半导体材料性能的主要因素,对优化半导体材料的制备工艺和后处理实验的参数、探讨其对材料宏观性能的影响等研究提供了有效的实验分析技术.

但是,针对当前半导体材料发展中的基础科学问题和研究热点,期待在以下几个方面的研究取得进一步的应用发展.譬如,从正电子湮没特性方面考虑,在化合物半导体中一般会存在负电性的阳离子空位和正电性的阴离子空位,正电子在晶格中的扩散容易被负电性空位所俘获,但对阴离子空位等正电性缺陷不敏感而难以被正电子湮没技术直接探测到,而在正电性缺陷中,氧空位(V_O)对重要的过渡金属氧化物半导体材料的电子结构和物理性质有很大的影响,研究氧空位的稳定性以及它对晶体结构和电子结构的影响对于改善金属氧化物性能至关重要,但通常的正电子湮没技术对于氧空位等阴离子空位的研究依然存在困难.另一方面,虽然正电子对材料中电子密度变化极为敏感,但通常的正电子湮没技术探测分析各缺陷的成分和类别有一定局限性.半导体掺杂工艺中,多离子共掺杂相对单离子掺杂的效果更优,例如多种掺杂离子能在晶格内部引入缺陷位,成为电子和空穴的势阱,可减少电子-空穴复合,较大提高半导体的催化性能.利用符合多普勒展宽测量技术可以得到湮没电子动量分布并分析湮没位置周围的化学环境,进一步获得氧空位等负离子空位以及其他掺杂元素信息,针对上述情况有明显的优势,但目前该技术对负离子空位以及其他掺杂元素的研究依然较少.

从半导体实际应用研究方面考虑,正电子湮没谱学技术测量通常得到的半导体材料的电子湮没信息不能真实反映出在部分极端条件如太空中粒子辐照中,半导体的微观结构情况,这对分析理解半导体器件的服役、异常失效等问题带来的帮助较小.另一方面,有些半导体材料在特殊的环境如活性气氛、光照等条件下生长或发生改性,其微观结构必然发生变化,但目前普遍使用的正电子湮没测量方法不适于此类研究.

而针对研究半导体的服役问题的研究,正电子湮没谱学技术在近年来发展了正电子湮没原位测

量技术.在对半导体的研究过程中,材料的性能在各种环境中,如低温、光照、磁场、气氛等条件下会发生多种变化,利用正电子湮没原位测量技术,可以实时追踪由于外界条件的改变而引起的半导体材料的微观结构、电子动量和密度分布等的变化,这对精确把握材料的性能有很好的启发作用.正电子湮没原位测量技术同样也可以运用于需要特殊测量方式的半导体材料的研究中,如材料在特殊环境下的生长和改性等问题,而将数字化技术用于正电子湮没技术后能使得原位测量技术更为方便快捷.

此外,在介孔、微孔等较大尺寸缺陷研究中,正电子素飞行时间谱(TOF)也是正电子湮没谱学技术中发展起来的另一个新技术,能够无损地给出材料开孔的尺寸、方向、以及内部连通性等性质,配合AMOC给出的材料内的孔的尺寸、大小等性质则更能全面描述材料内孔的信息.

正电子湮没谱学技术在几十年的发展应用过程中有大量的实验基础,并且随着核电子学和核技术的发展,正电子湮没谱学技术中的探测技术也不断改进,其探测效率和灵敏度也相应得到提高,但在理论研究方面依然存在不足,若能根据理论计算如第一性原理计算、Monte Carlo方法等得到在半导体材料内的正电子的模拟信息,结合大量的实验数据建立理论模型,这将为正电子湮没谱学技术在材料中的研究提供更方便直观的指导分析作用.随着半导体材料研究愈来愈趋于复杂性,发展正电子湮没谱学技术并建立合适的理论,结合其他表征手段研究材料微观结构的重要性也愈来愈重要,这对材料科学的研究无疑是有力的帮助.

参考文献

- [1] Cheng L J, Yeh C K 1973 *Solid State Commun.* **12** 529
- [2] Arifov P U, Arutyunov N Y, Ilyasov A Z 1977 *Sov. Phys. Semi.-Ussr* **11** 907
- [3] Zhang L H, Cheng B, Zhang J, Zhang L J, Guo W F, Liu J D, Zhang L N, Ye B J 2012 *Sci. Sin.: Phys. Mech. Astron.* **42** 1217 (in Chinese) [张礼红, 成斌, 张杰, 张丽娟, 郭卫锋, 刘建党, 张礼楠, 叶邦角 2012 中国科学: 物理学 力学 天文学 **42** 1217]
- [4] Barbiellini B, Genoud P, Jarlborg T 1991 *J. Phys.: Condens. Matter* **3** 7631
- [5] Yu W Z, Yuan J P 1999 *Physics* **28** 429 (in Chinese) [郁伟中, 袁佳平 1999 物理 **28** 429]
- [6] Share G H, Murphy R J, Skibo J G, Smith D M, Hudson H S, Lin R P, Shih A Y, Dennis B R, Schwartz R A, Kozlovsky B 2003 *Astrophys. J.* **595** 85

- [7] Zhang Z M, Wang B Y, Ma C X, Zhou C L, Wei L, Zhang T B, Ren S X 2004 *Nucl. Electron. Detect. Technol.* **24** 490 (in Chinese) [章志明, 王宝义, 马创新, 周春兰, 魏龙, 张天保, 任绍霞 2004 核电子学与探测技术 **24** 490]
- [8] Cheng G D, Cao X Z, Wu J P, Wu H B, Yang J, Jiang X P, Yu R S, Wang B Y 2013 *Mater. Rev.* **27** 133 (in Chinese) [成国栋, 曹兴忠, 吴建平, 伍海彪, 杨静, 姜小盼, 于润升, 王宝义 2013 材料导报 **27** 133]
- [9] Zubiaga A, Garcia J A, Plazaola F, Tuomisto F, Zuniga-Perez J, Munoz-Sanjose V 2007 *Phys. Rev. B* **75** 10
- [10] Arutyunov N Y, Elsayed M, Krause-Rehberg R, Emtsev V V, Oganessian G A, Kozlovski V V 2013 *J. Phys.: Condens. Matter* **25** 28
- [11] Kawasuso A, Yoshikawa M, Itoh H, Chiba T, Higuchi T, Betsuyaku K, Redmann F, Krause-Rehberg R 2005 *Phys. Rev. B* **72** 6
- [12] Hu W G, Wang Z, Su B F, Dai Y Q, Wang S J, Zhao Y W 2004 *Phys. Lett. A* **332** 286
- [13] Shao Y D, Wang Z, Dai Y Q, Zhao Y W, Tang F Y 2007 *Mater. Lett.* **61** 1187
- [14] Suzuki R, Ohdaira T, Uedono A, Kobayashi Y 2002 *Appl. Surf. Sci.* **194** 89
- [15] Cao X Z, Wang B Y, Zhang Z M, Wei C F, Zhang T B, Xue D S, Wei L 2004 *Nucl. Sci. Tech.* **27** 435 (in Chinese) [曹兴忠, 王宝义, 章志明, 魏存峰, 张天保, 薛德胜, 魏龙 2004 核技术 **27** 435]
- [16] Wang T M, Wang B Y, Chen H M, Yu R S, Wei L, Zhang T B, Yu W Z, He Y J 1999 *Physics* **28** 573 (in Chinese) [王天民, 王宝义, 陈红民, 于润升, 魏龙, 张天保, 郁伟中, 何元金 1999 物理 **28** 573]
- [17] Wang P, Cao X Z, Ma Y Y, Qin X B, Wang B Y, Ma C X, Wei L 2006 *High Energ. Phys. Nucl.* **30** 1036 (in Chinese) [王平, 曹兴忠, 马雁云, 秦秀波, 王宝义, 马创新, 魏龙 2006 高能物理与核物理 **30** 1036]
- [18] Ma Y Y, Pei S L, Zhang Z M, Cao X Z, Wang S H, Wang P, Wang B Y, Wei C F, Ma C X, Wei L 2006 *High Energ. Phys. Nucl.* **30** 166 (in Chinese) [马雁云, 裴士伦, 章志明, 曹兴忠, 王书鸿, 王平, 王宝义, 魏存峰, 马创新, 魏龙 2006 高能物理与核物理 **30** 166]
- [19] Cao X Z, Wang B Y, Yu R S, Wei C F, Xue D S, Wei L 2004 *High Energ. Phys. Nucl.* **28** 560 (in Chinese) [曹兴忠, 王宝义, 于润升, 魏存峰, 薛德胜, 魏龙 2004 高能物理与核物理 **28** 560]
- [20] Cao X Z, Wang B Y, Wang P, Ma Y Y, Qin X B, Wei L 2006 *High Energ. Phys. Nucl.* **30** 1196 (in Chinese) [曹兴忠, 王宝义, 王平, 马雁云, 秦秀波, 魏龙 2006 高能物理与核物理 **30** 1196]
- [21] Wang B Y, Cao X Z, Wei C F, Zhang Z M, Ma C X, Zhang T B, Wei L 2007 *Nucl. Sci. Tech.* **30** 247 (in Chinese) [王宝义, 曹兴忠, 魏存峰, 章志明, 马创新, 张天保, 魏龙 2007 核技术 **30** 247]
- [22] Wei C F, Wang B Y, Wang P, Cao X Z, Zhang Z M, Ma Y Y, Xue D S, Wei L 2006 *High Energ. Phys. Nucl.* **30** 1010 (in Chinese) [魏存峰, 王宝义, 王平, 曹兴忠, 章志明, 马雁云, 薛德胜, 魏龙 2006 高能物理与核物理 **30** 1010]
- [23] Hu Y C, Cao X Z, Li Y X, Zhang P, Jin S X, Lu E Y, Yu R S, Wei L, Wang B Y 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 247804 (in Chinese) [胡远超, 曹兴忠, 李玉晓, 张鹏, 靳硕学, 卢二阳, 于润升, 魏龙, 王宝义 2015 物理学报 **64** 247804]
- [24] Alivisatos A P 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 13226
- [25] Morkoc H, Strite S, Gao G B, Lin M E, Sverdlov B, Burns M 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 1363
- [26] Liu X W, Zhou K B, Wang L, Wang B Y, Li Y D 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 3140
- [27] Khalid M, Ziese M, Setzer A, Esquinazi P, Lorenz M, Hochmuth H, Grundmann M, Spemann D, Butz T, Brauer G, Anwand W, Fischer G, Adeagbo W A, Hergert W, Ernst A 2009 *Phys. Rev. B* **80** 035331
- [28] Ma Z W, Liu L X, Xie Y Z, Su Y R, Zhao H T, Wang B Y, Cao X Z, Qin X B, Li J, Yang Y H, Xie E Q 2011 *Thin Solid Films* **519** 6349
- [29] Wan D Y, Wang B Y, Zhou C L, Ma C X, Wang Y T, Zhang R G, Wei L 2004 *Phys. B: Condens. Matter* **344** 489
- [30] Yu Y B, Zhao J J, Han X, Zhang Y, Qin X B, Wang B Y 2013 *Chin. J. Catal.* **34** 283
- [31] Hao W C, Pan F, Wang T M, Zhou C L, Wei L 2006 *Chin. Phys. Lett.* **23** 223
- [32] Tripathi B, Singh F, Avasthi D K, Bhati A K, Das D, Vijay Y K 2008 *J. Alloys Compd.* **454** 97
- [33] Wang X Q, Liu S T, Ma D Y, Zheng X T, Chen G, Xu F J, Tang N, Shen B, Zhang P, Cao X Z, Wang B Y, Huang S, Chen K J, Zhou S Q, Yoshikawa A 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 171905
- [34] Yang X L, Zhu W X, Wang C D, Fang H, Yu T J, Yang Z J, Zhang G Y, Qin X B, Yu R S, Wang B Y 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 151907
- [35] Pasang T, Namratha K, Guagliardo P, Byrappa K, Ranganathaiah C, Samarin S, Williams J F 2015 *Mater. Res. Express* **2** 045502
- [36] Liang L H, Li Z X, Wang B Y, Wu W M 2011 *J. Guangxi Univ. (Nat. Sci. Ed.)* **36** 863 (in Chinese) [梁立欢, 李卓昕, 王宝义, 吴伟明 2011 广西大学学报: 自然科学版 **36** 863]
- [37] Padma N, Maheshwari P, Bhattacharya D, Tokas R B, Sen S, Honda Y, Basu S, Pujari P K, Rao T V 2016 *ACS Appl. Mater. Inter.* **8** 3376
- [38] Hao X P, Wang B Y, Yu R S, Wei L, Wang H, Zhao D G, Hao W C 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 1034
- [39] Li D X, Qin X B, Zheng L R, Li Y X, Cao X Z, Li Z X, Yang J, Wang B Y 2013 *Chin. Phys. B* **22** 037504
- [40] Zhan P, Wang W P, Liu C, Hu Y, Li Z C, Zhang Z J, Zhang P, Wang B Y, Cao X Z 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 033501
- [41] Jia Y, Oshima T, Yamada A, Konagai M, Takahashi K, Tanigawa S, Wei L 1993 *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers* **32** 1884
- [42] Ren H T, Xiang G, Gu G X, Zhang X, Wang W J, Zhang P, Wang B Y, Cao X Z 2012 *J. Nanomater.* **202** 1
- [43] Lee J L, Wei L, Tanigawa S, Kawabe M 1991 *Appl. Phys. Lett.* **58** 1524
- [44] Yang A L, Song H P, Liang D C, Wei H Y, Liu X L, Jin P, Qin X B, Yang S Y, Zhu Q S, Wang Z G 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 151904

- [45] Li Z X, Wang D N, Wang B Y, Xue D S, Wei L, Qin X B 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 8915 (in Chinese) [李卓昕, 王丹妮, 王宝义, 薛德胜, 魏龙, 秦秀波 2010 物理学报 **59** 8915]
- [46] Sedivy L, Cizek J, Belas E, Grill R, Melikhova O 2016 *Sci. Rep.* **6** 20641
- [47] Ning S, Zhan P, Wang W P, Li Z C, Zhang Z J 2014 *Chin. Phys. B* **23** 127503
- [48] Liu X F, Iqbal J, Gong W M, Yang S L, Gao R S, Zeng F, Yu R H, He B, Hao Y P, Hao X P 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 093931
- [49] Zhao C J, Liu Y, Zhang J Y, Sun L, Ding L, Zhang P, Wang B Y, Cao X Z, Yu G H 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 072404
- [50] Zhao C J, Ding L, Zhao Z D, Zhang P, Cao X Z, Wang B Y, Zhang J Y, Yu G H 2013 *Appl. Phys. A* **116** 845
- [51] Maheshwari P, Dutta D, Mukherjee S, Madhu P K, Mote K R, Pujari P K 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 12886
- [52] Marchiori C F N, Yamamoto N A D, Matos C F, Kujala J, Macedo A G, Tuomisto F, Zarbin A J G, Koehler M, Roman L S 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 133301
- [53] Yu R S, Maekawa M, Kawasuso A, Wang B Y, Wei L 2012 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **270** 47
- [54] Qin X B, Zhang P, Liang L H, Zhao B Z, Yu R S, Wang B Y, Wu W M 2011 *J. Phys. Conf. Ser.* **262** 012051
- [55] Wei L, Tanigawa S, Uedono A, Wada K, Nakanishi H 1994 *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers* **33** 33
- [56] Hu X J, Shen Y G, Hao X P, Wang B Y 2009 *Diamond Relat. Mater.* **18** 210
- [57] Zhang B, Zhang P, Wang J, Zhu F, Cao X Z, Wang B Y, Liu C L 2013 *Nucl. Phys. Rev.* **30** 471
- [58] Xu N N, Li G P, Wang Y B, Zhong H P, Li T J, Gong H F, Wang B Y, Li Z X 2012 *Nucl. Sci. Tech.* **35** 98 (in Chinese) [许楠楠, 李公平, 王云波, 钟火平, 李天晶, 龚恒凤, 王宝义, 李卓昕 2012 核技术 **35** 98]
- [59] Liu Y, Wang G, Wang S C, Yang J H, Chen L, Qin X Q, Song B, Wang B Y, Chen X L 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 087205
- [60] Zhang M L, Yang R X, Li Z X, Cao X Z, Wang B Y, Wang X H 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 017103 (in Chinese) [张明兰, 杨瑞霞, 李卓昕, 曹兴忠, 王宝义, 王晓晖 2013 物理学报 **62** 017103]
- [61] Pan S, Mandal A, Roychowdhury A, Gupta S 2015 *Appl. Phys. A* **120** 221
- [62] Blakie D E, Zalloum O H Y, Wojcik J, Irving E A, Knights A P, Mascher P, Simpson P J 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 053517
- [63] Zhang L J, Wang T, Li J, Hao Y P, Liu J D, Zhang P, Cheng B, Zhang Z W, Wang B Y, Ye B J 2012 *Thin Solid Films* **525** 68
- [64] Onuma T, Chichibu S F, Uedono A, Yoo Y Z, Chikyow T, Sota T, Kawasaki M, Koinuma H 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 5586
- [65] Tuomisto F, Kuittinen T, Zajac M, Doradziński R, Wasik D 2014 *J. Cryst. Growth* **403** 114
- [66] Elsayed M, Krause-Rehberg R, Korff B, Ratschinski I, Leipner H S 2013 *Eur. Phys. J. B* **86** 358
- [67] Hao X P, Yu R S, Wang B Y, Chen H L, Wang D N, Ma C X, Wei L 2007 *Appl. Surf. Sci.* **253** 6868
- [68] Uedono A, Tanigawa S, Ogura A, Ono H, Suzuki R, Ohdaira T, Mikado T 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 1659
- [69] Kar S, Biswas S, Chaudhuri S, Nambissan P M G 2005 *Phys. Rev. B* **72** 075338
- [70] Wei L, Tabuki Y, Tanigawa S 1993 *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers* **32** 7
- [71] Liu Z M, Yi Y, Li J H, Woo S I, Wang B Y, Cao X Z, Li Z X 2013 *Chem. Commun.* **49** 7726
- [72] He C Z, She X D, Peng Z, Zhong J P, Liao S Q, Gong W, Liao J H, Kong L X 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 12175
- [73] Ma C X, Zhou C L, Qin X B, Wang B Y, Wei L, Kui R X, Qian H J, Su R, Zhong J 2004 *Nucl. Sci. Tech.* **27** 943 (in Chinese) [马创新, 周春兰, 秦秀波, 王宝义, 魏龙, 奎热西, 钱海杰, 苏润, 钟俊 2004 核技术 **27** 943]

REVIEW

Advances in applications of positron annihilation spectroscopy to investigating semiconductor microstructures*

Cao Xing-Zhong^{1)†} Song Li-Gang¹⁾²⁾ Jin Shuo-Xue¹⁾ Zhang Ren-Gang²⁾
Wang Bao-Yi¹⁾ Wei Long¹⁾

1) (Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

2) (College of Science, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430000, China)

(Received 30 August 2016; revised manuscript received 18 October 2016)

Abstract

Positron annihilation spectroscopy has unique advantage for detecting the micro-defects and microstructures in materials, especially for investigating the negatively charged defects such as cation vacancies in semiconductors. It is a powerful tool to characterize the important features for vacancy-type defects localized electron states within the forbidden energy gap and cation vacancy which provides the key information about the type and distribution of micro-defects. Positron annihilation lifetime and Doppler broadening spectroscopy are the major methods of analyzing the vacancy formation, evolution and distribution mechanism. Importantly, the slow positron beam technique can provide the dependences of surface, defect and interface microstructure information on depth distribution in semiconductor thin film. Vacancy and impurity elements can change the ambient electron density in material. They also induce the middle band, which will have dramatic effects on optical and electrical performance. And the variation of electron density will exert further influences on the positron-electron annihilation mechanism and process. For the fundamental experiments in semiconductors, fabrication technology, thermal treatment, ion implantation/doping, irradiation etc, positron annihilation spectroscopy technology has been extensively applied to detecting the detailed electron density and momentum distribution, and gained the information about microstructure and defects. It can guide the fundamental researches in experiment and give optimal design of the technology and properties about semiconductors. In principle, defect concentrations can be derived and an indication can be obtained about the nature of the defect. Results are presented showing that cation vacancies can be easily detected. Also charge states and defect levels in the band gap are accessible. By combining the positron annihilation spectroscopy with optical spectroscopies or other experimental methods, it is possible to give detailed identifications of the defects and their chemical surroundings. The positron annihilation spectroscopy technology is a very special and effective nuclear spectroscopy analysis method in studying semiconductor microstructure. In this review, the research progress in applications of positron annihilation spectroscopy technology to semiconductors is reported, which focuses on the experimental results from the Positron Research Platform located in Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences. Under different growth modes and ways of treating semiconductors, the experimental results about the internal micro-defect formation mechanism of material, evolution mechanism, and defect feature research progress are reviewed. Future challenges including the analysis of electro-positivity vacancy (i.e. oxygen vacancy) and of multi-ion implantation phenomena are also presented. New technologies such as digitization and new theory will make the positron annihilation spectroscopy portable and reliable.

Keywords: positron annihilation spectroscopy, semiconductor, electron density and momentum distribution, microstructure

PACS: 78.70.Bj, 64.70.kg, 98.38.Am, 91.60.Ed

DOI: 10.7498/aps.66.027801

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 0275076, 10575112, 60606011, 10835006, 11175191, 11475193, 11475197, 11575205, 11505192).

† Corresponding author. E-mail: caoxzh@ihep.ac.cn