

# 电子顺磁共振 “ $\text{As}_{\text{Ga}}$ ” 的光淬灭行为与 EL2 亚稳态机理

邹元熹

汪光裕

(中国科学院上海冶金研究所)

1987 年 6 月 29 日收到

根据 Goltzene 等人最近关于原生 LEC, HB, 压缩变形和中子辐照 GaAs 中电子顺磁共振 (EPR) “ $\text{As}_{\text{Ga}}$ ” 谱低温光淬灭实验结果, 结合 Baraff 和 Schlüter 最近关于 EL2 亚稳态的理论计算, 本文认为可进一步证实作者之一在 1981 年提出的 EL2 ( $\text{As}_{\text{Ga}}\text{V}_{\text{As}}\text{V}_{\text{Ga}}$ ) 缺陷模型, 同时还对 Wager 和 Van Vechten 最近提出的 EL2 ( $\text{As}_{\text{Ga}}\text{V}_{\text{As}}\text{V}_{\text{Ga}}$ ) 的亚稳态机理加以评述和修正.

## 一、引 言

我们<sup>[1]</sup>已总结了 EL2 缺陷的化学、晶体学和低温光淬灭等三个主要特征. 本文着重讨论它的低温光淬灭行为, 以期揭示出更为细致的微观本性.

最近 Goltzene 等人<sup>[2]</sup>进行了原生、压缩变形和中子辐照 GaAs 的 EPR 实验. 他们指出: 1) 原生和压缩变形 GaAs 中 EPR “ $\text{As}_{\text{Ga}}$ ” 具有低温光淬灭行为, 而中子辐照 GaAs 中 EPR “ $\text{As}_{\text{Ga}}$ ” 无此行为; 2) 在原生 HB GaAs 中 EPR “ $\text{As}_{\text{Ga}}$ ” 单纯显示四线谱 Q (Quadruplet), 而 LEC GaAs 中 EPR “ $\text{As}_{\text{Ga}}$ ” 除 Q 谱外还叠加着两个较弱的单线谱  $S_1$  和  $S_2$  (singlets); 3) 原生 HB 和 LEC GaAs 样品在低温持久光照下, 上述 Q 谱淬灭而  $S_1$  和  $S_2$  谱增强; 4) 原生和压缩变形 GaAs 中 EPR “ $\text{As}_{\text{Ga}}$ ” 谱的 hf 常数明显比中子辐照样品情况大.

我们结合与他们合作的一些工作<sup>[3-5]</sup>, 并联系 Baraff 和 Schlüter 最近的理论计算结果<sup>[6]</sup>, 可进一步指出中子辐照 GaAs 中 EPR “ $\text{As}_{\text{Ga}}$ ” 主要表征孤立  $\text{As}_{\text{Ga}}$ , 而原生和压缩变形 GaAs 中 EPR “ $\text{As}_{\text{Ga}}$ ” 主要表征  $\text{As}_{\text{Ga}}\text{V}_{\text{As}}\text{V}_{\text{Ga}}$  络合物, 后者即为 EL2. 为阐述清楚起见, 本文用作者之一<sup>[7]</sup>提出的 EL2 应变模型生成机理来导出 EL2 的稳态构型, 然后着重用 EPR “ $\text{As}_{\text{Ga}}$ ” 低温光淬灭行为为进一步证实作者之一<sup>[8]</sup>早先提出的 EL2 缺陷模型—— $\text{As}_{\text{Ga}}\text{V}_{\text{As}}\text{V}_{\text{Ga}}$ . 同时, 还对 Wager 和 Van Vechten<sup>[9]</sup> 最近提出的 EL2 ( $\text{As}_{\text{Ga}}\text{V}_{\text{Ga}}\text{V}_{\text{As}}$ ) 亚稳态机理加以评述和修正.

## 二、EL2 缺陷的低温光电容淬灭

EL2 缺陷的低温光电容淬灭行为早在 1977 年被发现<sup>[10]</sup>. Vincent 等人<sup>[11]</sup>设想 EL2

缺陷受低温光照跃迁时一部分基态(0)转变成亚稳态( $0^*$ ),  $0^*$ 比0具有更大的晶格弛豫,并且 $0 \rightarrow 0^*$ 的过程由电子内部跃迁所引起(即它们具有相同电荷态),故可解释EL2的低温光电容淬灭行为。然而,他们未能指出该过程的微观本质。

Wager 和 Van Vechten<sup>[9]</sup>最近比较了文献中提出的各种EL2模型后,著文表示赞同我们1981年从半导体物理化学角度提出的 $\text{As}_{\text{Ga}}\text{V}_{\text{As}}\text{V}_{\text{Ga}}$ 原子组成,因为它能与Dannefacer 和 Kerr<sup>[12]</sup>最近的正电子湮灭实验以及 Baraff 和 Schlüter<sup>[6]</sup>的EL2亚稳态理论计算相符合。前者已发现GaAs中存在着与EL2浓度相仿的 $\text{V}_{\text{As}}\text{V}_{\text{Ga}}$ 双空位,后者已指出 $\text{As}_{\text{Ga}}\text{V}_{\text{As}}$ 缺陷对可构成EL2亚稳态“触发器”。Wager 和 Van Vechten 与我们的观点虽已接近,然而,在EL2缺陷微观构型上仍存在着一些分歧。目前,我们正在与他们进行较深入的讨论。

Wager 和 Van Vechten<sup>[9]</sup>提出的EL2缺陷稳态构型及其亚稳态转变机理如下: 1) EL2稳态构型中 $\text{As}_{\text{Ga}}$ 周围应有4个最邻近As原子 $\text{V}_{\text{Ga}}$ 与 $\text{V}_{\text{As}}$ 相连并分别位于 $\text{As}_{\text{Ga}}$ 的次邻层和第三邻层; 2) 低温光照时,首先是EL2稳态构型中 $\text{V}_{\text{Ga}}$ 内部跃迁,并促进 $\text{As}_{\text{Ga}}$ 最邻层的一个 $\text{As}_{\text{As}}$ 原子跳入 $\text{V}_{\text{Ga}}$ ,以致 $\text{As}_{\text{Ga}}$ 最邻层和次邻层分别出现新的 $\text{V}_{\text{As}}$ 和 $\text{As}_{\text{Ga}}$ (称之为EL2的过渡状态);然后由于库仑排斥作用使原来的 $\text{As}_{\text{Ga}}$ 原子跳入 $\text{V}_{\text{As}}$ ,其结果是在新的 $\text{As}_{\text{Ga}}$ 反位原子最邻层和次邻层分别出现彼此不相连的 $\text{V}_{\text{As}}$ 和 $\text{V}_{\text{Ga}}$ ,即EL2的亚稳态构型; 3) 由于As原子的hopping能量为0.9eV左右, $\text{V}_{\text{Ga}}$ 电离能为1.35eV左右,故0.9—1.35eV能量范围的光子可使EL2从0转变成 $0^*$ ; 4) 由于0和 $0^*$ 两个构型中仅 $\text{V}_{\text{Ga}}$ 和 $\text{V}_{\text{As}}$ 与 $\text{As}_{\text{Ga}}$ 的相对位置有所差异,根据其它文献<sup>[13]</sup>的理论计算结果,0与 $0^*$ 的电离能相近,即它们应具有相同的电荷态。从而解释了EL2的低温光电容淬灭行为。

Wager 和 Van Vechten 所提出的EL2缺陷稳态构型及其亚稳态转变机理见图1所示。

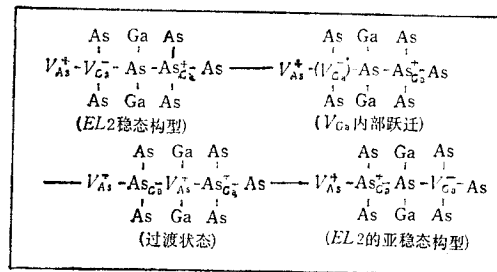


图1 Wager 和 Van Vechten 提出的 EL2 稳态构型及其亚稳态转变机理示意图

### 三、对 EPR “ $\text{As}_{\text{Ga}}$ ” 低温光淬灭行为的解释

#### 1. EL2 缺陷的应变模型生成机理

我们认为 EL2 缺陷( $\text{As}_{\text{Ga}}\text{V}_{\text{As}}\text{V}_{\text{Ga}}$ )稳态构型中 $\text{As}_{\text{Ga}}$ 反位原子与 $\text{V}_{\text{As}}\text{V}_{\text{Ga}}$ 双空位

相连,其中  $V_{As}$  和  $V_{Ga}$  分别位于  $As_{Ga}$  的最邻层和次邻层(与 Wager 和 Van Vechten 给出的构型有所区别)。这是由 GaAs 晶体中 EL2 缺陷生成机理所决定的。

作者之一<sup>[14]</sup>曾指出,在富 As 条件下生长的 GaAs 晶体刚凝固时体内点缺陷主要以  $(V_{Ga})_2$  形态存在。继续冷却过程中体内还将出现位错,并在位错附近聚集着较大的应变能。由于应变能有利于空位间聚合,故两个 Ga 空位通过中间的 As 原子位移而生成了  $As_{Ga}V_{As}V_{Ga}$  三元络合物。这就是 EL2 缺陷应变模型生成机理,其反应示意图见图 2。据此已在另一文<sup>[7]</sup>中解释了 EL2 与晶体中位错呈平行关系的现象。

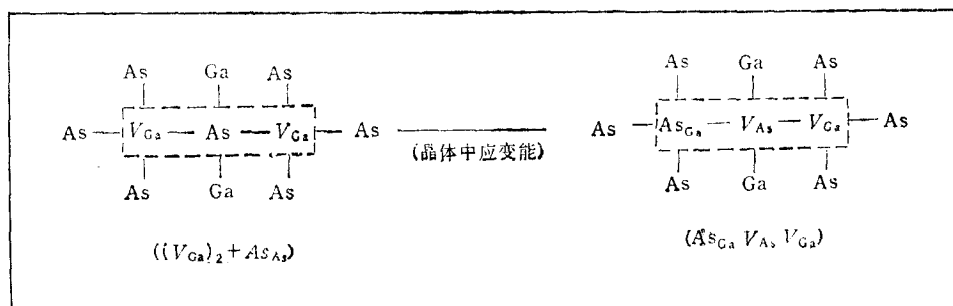


图2  $As_{Ga}V_{As}V_{Ga}$  的应变模型生成机理示意图

## 2. EPR “ $As_{Ga}$ ” Q 谱的低温光淬灭

Baraff 和 Schlüter<sup>[6]</sup>用 Green 函数方法计算了  $As_{Ga}V_{As}$  缺陷对中  $As_{Ga}$  反位原子向最邻近的  $V_{As}$  方向移动过程的能量演变曲线,发现缺陷价电子从深  $A$  对称态向浅  $E$  对称态内部跃迁时可使  $As_{Ga}$  反位原子朝  $V_{As}$  方向弛豫到一定距离(约 0.35 晶格间距),出现亚稳态。他们还强调指出,上述结果可适用于  $As_{Ga}V_{As}$  与第三个点缺陷相缔合的情况,故称  $As_{Ga}V_{As}$  缺陷对构成了 EL2 亚稳态触发器。

这些理论计算结果应用到我们的 EL2 缺陷模型,则由于缺陷中电子内部跃迁可使  $As_{Ga}V_{As}V_{Ga}$  中  $As_{Ga}$  反位原子向  $V_{As}V_{Ga}$  双空位方向弛豫一定距离,呈现亚稳态。考虑到  $As_{Ga}V_{As}$  与  $V_{Ga}$  相缔合,  $As_{Ga}$  弛豫距离可能大于 0.35 晶格间距,亦即在 EL2 亚稳态构型中  $As_{Ga}$  反位原子濒于消失, EPR “ $As_{Ga}$ ” Q 谱便出现淬灭。应该指出,该弛豫距离的精确值尚待作进一步理论计算。

我们<sup>[15]</sup>曾用 EPR 基本理论和量子化学计算讨论了  $As_{Ga}$ ,  $As_{Ga}V_{Ga}$ ,  $As_{Ga}V_{As}$  和  $As_{Ga}V_{As}V_{Ga}$  等缺陷,已指出它们可呈现相似的 EPR “ $As_{Ga}$ ” Q 谱,但当  $As_{Ga}$  与有关空位缔合后 Q 谱将出现线宽减小和 hf 常数增加。我们在另一文中<sup>[16]</sup>已鉴别它所对应的缺陷为孤立  $As_{Ga}$ , 即不是 EL2。

Goltzene 等人进一步发现中子辐照样品的 Q 谱不能显示低温光淬灭行为,结合上述 Baraff 和 Schlüter 的理论计算结果,更加证实了中子辐照样品中  $As_{Ga}$  反位原子的最邻近格点处无  $V_{As}$  存在。由此,我们认为 EPR “ $As_{Ga}$ ” Q 谱有无低温光淬灭行为可作为相应缺陷中  $As_{Ga}$  反位原子最邻层有无  $V_{As}$  存在的另一重要判据。

### 3. Q 谱低温光淬灭时 $S_1$ 和 $S_2$ 谱增强的现象

原生和压缩变形 GaAs 样品的 EPR “ $As_{Ga}$ ” 谱在低温光照条件下都出现 Q 谱的淬灭和单线谱 ( $S_1$  和  $S_2$ ) 的增强. 我们认为, 这些现象可进一步证实我们提出的 EL2 缺陷模型.

在未畸变的  $As_{Ga}V_{As}V_{Ga}$  三元络合物缺陷中,  $V_{As}V_{Ga}$  双空位可看作逆磁中心, 即不能显示 EPR 讯号. 但当  $As_{Ga}$  反位原子向  $V_{As}V_{Ga}$  弛豫时, 必然会出现两个体积不等的单空位型缺陷, 它们理应显示出两个可分辨的 EPR 单线谱. 注意到  $As_{Ga}$  向  $V_{As}V_{Ga}$  弛豫较大距离时  $As_{Ga}$  濒于消失, 则可解释低温光照实验中原生和压缩变形样品的 EPR “ $As_{Ga}$ ” Q 谱淬灭而  $S_1$  和  $S_2$  谱强度增强的现象.

### 4. 关于 LEC 和 HB GaAs 的 EPR “ $As_{Ga}$ ” 谱的差异

LEC GaAs 在未经低温光照情况下, EPR “ $As_{Ga}$ ” 显示 Q 谱的同时已出现了较弱的  $S_1$  和  $S_2$  单线谱. 我们推测其原因如下: LEC GaAs 晶体中通常位错密度(应变能)较大, 即使在 EL2 缺陷稳态构型 ( $As_{Ga}V_{As}V_{Ga}$ ) 中  $As_{Ga}$  反位原子已出现了较小的晶格弛豫(晶格畸变). 但只有在低温光照条件下,  $As_{Ga}$  才能弛豫较大距离, 使 EL2 缺陷转变成亚稳态构型. 实验已证实<sup>[17]</sup>, LEC 晶体中 EL2 比 HB 晶体中 EL2 具有更高的光淬灭速度, 也正表明了两者的构型上仍存在着细微的差异. 这将涉及到最近学术界颇感兴趣的“EL2 族”现象, 我们已在另一文中作了较详细的论述<sup>[18]</sup>.

## 四、EL2 亚稳态机理的讨论——与 Wager 和 Van Vechten 的分歧

关于 Wager 和 Van Vechten 提出的 EL2 稳态构型及其亚稳态机理, 我们认为有下面三点值得商榷: 1) 在该机理中,  $As_{Ga}$  反位原子始终存在(见图 1), 很难解释 EPR “ $As_{Ga}$ ” 谱的低温光淬灭行为; 2) 他们虽然赞同 Baraff 和 Schlüter 关于 EL2 亚稳态理论计算结果, 但他们提出的机理较难与该理论相联系; 3) 他们认为 EL2 稳态构型中  $As_{Ga}$  与  $V_{Ga}V_{As}$  相分离, 但未能指出导致两者分离的原因.

我们认为 EL2( $As_{Ga}V_{As}V_{Ga}$ ) 稳态构型中  $V_{As}$  和  $V_{Ga}$  相连并分别位于  $As_{Ga}$  反位原子的最邻层和次邻层, 它是由晶体生长后冷却过程中 ( $V_{Ga}$ )<sub>2</sub> 转变而来的. 我们赞同 Wager 和 Van Vechten 关于  $V_{Ga}$  内部跃迁会引起  $As_{Ga}$  反位原子的位移, 以及  $As_{Ga}$  与周围空位的相对位置不会显著影响它们的络合缺陷的电离能等观点. 然而, 我们对他们提出的 EL2 亚稳态机理作了如下修正: 在  $T < 100K$  低温下用  $0.9eV < h\nu < 1.35eV$  的光照射, EL2( $As_{Ga}V_{As}V_{Ga}$ ) 稳态构型中  $V_{Ga}$  出现电子内部跃迁, 通过该电子激发能转变成动能, 便引起  $As_{Ga}$  反位原子向与其相连的  $V_{As}V_{Ga}$  双空位方向弛豫, 成为 EL2 的亚稳态构型. 上述  $0.9eV$  恰为 As 原子 hopping 所需能量,  $1.35eV$  恰为  $V_{Ga}$  的电离能. 将 EL2 稳态 0 向亚稳态  $0^*$  转变的过程与 Baraff 和 Schlüter<sup>[6]</sup> 的  $As_{Ga}$  反位原子向  $V_{As}$  方向移动的能量演变曲线相对照, 在 EL2 亚稳态机理中  $As_{Ga}$  反位原子似应出现较

大的晶格弛豫, 但若从  $0^*$  返回  $0$  必须克服  $0.30\text{eV}$  的势垒高度<sup>[11]</sup>, 故只有借助提高温度等方式才能使  $\text{As}_{\text{Ga}}$  原子返回到原来的正常格点。

根据 Baraff 和 Schlüter<sup>[6]</sup> 理论计算结果,  $\text{As}_{\text{Ga}}$  向  $V_{\text{As}}$  方向弛豫过程中仅涉及电子内部跃迁, 不会引起电荷态的变化, 即  $0$  和  $0^*$  的净电荷应该相同。因此可解释 EL2 的低温光电容淬灭行为。又由于在我们提出的 EL2 稳态构型中,  $\text{As}_{\text{Ga}}V_{\text{As}}$  缺陷对与  $V_{\text{Ga}}$  相连, 在低温光照下  $\text{As}_{\text{Ga}}$  向  $V_{\text{As}}V_{\text{Ga}}$  双空位弛豫距离似应大于  $0.35$  晶格间距 (Baraff 和 Schlüter 关于  $\text{As}_{\text{Ga}}V_{\text{As}}$  缺陷对情况的计算值), 以致使  $\text{As}_{\text{Ga}}$  反位原子濒于消失。所以又能解释在低温光照下 EL2 缺陷的 EPR “ $\text{As}_{\text{Ga}}$ ” Q 谱淬灭和两个单线谱 ( $S_1$  和  $S_2$ ) 增强的实验结果。

## 五、结 论

1. 根据 EPR “ $\text{As}_{\text{Ga}}$ ” 低温光淬灭实验结果, 可进一步证实中子辐照 GaAs 中 EPR “ $\text{As}_{\text{Ga}}$ ” 主要表征孤立  $\text{As}_{\text{Ga}}$ , 而原生和压缩变形 GaAs 中 EPR “ $\text{As}_{\text{Ga}}$ ” 主要表征  $\text{As}_{\text{Ga}}V_{\text{As}}V_{\text{Ga}}$  络合物, 后者即为 EL2 缺陷。

2. 本文提出的 EL2 缺陷构型 ( $\text{As}_{\text{Ga}}V_{\text{As}}V_{\text{Ga}}$ ) 及其亚稳态机理不仅可解释 EL2 的低温光电容淬灭行为而且也可解释低温 EPR 光淬灭行为, 并与文献中有关理论计算结果相符合, 似比 Wager 和 Van Vechten 提出的相应观点更为合理。

- [1] 邹元熾, 汪光裕, 稀有金属(国外版), **6**(1987), 81.
- [2] A. Goltzene, B. Meyer and C. Schwab, *J. Appl. Phys.*, **59**(1986), 2812.
- [3] Wang Guangyu, Zou Yuanxi, S. Benakki, A. Goltzene and C. Schwab, Proc. of 4th Int. Conf. on Semi-Insulating III-V Materials, Ohmsha, Japan, (1986), 398.
- [4] S. Benakki, A. Goltzene, C. Schwab, Wang Guangyu and Zou Yuanxi, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **138**(1986), 1431.
- [5] Wang Guangyu, Zou Yuanxi, S. Benakki, A. Goltzene and C. Schwab, to be published in *J. Appl. Phys.*
- [6] G. A. Baraff and M. Schlüter, *Phys. Rev. Lett.*, **55**(1985), 2340.
- [7] Zou Yuanxi, *Materials Letters*, **5**(1987), 203.
- [8] Zou Yuanxi, 1982 Gallium Arsenide and Related Compounds (Inst. Phys. Conf. Ser. No. 63), (1981), p. 185.
- [9] J. F. Wager and J. A. Van Vechten, *Phys. Rev.*, **B**, **35**(1987), 2330.
- [10] D. Bois and G. Vincent, *J. Phys. Lett.*, **38**(1977), 351.
- [11] G. Vincent, D. Bois and A. Chantre, *J. Appl. Phys.*, **53**(1982), 3643.
- [12] S. Dannefacier and D. Kerr, *J. Appl. Phys.*, **60**(1986), 591.
- [13] O. F. Sankey and J. D. Dow, *Phys. Rev.*, **B26**(1982), 3243.
- [14] 邹元熾, 稀有金属(国外版), **5**(1986), 241.
- [15] 汪光裕, 博士学位论文, 中国科学院上海冶金研究所, (1986).
- [16] 汪光裕, 邹元熾, S. Benakki, A. Goltzene and C. Schwab, 固体电子学研究进展, **8**(1988), 1; 16.
- [17] M. Tanguchi and T. Ikoma, *Appl. Phys. Lett.*, **45**(1984), 19.
- [18] Zou Yuanxi, “A Tentative Identification of Member of EL2 Family in GaAs”, to be published in *Phys. Stat. Sol. (b)*.

## PHOTOQUENCHING OF ELECTRONIC PARAMAGNETIC RESONANCE “As<sub>Ga</sub>” AND METASTABLE MECHANISM OF EL2 DEFECT IN GaAs

ZOU YUAN-XI    WANG GUANG-YU

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica)

### ABSTRACT

We have discussed EL2 metastable mechanism combining with the theoretical calculations for the EL2 metastable “actuator” performed by Baraff and Schluter. On the basis of the experimental data for the Electronic Paramagnetic Resonance (EPR) “As<sub>Ga</sub>” photoquenchings performed by Goltzene et al., we suggest that the As<sub>Ga</sub>V<sub>As</sub>V<sub>Ga</sub> atomic model, in which V<sub>As</sub> and V<sub>Ga</sub> are situated in the 1st and 2nd neighboring layers around As<sub>Ga</sub> antisite atom respectively, can be used for interpreting not only the capacitance but also the EPR “As<sub>Ga</sub>” photoquenching. This model seems more reasonable than As<sub>Ga</sub>V<sub>Ga</sub>V<sub>As</sub>, in which V<sub>Ga</sub> and V<sub>As</sub> are situated in the 2nd and 3rd neighboring layers around As<sub>Ga</sub> antisite atom respectively, as suggested by Wager and Van Vechten.

In addition, our discussion has further supported the identification of the EPR “As<sub>Ga</sub>” defect in n<sup>0</sup>-irradiated GaAs as an isolated As<sub>Ga</sub> antisite atom, and has also shown a slight difference between EL2 defect configurations in LEC and HB GaAs crystals, which would be associated with the EL2 family phenomenon.