

Al/GaAs 界面微结构的慢正电子束研究*

翁惠民¹⁾ 周先意^{1,2,5)} 徐纪华¹⁾ 孙式军¹⁾

朱警生³⁾ 武淑兰¹⁾ 韩荣典^{1,3,4)}

1)(中国科学技术大学近代物理系,合肥 230027)

2)(中国科学院国际材料物理中心,沈阳 110015)

3)(中国科学院中国科学技术大学结构研究开放实验室,合肥 230026)

4)(中国科学院上海冶金研究所离子束开放实验室,上海 200050)

5)(中国高等科学技术中心,北京 100080)

摘 要

基于正电子扩散方程,对于线形全吸收型等特殊的界面模型,求得了正电子湮没辐射多普勒展宽 S 参数与单能慢正电子入射能量 E 之间函数关系 $S(E)$ 的解析表达式. 测量不同膜厚、不同退火条件下 Al/GaAs 的 $S(E)$, 用所得解析式拟合实验数据,发现 Al/GaAs 界面系统与线形全吸收型界面模型符合得很好. 通过拟合,得出了界面 S 参数 S_1 及其与膜厚和退火温度的关系,由此对界面微结构及其动力学特性作了讨论.

一、引 言

鉴于界面在电子工程和材料科学中的重要作用,界面性质的研究受到了人们的高度重视,已经发展了多种方法来研究界面的微结构,例如:俄歇电子能谱、透射电镜、卢瑟福背散射等测试手段都已趋于成熟,但界面微结构的无损检验却一直是个难题. 由于正电子湮没特性与其所处环境密切相关,因而正电子湮没技术 (PAT) 用作研究、测量固体中缺陷类型及浓度是十分有效的. 但由于常规正电子技术所使用的正电子束具有较大的能量展宽,往往不利于分析固体浅表界面、离子注入区、各种应变层等非均匀结构系统和微观结构. 能量连续可调的单能慢正电子束,通过改变其入射能量可注入到固体的不同深度,所以探测并分析其湮没. 光子能谱就可得到不同深度缺陷的分布情况,与现有的其它各种结构分析方法相比,慢正电子技术以其缺陷灵敏性及无损检验等特性而具有独到之处.

本文将通过慢正电子束技术分析 Al/GaAs 系列样品,讨论不同镀膜厚度及不同退火

* 国家自然科学基金、中国科学院中国科学技术大学结构研究开放实验室和上海冶金研究所离子束实验室资助.

条件下该界面的微结构特点,在实验结果的处理上,将一改以往由多普勒展宽线形 S 参数随正电子注入能量的变化趋势对样品结构作定性估计的方法.为得到较为量化的结果,由正电子扩散方程出发,对正电子在固体中的扩散行为进行了理论上的分析,通过线形全吸收型界面模型的建立,揭示 Al/GaAs 界面系统的微观运动过程.

二、实验安排

本实验使用中国科技大学的慢正电子束装置^[3].由²²Na 放射源发射的能量为几百 keV 的正电子照射到钨慢化体上,钨表面再发射的能量约 1eV 的慢正电子经收集、加速,形成单能(FWHM<2eV)的束流被输送到靶区.束流强度为 2×10^{-4} /s.样品台电位由 30kV 稳压电源供给,使入射到靶上的正电子能量可在较大范围(0—20keV)内调节.靶室真空度保持在 1×10^{-4} Pa 以下.慢正电子的湮没光子能谱用高纯锗探测器测量,它对⁸⁵Sr 的 514keV γ 射线能量分辨率(FWHM)为 1.12keV.探测器所测能谱用一台 IBM-PC/XT4096 道多道分析器记录.

实验所用样品为香港大学物理系提供的一系列 Al/GaAs 样品,基底为 GaAs 单晶(未掺杂),表面为(110)面.为防止表面的严重氧化,基底表面在镀膜前用 NH_4^+ 离子进行了钝化处理^[4].Al 膜的生长是通过电阻蒸发的方法实现的,其生长速率为 30—50 Å/s,Al 纯度为 99.999%,镀膜时真空为 1×10^{-4} Pa.各样品膜厚及退火温度各不相同.其中退火是在常压之下的保护气体(Forming Gas (80%N₂, 20%H₂))中进行的,退火时间为 30min.

本实验采用正电子湮没的多普勒技术.由于不同动量湮没电子对 511keV 能峰的谱形贡献不同,可以定义各种线形参数来表示实测谱的形状特征,根据这些参数的变化来研究样品缺陷和相变等问题.我们使用的 S 参数定义如下:

$$S = \int_{-a}^{+a} C(E)dE / \int_{-\infty}^{+\infty} C(E)dE. \quad (1)$$

式中 $C(E)$ 是去除了本底的实验谱; $(-a, a)$ 是以 511keV 为能量坐标原点的能量区间,这里取为 $(511 \pm 1\text{keV})$. S 参数的变化主要受峰中心区相对计数的影响,因而主要反映正电子与小动量电子湮没的情况.在有缺陷存在的地方,电子密度减少,其中高动量的核心电子减少的比例大得多.由于固体材料中各种缺陷,特别是空位式缺陷对正电子有一定捕获能力,因而在缺陷区的湮没能谱中低动量电子贡献比重增大,即此时 S 参数变大,测量时,考虑到统计精度,要求每谱峰计数为 1×10^5 .

三、线形界面模型

正电子入射到样品中后,在极短的时间内($\sim 1\text{ps}$)热化,此时正电子的分布被称为注入轮廓.

美国 BNL 由 Monte Carlo 方法模拟正电子注入电子气的行为,得到正电子注入轮廓可表示为^[1,2]

$$P(z, E) = \frac{m}{z_0} \left(\frac{z}{z_0}\right)^{m-1} \exp[-(z/z_0)^m], \quad (2)$$

$$z_0 = \bar{z} / \Gamma\left(\frac{1}{m} + 1\right), \quad (3)$$

$$\bar{z} = \frac{\alpha}{\rho} \cdot E^n, \quad (4)$$

上式中 ρ 为材料密度, E 为正电子注入能量, $\Gamma\left(\frac{1}{m} + 1\right)$ 为伽玛函数, α, n, m 为常数,

$$\alpha = 4.00 \times 10^2 \text{g/cm}^2 \cdot \text{keV}^n \quad (5)$$

$$n = 1.6; \quad (6)$$

$$m = 2. \quad (7)$$

热化后的正电子在物质中的行为可用扩散方程加以描述^[1,2]. 由费克第二定律及各种修正项可得正电子扩散方程为

$$\frac{\partial n(z)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(z)}{\partial z^2} - \frac{n(z)}{\tau_{\text{eff}}} + \dot{n}_0(z), \quad (8)$$

式中 $n(z)$ 为正电子密度, D 为正电子扩散系数, τ_{eff} 为正电子自由扩散的有效寿命, $\dot{n}_0(z)$ 为热化正电子沉积速率, 即单位时间内到达 z 处的正电子密度.

1. 对大块固体样品, 即均匀、半无限系统, 可由(8)式解得 S 参数有如下形式:

$$S = S_B + (S_s - S_B) \left\{ 1 - \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{z_0}{L_{\text{eff}}} e^{-(\frac{z_0}{2L_{\text{eff}}})^2} \text{erfc}\left(\frac{z_0}{2L_{\text{eff}}}\right) \right\}, \quad (9)$$

其中 $L_{\text{eff}} = (D\tau_{\text{eff}})^{1/2}$ 为正电子有效扩散长度, S_s 和 S_B 分别表示表面 S 参数及体 S 参数. (8)式的结果是进行界面或其它微结构分析的基础, 由此出发, 可以得到各种均匀材料的表面 S 参数 S_s 、体 S 参数 S_B 和有效扩散长度 L_{eff} . 以便更进一步分析复杂系统的微结构信息.

2. 线形自由扩散型界面模型: 为揭示浅表界面的结构特性, 首先考虑双层结构样品(见图1). 为正确认识正电子对界面的响应特征, 设两种物相间为理想接触, 没有影响正电子自由扩散的任何界面效应存在.

由(8)式可解得此时 S 参数为

$$\begin{aligned} S = & S_s \cdot \left\{ \frac{e^{T/L_0}}{2Q} \cdot I\left(0, \frac{T}{z_0}, \frac{z_0}{2L_0}\right) \left(\frac{D_B}{D_0} \cdot \frac{1}{L_B} + \frac{1}{L_0}\right) \right. \\ & - \frac{e^{-T/L_0}}{2Q} \cdot I\left(0, \frac{T}{z_0}, -\frac{z_0}{2L_0}\right) \cdot \left(\frac{D_B}{D_0} \cdot \frac{1}{L_B} - \frac{1}{L_0}\right) \\ & \left. + \frac{e^{T/L_B}}{2Q} \cdot I\left(\frac{T}{z_0}, \infty, \frac{z_0}{2L_B}\right) \cdot \frac{2}{L_0} \right\} \end{aligned}$$

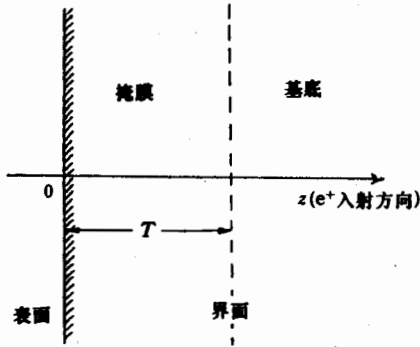


图1 线形自由扩散型界面模型示意图
掩膜厚为 T , 忽略界面层厚度

$$\begin{aligned}
& + S_0 \cdot \{I(0, \frac{T}{z_0}, 0) \\
& + \frac{I(0, \frac{T}{z_0}, \frac{z_0}{zL_0})}{2Q} \cdot [\frac{D_B}{D_0} \cdot \frac{1}{L_B} \cdot (1 - e^{\frac{T}{L_0}}) - e^{\frac{T}{L_0}} \cdot \frac{1}{L_0}] \\
& + \frac{I(0, \frac{T}{z_0}, -\frac{z_0}{zL_0})}{2Q} \cdot [\frac{D_B}{D_0} \cdot \frac{1}{L_B} \cdot (e^{-\frac{T}{L_0}} - 1) - e^{-\frac{T}{L_0}} \cdot \frac{1}{L_0}] \\
& + \frac{I(\frac{T}{z_0}, \infty, \frac{z_0}{2L_B})}{2Q} \cdot 2e^{\frac{T}{L_B}} \cdot [\frac{1}{L_0} \text{ch}(\frac{T}{L_0}) - \frac{1}{L_0}] \} \\
& + S_B \cdot \{I(\frac{T}{z_0}, \infty, 0) \\
& + \frac{D_B}{D_0} \cdot \frac{1}{L_B} \cdot \frac{[I(0, \frac{T}{z_0}, -\frac{z_0}{2L_0}) - I(0, \frac{T}{z_0}, \frac{z_0}{2L_0})]}{2Q} \\
& - \frac{e^{\frac{T}{L_B}}}{Q} \cdot I(\frac{T}{z_0}, \infty, \frac{z_0}{2L_B}) \cdot \frac{1}{L_0} \cdot \text{ch}(\frac{t}{L_0}) \}, \tag{10}
\end{aligned}$$

其中,
$$I(a, b, c) \equiv \int_a^b 2ye^{-(2y+y^2)} dy; \tag{11}$$

$$Q = \frac{D_B}{D_0} \cdot \frac{1}{L_B} \text{sh}(\frac{T}{L_0}) + \frac{1}{L_0} \text{ch}(\frac{T}{L_0}). \tag{12}$$

以上各变量下标“O”代表掩膜中物理量,下标“B”代表基底中物理量,下标“S”代表表面物理量.

3. 线形全吸收型界面模型:这里考虑另一种情形.同样为双层结构,但将双层物相间的界面视为正电子全吸收型,当界面处结合不好,缺陷较多时,这种假设基本成立.

由(8)式同样可解得

$$\begin{aligned}
S = S_s \cdot \{ & \frac{1}{2\text{sh}(\frac{T}{L_0})} [e^{\frac{T}{L_0}} I(0, \frac{T}{z_0}, \frac{z_0}{2L_0}) - e^{-\frac{T}{L_0}} I(0, \frac{T}{z_0}, -\frac{z_0}{2L_0})] \} \\
& + S_0 \cdot \{ I(0, \frac{T}{z_0}, 0) + \frac{(1 - e^{\frac{T}{L_0}})}{2\text{sh}(\frac{T}{L_0})} \cdot I(0, \frac{T}{z_0}, \frac{z_0}{2L_0}) \\
& + \frac{(e^{-\frac{T}{L_0}} - 1)}{2\text{sh}(\frac{T}{L_0})} I(0, \frac{T}{z_0}, -\frac{z_0}{2L_0}) \} \\
& + S_1 \cdot \{ \frac{1}{2\text{sh}(\frac{T}{L_0})} \cdot [I(0, \frac{T}{z_0}, -\frac{z_0}{2L_0}) - I(0, \frac{T}{z_0}, \frac{z_0}{2L_0})] \\
& + e^{\frac{T}{L_B}} \cdot I(\frac{T}{z_0}, \infty, \frac{z_0}{2L_B}) \}
\end{aligned}$$

$$+ S_B \cdot \left\{ e^{-\left(\frac{T}{z_0}\right)^2} - e^{\frac{T}{L_B}} \cdot I\left(\frac{T}{z_0}, \infty, \frac{z_0}{2L_B}\right) \right\}. \quad (13)$$

以上各变量以下标“*I*”代表界面物理量。

至此,得到了线形自由扩散型界面模型和线形全吸收型界面模型的 *S* 参数与正电子入射能量的解析表达式,将其与实际的界面系统的实验数据相比较,即可了解实际界面的微结构特点。

四、结果与讨论

1. 两种线形界面模型与实验结果的比较

为观察 *S* 参数对 Al/GaAs 界面的灵敏性,将线形自由扩散型界面模型及线形全吸收型界面模型与实验结果作了大量的比较. 图 2 为 300 Å Al/GaAs 未退火样品的实验结果,图中实线为全吸收型界面模型的拟合结果,虚线为自由扩散模型的拟合结果. 由此图可见,在实验精度范围内,全吸收型界面模型与实际情况符合得较好,而自由扩散型界面模型却明显不足. 对退火样品,结果也是如此,图 3 为 1500 Å Al/GaAs 系列 400°C 退火样品的实验结果,图中实线为线形全吸收型界面模型的拟合结果,虚线为线形自由扩散型界面模型的拟合结果. 显然,自由扩散型界面模型同样有不足之处,而全吸收型界面模型与实验基本相符.

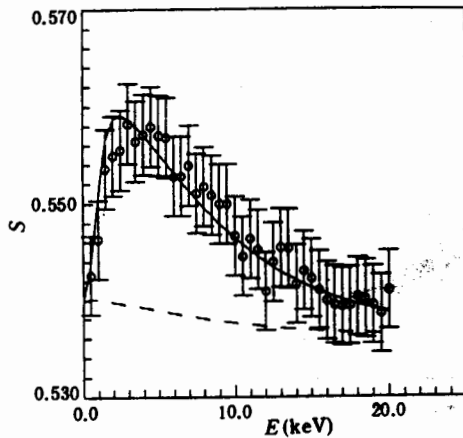


图 2 300 Å Al/GaAs 未退火样品实验结果

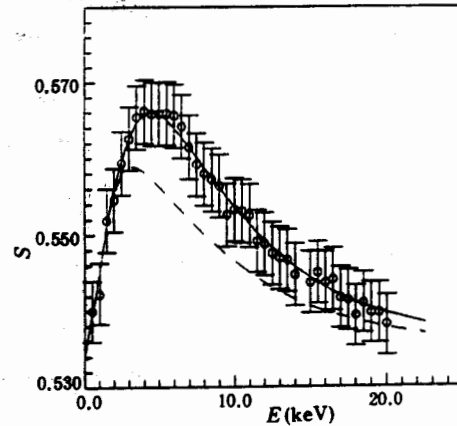


图 3 1500 Å Al/GaAs 400°C 退火样品的实验结果

由上述分析,Al/GaAs 界面系统符合线形全吸收型界面模型,因此,可以线形全吸收型界面模型为基础,研究 Al/GaAs 界面系统的微结构特征.

2. Al/GaAs 界面微结构特征的慢正电子束分析

为使 *S* 参数的分析更加合理,必须对 Al/GaAs 系统的基本特征有一个初步的了解. 在样品制备过程中,Al/GaAs 表面由于受 Al 原子的碰撞,结构上易产生损伤,损伤程度随膜厚增加而增加. 但膜厚的增加却是其自身结构的一个调整过程,膜较薄时,结构较疏松,膜较厚时,结构较致密,通过退火,Al 膜结构也可进行重整,使大量缺陷复合. 在 Al 与 GaAs

间极易发生一种取代反应^[5,6];



当退火温度超过 200—250℃时,这种反应很剧烈,生成较稳定的物相 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$,同时生成游离态的 Ga,由于 Al, Ga 同为 III 主族元素,其原子价态及离子半径等原子结构性质相仿^[7],因而当界面附近的 Al 结构较疏松时, Ga 可以添补 Al 中的空位等缺陷,但当 Al 结构较致密时,游离态 Ga 则在界面附近通过扩散作用形成大量缺陷.这两种运动机制实际上是同步进行的.此时界面附近的缺陷主要形式应为 V_{Al} 或 V_{Ga} .

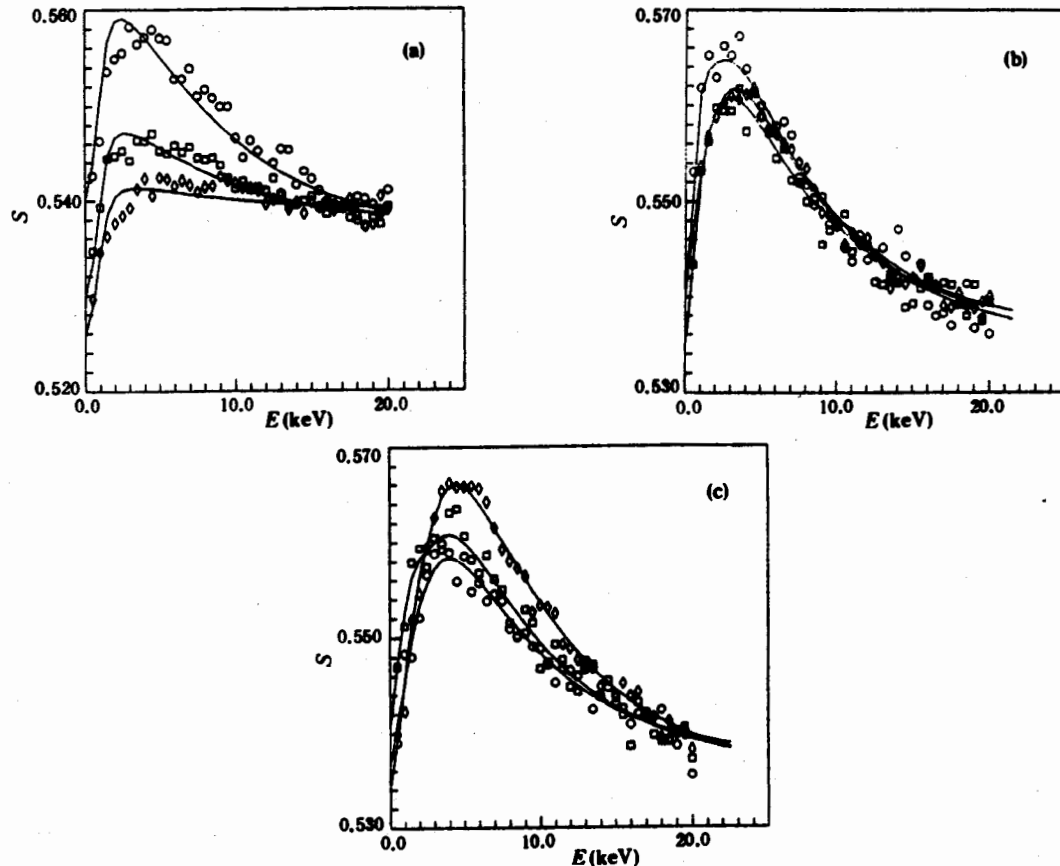


图4 (a)300Å Al/GaAs 系列样品实验结果; (b)1000Å Al/GaAs 系列样品实验结果;

(c)1500Å Al/GaAs 系列样品实验结果

○ 未退火; □ 200℃退火; ◇ 400℃退火;

实线为线形全吸收型界面模型拟合结果

图4为 Al/GaAs 三个厚度系列的实验点及线形全吸收界面模型的拟合曲线.拟合出的各样品界面 S 参数 S_1 见图5.由图可见,对 300Å Al/GaAs 系列, S_1 随退火温度升高而下降;对 1500Å Al/GaAs 系列, S_1 随退火温度升高而上升,对 1000Å Al/GaAs 系列, 200℃退火使 S_1 有下降趋势, 400℃退火使 S_1 有上升趋势.

联系前面的分析可见,对 300Å Al/GaAs 样品,由于 Al 膜较疏松,因而在退火过程

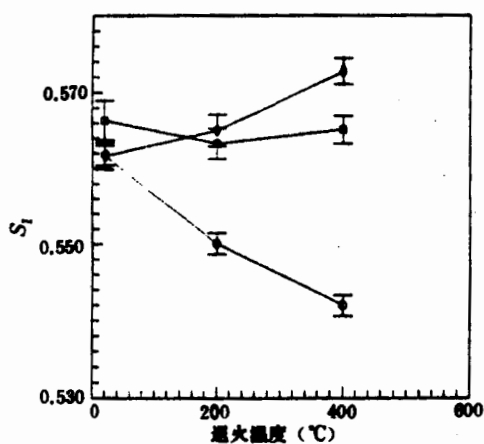


图5 Al/GaAs 界面 S 参数 S_1 与退火温度的关系

○ 300 Å Al/GaAs; □ 1000 Å Al/GaAs;
◇ 1500 Å Al/GaAs

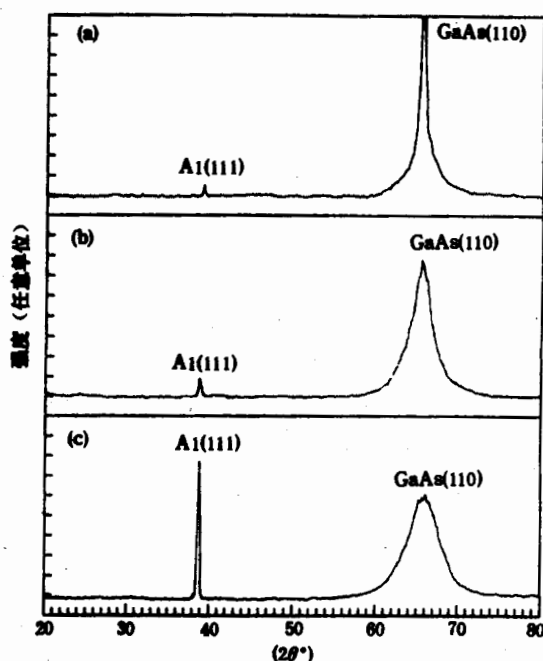


图6 1000 Å Al/GaAs 系列样品

X-射线衍射分析结果

(a) 未退火; (b) 200°C 退火; (c) 400°C 退火

中,其内部主要运动是 $\text{Al}_2\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 的生成,Al 自身结构的重整及 Ga 对 Al 中缺陷的复合,因而 S_1 随退火温度升高而下降. 对 1000 Å Al/GaAs 样品,由于 Al 膜结构比较致密,因而 Ga 的缺陷复合能力已不明显,200°C 退火时 S_1 仅有下降趋势,400°C 退火时又有上升趋势,与 300 Å Al/GaAs 系列相比,此时已有大量新缺陷生成. 对 Al 膜更为致密的 1500 Å Al/GaAs 系列,Ga 的缺陷生成能力大大提高,因而体现在 S_1 随退火温度升高而升高,这说明 S 参数对 Al/GaAs 界面处的 V_{Al} 、 V_{Ga} 比较灵敏,即 V_{Al} 、 V_{Ga} 对正电子有较强的捕获能力. 对 GaAs 基底中的各种缺陷,由于正电子的缺陷灵敏选择性^[4,5],只有 V_{Ga} 具有较强的捕获正电子的能力. 虽然由于 Al 向 GaAs 中的扩散可形成各种缺陷. 例如: V_{As} 、 As_{Ga} 、 Ga_{As} 、 V_{Ga} 等,但 V_{Ga} 易因下列反应被取代^[4]:



因而 V_{Ga} 的浓度较小,由于统计精度不够,尚无法分辨. 这说明对正电子较灵敏的缺陷大都集中在界面附近,因而用线形全吸收型界面模型处理 Al/GaAs 界面系统是完全合理的.

3. X-射线衍射对 S 参数分析的支持

为验证 S 参数分析的可靠性,在中国科技大学结构研究开放实验室对 1000 Å Al/GaAs 系列样品进行了 X 射线衍射分析,结果见图 6. 由图可见 Al 膜随退火温度升高而产生自结构的重整,Al 膜生长过程中沿 (111) 方向高度取向,400°C 退火使取向程度提高,同时亦可见 GaAs 基底在退火过程中的晶格畸变. 由此可见,本文对这方面的讨论是合理的,并且从另一角度反映了界面微结构运动,特别是其缺陷分布的平均效应.

五、结束语

基于正电子扩散方程,对线形全吸收型界面等特殊的模型系统,求得了正电子湮没辐射多普勒展宽 S 参数与单能正电子入射能量 E 之间的函数关系 $S(E)$ 的解析表达式. 测量了不同膜厚、不同退火条件的 Al/GaAs 的 $S(E)$, 用所得解析式拟合实验数据发现, Al/GaAs 界面系统与线形全吸收型界面模型符合得很好. 通过拟合得出了界面 S 参数 S_i 及其与膜厚和退火温度的关系, 由此在一定程度上揭示了界面微结构及其动力学特性, 部分结果与 X-射线衍射取得了一致.

由图 4(a) 可见, 对 300 Å Al/GaAs 系列样品, 当正电子入射能量为 1.5—3.5 keV 时, 线形全吸收模型的结果与实验值间尚有微小差异, 因而需在界面模型方面有新的发展.

香港大学 C. D. Belling 博士提供 Al/GaAs 系列样品, 并和作者进行了有益的讨论, 谨致谢意.

参 考 文 献

- [1] Peter J. Schultz, K. G. Lynn, *Rev. Mod. Phys.*, **60**(1988), 701.
- [2] K. G. Lynn, "Interface Studies Using Variable Energy Positron Beam", Brookhaven National Lab., Preprint.
- [3] Huimin Weng, Xuezhe Guo, Rongdian Han, Xingjun Shi, Jingsheng Zhu, Texiu Zhao, Xiaping Wang, *Nuclear Instr. Meth. Phys. Res.*, **A307**(1991), 577.
- [4] Jong-Lam Lee, Long Wei, Shoichiro Tanigawa, Haruhiro Oigawa, Yasuo Nannichi, *Appl. Phys. Lett.*, **58**(1991), 1167.
- [5] W. E. Spicer, Z. Liliental-Weber, E. Weber, N. Newman, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B6**(1988), 1245.
- [6] A. K. Srivastava, B. M. Arora, *Solid-State Electronics*, **24**(1981), 1049.
- [7] 李振环, 《元素数据手册》, 河北人民出版社 1985 年.

Microstructure of Al/GaAs Interface Studied by Slow Positron Beam

WENG HUIMIN^{1,2)} ZHOU XIANYI^{1,2,3)} XU JIHUA¹⁾ SUN SHIJUN¹⁾

ZHU JINGSHENG²⁾ WU SHULAN¹⁾ HAN RONGDIAN^{1,2)}

1)(*Department of Modern Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026*)

2)(*Structure Research Laboratory, University of Science and Technology of China, Academia Sinica, Hefei 230026*)

3)(*International Center for Materials Physics, Academia Sinica Shenyang, 110015*)

ABSTRACT

A series of interface models were founded, and the expressions of relation between Doppler Broadening S -parameter and implanted energy of positrons were obtained from the diffusion equation of positrons. Interfaces formed between Al and (110) surfaces of GaAs were studied with Slow Positron Beam. The system of Al/GaAs interfaces could be illustrated by perfectly absorbing linear interface model. From the results fitted by the model, the relation between the S -parameter of interfaces and the annealing temperatures or the thickness of films was derived and the microstructure of interfaces and its dynamical characters discussed.