

INSTYTUT
TECHNOLOGII
MATERIAŁÓW
ELEKTRONICZNYCH

PRACE ITME

MARIA PALCZEWSKA

**CHARAKTERYZACJA DEFECTÓW
PARAMAGNETYCZNYCH W
ZWIĄZKACH PÓLPRZEWODNIKOWYCH
TYPU A^{III}B^V METODĄ ESR**

INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH

MARIA PALCZEWSKA

**CHARAKTERYZACJA DEFECTÓW
PARAMAGNETYCZNYCH W
ZWIĄZKACH PÓŁPRZEWODNIKOWYCH
TYPU A^{III}B^V METODĄ ESR**

WARSZAWA ITME 1995

<http://rcin.org.pl>

KOLEGIUM REDAKCYJNE:

prof. dr hab. inż. Andrzej JELEŃSKI (redaktor naczelny)

doc. dr hab. inż. Paweł KAMIŃSKI (z-ca redaktora naczelnego)

prof. dr hab. inż. Andrzej JAKUBOWSKI, doc. dr hab. inż. Jan KOWALCZYK

doc. dr Zdzisław LIBRANT, dr Zygmunt ŁUCZYŃSKI

doc. dr hab. inż. Tadeusz ŁUKASIEWICZ, prof. dr hab. inż. Wiesław MARCINIAK

prof. dr hab. inż. Władysław K. WŁOSIŃSKI, mgr Eleonora JABRZEMSKA (sekretarz redakcji)

Adres Redakcji:

INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH

ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa, email: itme4@warman.com.pl

tel.	35 44 16 lub 35 30 41 w. 454	- redaktor naczelny
	35 30 41 w. 164	- z-ca redaktora naczelnego
	35 30 41 w. 129	- sekretarz redakcji

PL ISSN 0209 - 0066

Skład i grafika komputerowa - ITME
mgr inż. Andrzej Karwize

<http://rcin.org.pl>

SPIS TREŚCI

1. WPROWADZENIE	5
1.1. Wstęp	5
1.2. Rola defektów w mechanizmie kompensacji	8
1.3. Metoda ESR w zastosowaniu do badań defektów	10
1.4. Oszacowanie wielkości izotropowej, stałej oddziaływania nadsubtelnego defektów antystrukturalnych w kryształach $A^{III}B^V$	14
2. WYNIKI EKSPERYMENTALNE	21
2.1. Opis układu pomiarowego	21
2.2. Próbki	24
2.3. Widma ESR dla kryształów GaAs	25
2.3.1. Kryształy objętościowe, bezpośrednio po wzroście	25
2.3.2. Kryształy napromieniowane neutronami	29
2.3.3. Kryształy hodowane metodą MBE w niskich temperaturach	30
2.4. Omówienie otrzymanych wyników dla kryształów GaAs	31
2.4.1. Defekt antystrukturalnego arsenu	31
2.4.2. Defekty typu FR	33
2.5. Widma ESR dla kryształów GaP	35
2.5.1. Kryształy objętościowe, bezpośrednio po wzroście	35
2.5.2. Kryształy napromieniowane neutronami	36
2.6. Omówienie otrzymanych wyników dla kryształów GaP	42
2.6.1. Defekt antystrukturalnego fosforu	42
2.6.2. Defekt $WA1$	45
2.6.3. Wyrzewanie próbek napromieniowanych neutronami	46
3. PODSUMOWANIE	49
4. BIBLIOGRAFIA	50

Zeszyt 45 "Prac ITME" zawiera skrót rozprawy doktorskiej pani dr Marii Palczewskiej obronionej przed Radą Naukową Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych w dniu 22 listopada 1994 roku.

Dr Maria Palczewska ukończyła studia na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego w 1969 roku.

Obecnie pracuje w Zakładzie Badań Mikrostrukturalnych w Pracowni Spektroskopii Promieniowania Elektromagnetycznego ITME.

Zagadnienia omawiane w publikacji są podsumowaniem wieloletnich prac badawczych prowadzonych w ITME, związanych z charakteryzacją defektów w związkach półprzewodnikowych A^{III}B^V metodą ESR.

CHARAKTERYZACJA DEFECTÓW PARAMAGNETYCZNYCH W ZWIĄZKACH PÓŁPRZEWODNIKOWYCH TYPU A^{III}B^V METODĄ ESR

Tekst dostarczono: 02.04.1995

Przyjęto do druku: 07.09.1995

W pracy porównano naturę defektów antystrukturalnego fosforu w objętościowych kryształach GaP bezpośrednio po wzroście i napromieniowanych neutronami. Pomiarzy przeprowadzone metodą elektronowego rezonansu spinowego (ESR) pokazały, że defekty antystrukturalnego fosforu powstające wskutek napromieniowania neutronami kryształów GaP mają taką samą symetrię swego najbliższego otoczenia jak defekty antystrukturalnego fosforu w objętościowych kryształach bezpośrednio po wzroście: cztery atomy fosforu w narożach tetraedru.

W kryształach GaP napromieniowanych neutronami obserwowane były także defekty nazwane WA1. Wyniki eksperymentalne otrzymane w pracy pozwalają przypisać widmo WA1 kompleksowi zawierającemu defekt antystrukturalnego galu, Ga_p. Pomiarzy foto-ESR przeprowadzone w pracy pozwoliły określić położenie paramagnetycznego poziomu Ga_p⁻⁰ w przerwie energetycznej kryształów GaP : 1,2 eV powyżej pasma walencyjnego.

W pracy uzupełniono obliczenia izotropowych stałych oddziaływania nadsubtelnego, tzw. oddziaływania kontaktowego, dla niektórych swobodnych atomów pierwiastków z grup III i V układu okresowego. Oszacowano także wielkości stałych oddziaływania nadsubtelnego dla dwóch, dotychczas nie obserwowanych eksperymentalnie, anionowych defektów antystrukturalnych: azotu i bizmutu.

1. WPROWADZENIE

1.1. WSTĘP

Materiały półprzewodnikowe stosowane do wytwarzania elementów elektronicznych wymagają odpowiedniego ich domieszkowania. Dodanie niewielkich ilości (1-100 ppm) obcych atomów, tak zwanych domieszek, zmienia znacznie fizyczne właściwości półprzewodnika. Powoduje też wzrost lub obniżenie oporności kryształu o kilka rzędów wielkości lub zmianę jego wydajności świecenia. Poza tym, w kryształach obecne mogą być także przypadkowe domieszki w śladowych ilościach (poniżej 1 ppm) oraz

inne niedoskonałości struktury krystalicznej, które również wpływają na jakość materiału, często w sposób nie kontrolowany i nie zamierzony [1,2].

Płytkie domieszki, donory i akceptory, mając słabo zlokalizowane funkcje falowe i poziomy energetyczne leżące bardzo blisko krawędzi pasma przewodnictwa lub walencyjnego, dają dodatkowe nośniki ładunku, elektrony lub dziury. Głównie one kontrolują w kryształach typ i wielkość przewodnictwa.

Inne domieszki, a często także różne defekty struktury krystalicznej (luki, atomy międzywęzłowe, defekty antystrukturalne) oraz ich kompleksy powodować mogą powstanie defektów o silnie zlokalizowanych elektronowych funkcjach falowych, których energie są często odległe zarówno od pasma przewodnictwa, jak i walencyjnego. Wszystkie takie domieszki i defekty sieci krystalicznej nazywamy głębokimi centrami. W przeciwieństwie do płytkich domieszek, głębokie centra działają głównie jako centra rekombinacji i pułapki elektronowe. Kontrolują one zatem czas życia nośników i jako takie są bardzo pożądane w przyrządach, w których konieczna jest redukcja koncentracji nośników ładunku w krótkim przedziale czasu, na przykład w szybkich przełącznikach. W wielu innych zastosowaniach, gdy pożądany jest długi czas życia nośników, w emitujących światło diodach (LED), diodach laserowych czy też w bateriach słonecznych, jego skracanie przez obecne w kryształach głębokie defekty jest szczególnie niekorzystne. Ponadto, głębokie centra (np. luki, atomy międzywęzłowe, itp.) często odgrywają także istotną rolę w procesach dyfuzji.

Poza wspomnianymi powyżej defektami punktowymi, kryształy półprzewodnikowe zawierać mogą także defekty wyżej wymiarowe takie jak dyslokacje, granice ziaren lub wytrącenia. Choć defekty te wpływają czasami na elektryczne właściwości kryształu, to jednak zazwyczaj mają one istotniejszy wpływ na większość jego makroskopowych właściwości, takich jak naprężenia lub elastyczność. Na ogół, przy wytwarzaniu większości przyrządów, lepsze są kryształy z małą ilością dyslokacji. Jednak czasami ich obecność, a także obecność w kryształach wytrąceń, korzystna jest z uwagi na możliwość skutecznego geterowania domieszek z aktywnego obszaru płytki.

Można zatem powiedzieć, że wszystkie rodzaje domieszek i defektów mają właściwości zarówno użyteczne, jak i szkodliwe, a ocena, z którymi z nich mamy do czynienia w konkretnym przypadku zależy, w głównej mierze od tego, do jakiego urządzenia elektronicznego wykorzystany zostanie dany kryształ.

Defekty mogą także powstawać podczas procesu wytwarzania urządzenia półprzewodnikowego, gdy kryształy poddawane są skomplikowanej obróbce, w tym często także implantacji i wygrzewaniu. Ponadto, urządzenia półprzewodnikowe pracują niejednokrotnie w podwyższonych temperaturach lub pod wpływem promieniowania kosmicznego w urządzeniach satelitarnych. W związku z tym poznanie i zrozumienie zachowania się defektów powstających w procesie wzrostu kryształu, w trakcie późniejszych procesów technologicznych, jak również w czasie ich dalszej pracy ma niezwykle istotne znaczenie przy ocenie możliwości praktycznego wykorzystania kryształu półprzewodnikowego w przyrządzie.

Określenie ilości i rodzaju defektów obecnych w kryształach pozwala ocenić możliwość jego wykorzystania w konkretnym urządzeniu półprzewodnikowym. Wybór odpowiedniej metody charakteryzacji ma w tym przypadku istotne znaczenie. Stosowane zazwyczaj techniki eksperymentalne koncentrują się na określeniu właściwości elektrycznych badanych centrów, takich jak: energia jonizacji, przekrój czynny na wychwyty i emisję nośników ładunku, koncentracja. Na ich podstawie można jednak niewiele powiedzieć o naturze badanych defektów. Prowadzi to do sytuacji, w której dla wielu głównych centrów defektowych w materiałach $A^{III}B^V$ [3] znane są ich położenia energetyczne w przerwie, przekroje czynne, będące wielkościami bardzo dobrze charakteryzującymi defekt, podczas gdy sam defekt pozostaje często nie zidentyfikowany. Nie wiadomo bowiem, jaka jest jego natura chemiczna, symetria i stan ładunkowy. Mikroskopowa identyfikacja centrów defektowych ma znaczenie nie tylko poznawcze. Jest ona konieczna przy podejmowaniu prób skutecznego eliminowania z kryształu niechcianej pułapki elektronowej. Dlatego wydaje się być oczywiste, że metody charakteryzujące elektryczne właściwości defektów powinny być stosowane równolegle z technikami spektroskopowymi, które pozwalają określić naturę mikroskopową badanych centrów. Najbardziej użytecznymi pod tym względem metodami są spektroskopia optyczna oraz elektronowy rezonans spinowy (ESR). W prezentowanej pracy technika ESR wykorzystana została jako podstawowa metoda charakteryzacji głównych defektów paramagnetycznych w dwóch materiałach należących do półprzewodników grupy $A^{III}B^V$: arsenku i fosforu galu.

Prace prowadzone przez wielu autorów pozwoliły poznać szereg domieszek i defektów struktury występujących w kryształach $A^{III}B^V$. Stwierdzono, że głównymi defektami w tych materiałach są defekty antystrukturalne, przy czym w objętościowych kryształach bezpośrednio po wzroście dominują anionowe defekty antystrukturalne. Mogą być one wprowadzane do kryształu, także przez deformację plastyczną lub napromieniowanie. Już w początkowej fazie badania właściwości defektów antystrukturalnego arsenu w kryształach GaAs zauważono istotne różnice w jego zachowaniu pod wpływem światła. Defekty powstające w trakcie wzrostu kryształu przechodzą do stanu metastabilnego po podświetleniu próbki. Właściwości tej nie mają defekty antystrukturalnego arsenu wprowadzane do kryształu poprzez deformację plastyczną, bądź też przez napromieniowanie. W przedstawianej pracy pokazano to dla próbek GaAs naświetlanych neutronami (rozdz. 2.3.2). Obserwowano także istotne różnice właściwości metastabilnych defektów antystrukturalnego arsenu w kryształach GaAs hodowanych metodą epitaksji z wiązki molekularnej (MBE) w niskich temperaturach (rozdz. 2.3.3).

Od kilku lat przyczyna obserwowanych różnic we właściwościach defektu antystrukturalnego arsenu, w objętościowych kryształach GaAs bezpośrednio po wzroście i poddanych deformacji plastycznej lub napromieniowaniu stanowi przedmiot dyskusji. Stwierdzone różnice właściwości defektów antystrukturalnego arsenu tłumaczone są przez dwa równorzędne modele. W jednym [4] przyjmuje się, że powstający defekt w wyniku deformacji lub naświetlania, ma inną budowę mikroskopową aniżeli

defekt powstający w trakcie wzrostu kryształu. W modelu tym wytworzony przez "zdefektowanie" kryształu antystrukturalny arsen znajduje się w otoczeniu innych atomów, aniżeli w kryształce bezpośrednio po wzroście. Model drugi [5] zakłada, że brak, bądź zmiana właściwości metastabilnych spowodowana jest przez lokalne naprężenia, powstające w czasie deformacji lub napromieniowania kryształu.

Rozstrzygnięcie, który z opisanych modeli jest poprawny w przypadku kryształu arsenku galu nie jest możliwe, ponieważ w widmie ESR defektu antystrukturalnego arsenu nie jest widoczne rozszczepienie linii rezonansowych, wywołane przez oddziaływanie spinu elektronu ze spinami jąder jego najbliższego otoczenia. Rozszczepienie to obserwowane jest natomiast dla defektu antystrukturalnego fosforu w kryształach fosorku galu.

W przedstawianej pracy podjęto próbę odpowiedzi na pytanie, który z wymienionych wyżej modeli poprawnie tłumaczy przyczynę obserwowanych zmian właściwości defektów, powstających w wyniku dodatkowego uszkodzenia struktury kryształu. W tym celu przeprowadzono dokładne pomiary ESR próbek GaP przed i po napromieniowaniu ich neutronami, a otrzymane wyniki są przedmiotem prezentowanej pracy. Dodatkowo omówiono również właściwości defektu, nazywanego (WA1), powstającego także w kryształach GaP, w trakcie ich naświetlania neutronami (rozdz. 2.5 i 2.6).

Uzupełniono również obliczenia izotropowych stałych oddziaływania nadsubtelnego dla niektórych swobodnych atomów tworzących półprzewodniki grupy $A^{III}B^V$. Jednocześnie oszacowano wielkości stałych oddziaływania nadsubtelnego dla dwóch, dotychczas nie obserwowanych doświadczalnie, anionowych defektów antystrukturalnych: azotu i bizmutu (rozdz. 1.4).

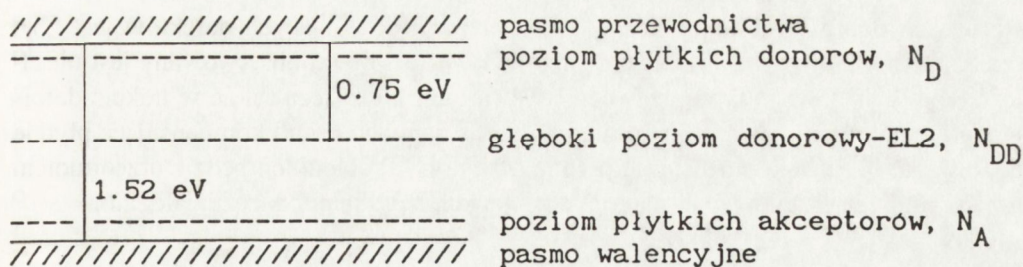
1.2. ROLA DEFECTÓW W MECHANIZMIE KOMPENSACJI

Półizolacyjne właściwości kryształów umożliwiają ich zastosowanie w urządzeniach półprzewodnikowych. Wysoka oporność kryształów uzyskiwana jest dzięki dużej czystości materiału oraz dzięki kompensacji poprzez centra defektowe, dającej w rezultacie małą koncentrację nośników w paśmie przewodnictwa.

Czystość materiału pozwala ograniczyć rodzaje domieszek oraz zminimalizować ich ilość. Kompensacja prowadzi do zneutralizowania nośników wprowadzonych przez niezamierzone domieszki do kryształu.

Podstawowymi zanieczyszczeniami arsenku galu, obecnymi w kryształach o najwyższej czystości, są krzem i siarka (domieszki donorowe) oraz węgiel i żelazo (domieszki akceptorowe). Przyjmowany powszechnie mechanizm kompensacji [6] tłumaczy półizolacyjne właściwości niedomieszkowanego materiału zakładając obecność w kryształce trzech aktywnych elektrycznie poziomów: całkowicie zjonizowanych płytkich poziomów donorowego i akceptorowego oraz głębokiego poziomu donorowego, zlokalizowanego blisko środka przerwy energetycznej (patrz rys.1). Przy

1. Wprowadzenie



Rys. 1. Schemat głównych poziomów energetycznych w półizolacyjnych kryształach GaAs.

czym koncentracja płytkich akceptorów, N_A , powinna być większa od koncentracji płytkich donorów, N_D , tj. $N_A - N_D > 0$. W takim przypadku, bez obecności głębokiego poziomu donorowego, kryształ miałby przewodnictwo typu p. Dopiero spełnienie drugiego warunku, a mianowicie obecność głębokiego poziomu donorowego w koncentracji N_{DD} , wyższej od koncentracji nieskompensowanej części płytkich akceptorów, czyli $N_{DD} > N_A - N_D$, pozwala wyjaśnić półizolacyjne właściwości kryształu. Wówczas bowiem wszystkie płytkie akceptory będą skompensowane, a głęboki poziom donorowy nie będzie dawał liczącej się liczby elektronów w paśmie przewodnictwa, ponieważ położony jest zbyt daleko od krawędzi pasma. Spowoduje to prawie samoistną koncentrację nośników w kryształach i w rezultacie jego wysoką oporność.

Przyjmując, że opisany powyżej mechanizm kompensacji jest poprawny, D.C.Look przeprowadził w swej pracy [7] obliczenia, na podstawie których doszedł do wniosku, że przy uzyskiwanej niezwykle dużej czystości materiałów wyjściowych, nie można tłumaczyć obecnością węgla w kryształach, pochodzenia wszystkich akceptorów koniecznych do skompensowania płytkich donorów, jakimi są krzem i siarka. Węgla jest bowiem w takim przypadku zbyt mało. Pojawiło się zatem pytanie, jaki defekt może być akceptorem w wysokooporowych, niedomieszkowanych kryształach GaAs. W warunkach wysokiej czystości materiałów wyjściowych, należy się spodziewać, iż będzie to jeden z defektów naturalnych (luka, atom międzywęzłowy, defekt antystrukturalny) lub też defekt będący raczej ich kompleksem, aniżeli defekt związany z atomami domieszek.

Jako jedną z możliwości, D.C.Look [7] bierze pod uwagę defekty nazywane FR1 w pracy [8] lub BE1 w [9], obserwowane metodą ESR w większości niedomieszkowanych, półizolacyjnych kryształach GaAs po podświetlaniu ich światłem z zakresu bliskiej podczerwieni w niskich temperaturach. Pojawianie się linii rezonansowych defektów FR1, BE1 po przejściu poziomu EL2 do stanu metastabilnego sugeruje, iż są one związane z defektami akceptorowymi. Defekty FR obserwowane były w większości mierzonych próbek GaAs, co omówione zostało w (rozdz. 2.3.1 i 2.4.2).

Powszechnie wiadomo, że deformacja i napromieniowanie kryształów powoduje

wzrost ich oporu (pod warunkiem, że koncentracja powstających defektów jest zbyt mała, aby możliwy był transport hoppingowy). Wzrost oporu obserwowany jest niezależnie od wyjściowego typu przewodnictwa (n lub p). Oznacza to, że w trakcie deformacji lub napromieniowania kryształu tworzą się zarówno centra kompensujące płytkie donory, jak i centra kompensujące płytkie akceptory. Problem ten będzie przedmiotem rozważań dla kryształów GaP napromieniowanych neutronami w rozdziale 2.6.

1.3. METODA ESR W ZASTOSOWANIU DO BADAŃ DEFEKTÓW

Technika elektronowego rezonansu spinowego (ESR) jest metodą pomiarową stosowaną do charakteryzacji defektów punktowych w półprzewodnikach. Wszystkie elektrony bowiem w doskonałym kryształcie kowalencyjnym są sparowane i, jako takie, diamagnetyczne. Nie dają zatem żadnego sygnału ESR. Jedyne nie sparowane elektrony zlokalizowane na defektach mogą mieć w takim kryształcie różny od zera wypadkowy moment magnetyczny. Zatem tylko defekty dawać mogą sygnał rezonansowej absorpcji paramagnetycznej. Przy czym, co należy podkreślić, nie wszystkie defekty mają wypadkowy spin różny od zera. Nie wszystkie więc mogą być obserwowane metodą ESR. Jednak, w przypadku defektów paramagnetycznych metoda ESR pozwala często określić symetrię jego najbliższego otoczenia w sieci krystalicznej, podać jego identyfikację chemiczną i stan ładunkowy oraz pozwala ocenić koncentrację defektu, w określonym stanie ładunkowym.

W wielu kryształach, w tym także w półprzewodnikach, rezonansowa absorpcja mikrofalowa może być często obserwowana jedynie w niskich temperaturach, w których obsadzone są głównie poziomy nisko leżące w skali energii. Stosowane zazwyczaj w technice ESR źródła mikrofal dają energie nie przekraczające 1.24×10^{-4} eV. Dlatego obserwowane przejścia rezonansowe mogą zachodzić jedynie w obrębie stanu podstawowego.

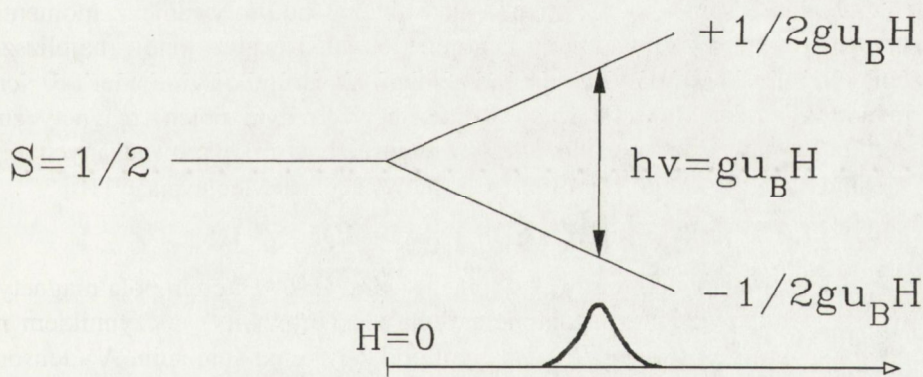
Problem znalezienia stanu podstawowego jonu w kryształcie rozważany jest zazwyczaj dwuetapowo. Po pierwsze, określa się energię swobodnego jonu, a następnie sposób, w jaki jest ona zmieniana przez jego najbliższe otoczenie w kryształcie. Przyjmuje się przy tym, że odległości między sąsiednimi jonami paramagnetycznymi w kryształcie są na tyle duże, że można zaniedbać wzajemne oddziaływanie ich momentów magnetycznych. W praktyce warunek ten jest spełniony, gdy niewielka koncentracja (mniejsza niż 0.1%) jonów magnetycznych jest obecna jako domieszka w kryształcie diamagnetycznym.

W używanym zazwyczaj przybliżeniu pola krystalicznego przyjmuje się, że wpływ sąsiednich jonów kryształu występuje wyłącznie poprzez pole elektrostatyczne, jakie wytwarzają one w węźle jonu magnetycznego. Pole to, oddziałując na niesparowane elektrony, modyfikuje ich ruch orbitalny i zmienia energię stanu podstawowego, swobodnego jonu. Szacunkowa wielkość tego oddziaływania oceniana jest jako 10^4 cm⁻¹. Charakter rozszczepienia poziomów energetycznych jonów paramagnetycz-

1. Wprowadzenie

nych w polu krystalicznym zależy od symetrii tego pola. W zasadzie jego symetrię określają wszystkie jony tworzące kryształ, jednak w praktyce jest ono określane głównie przez symetrię najbliższego otoczenia badanego jonu.

Elektrony z poziomu podstawowego defektu paramagnetycznego mając wypadkowy spin S różny od zera i związany z nim niezerowy moment magnetyczny, oddziaływać będą z zewnętrznym polem magnetycznym. W wyniku tego oddziaływania pojedynczy poziom podstawowy rozszepi się na $2S+1$ podpoziomów, różniących się między sobą wielkością rzutu momentu magnetycznego elektronów na kierunek stałego pola magnetycznego. W najprostszym przypadku, dla $S=1/2$, pojedynczy poziom podstawowy rozszepi się na dwa, odpowiadające równoległej i antyrównoległej orientacji momentów magnetycznych elektronów. Wielkość tego rozszepienia będzie tym większa, im większe będzie natężenie zewnętrznego pola magnetycznego (efekt Zeemana). Równoczesne przyłożenie prostopadłego pola mikrofalowego spowoduje jego rezonansową absorpcję wówczas, gdy energia kwantu równa będzie odległości między poziomami. W wyniku absorpcji elektron ze spinem równoległym do zewnętrznego pola magnetycznego, zajmujący niższy poziom energetyczny, przeskoczy na wyższy poziom, zmieniając przy tym zwrot spinu na przeciwny. W praktyce, układ eksperymentalny ma zazwyczaj źródło promieniowania mikrofalowego o stałej częstotliwości, zmienia się zaś zewnętrzne pole magnetyczne. Gdy zeemanowskie rozszepienie poziomów zrówna się z energią mikrofal wówczas nastąpi jej absorpcja i zaobserwować możemy pojedynczą linię rezonansową tzw. struktury subtelnej (rys. 2).



Rys. 2. Rozszepienie poziomu $S=1/2$ w polu magnetycznym.

W wielu przypadkach spin I jądra defektu paramagnetycznego różni się od zera i wówczas związany z nim moment magnetyczny oddziaływać będzie z momentem magnetycznym elektronu, powodując rozszepienie jego poziomu energetycznego na $2I+1$ podpoziomów. W takiej sytuacji zamiast pojedynczego przejścia między

poziomami rozszczepionymi przez zewnętrzne pole magnetyczne lub inaczej zamiast pojedynczej linii struktury subtelnej, obserwować będziemy $2I+1$ linii struktury nadsubtelnej.

Możliwa jest także sytuacja, kiedy atomy znajdujące się w najbliższym otoczeniu defektu paramagnetycznego mają spiny I jąder różne od zera. W takim przypadku oddziaływanie między momentami magnetycznymi tych jąder i elektronu spowoduje dalsze rozszczepienie linii rezonansowych. Ten rodzaj oddziaływania nazywa się oddziaływaniem supernadsubtelnym. Związane z nim rozszczepienie linii zależy od orientacji wektora zewnętrznego pola magnetycznego w kryształ. Obserwując zatem zmiany położenia linii struktury supernadsubtelnej przy obrocie kryształu, możemy wnioskować o ilości, rodzaju i symetrii atomów będących w najbliższym otoczeniu defektu.

Podsumowując, można stwierdzić, że wprawdzie elektrony defektu paramagnetycznego w kryształach podlegają wielu różnym oddziaływaniom, to jednak obserwowane przejścia w eksperymentach ESR ograniczają się do kilku, najniższych leżących poziomów energetycznych, często odległych od poziomów leżących wyżej. Możliwe jest zatem podejście, w którym poziomy stan podstawowego traktowane są jako izolowany układ poziomów, których właściwości magnetyczne opisywane są niezależnie. Metodą taką posługuje się hamiltonian spinowy. Zaletą tej metody jest to, że pozwala ona wyniki eksperymentalne przedstawić jako stosunkowo proste wyrażenia małej liczby parametrów.

Ogólna postać hamiltonianu spinowego składa się z kilku członów opisujących kolejno: zeemanowskie oddziaływanie elektronów magnetycznych z zewnętrznym polem (1 cm^{-1}), rozszczepienie w polu zerowym wywołane przez pole krystaliczne lub oddziaływanie spin - spin (1 cm^{-1}), nadsubtelne oddziaływanie z momentami magnetycznymi jąder zarówno jonu centralnego, jak również jonów najbliższego otoczenia (10^{-2} cm^{-1}), oddziaływanie z momentami kwadrupolowymi jąder (10^{-2} cm^{-1}) i zeemanowskie oddziaływanie spinu jądra z zewnętrznym polem magnetycznym (10^{-3} cm^{-1}). W nawiasach podano rzędy wielkości energii, wprowadzanych przez odpowiednie oddziaływania. Hamiltonian spinowy można więc zapisać [10] :

$$\mathcal{H} = \beta Sg\mathbf{H} + SDS + SAI + IQI - \gamma\beta_N\mathbf{HI} \quad (1)$$

gdzie \mathbf{S} jest spinem elektronów, \mathbf{I} - spinem jądra, \mathbf{H} - wektorem pola magnetycznego, β i β_N - odpowiednio magnetonem Bohra i jądrowym, g - czynnikiem rozszczepienia spektroskopowego, D - tensorem oddziaływania spin-spin, A - tensorem oddziaływania nadsubtelnego, Q - tensorem oddziaływania kwadrupolowego oraz γ_N - czynnikiem rozszczepienia jądrowego.

Na podstawie eksperymentu określić można symetrię lokalnego otoczenia defektu paramagnetycznego, liczbę linii struktury subtelnej oraz stwierdzić obecność oddziaływań z własnym jądrem defektu, bądź też z jądrami jego najbliższego otoczenia. Możliwa jest często dzięki temu identyfikacja chemiczna defektu, jak też atomów stanowiących jego najbliższe otoczenie. Pozwala to na ogół, zaproponować model

1. Wprowadzenie

fizyczny defektu paramagnetycznego i podać formę jego hamiltonianu spinowego. Znajdując za jego pomocą poziomy energetyczne elektronów defektu paramagnetycznego oraz dozwolone przejścia między tymi poziomami w warunkach rezonansu. Określić też możemy parametry hamiltonianu spinowego takie jak: składowe czynnika rozszczepienia spektroskopowego g , rozszczepienie poziomów energetycznych w zerowym polu magnetycznym, stałe struktury nadsubtelnej, itd.

Zazwyczaj wielkość czynnika rozszczepienia spektroskopowego g elektronu paramagnetycznego defektu w kryształach różni się od wielkości czynnika g swobodnego elektronu (2,0023). Wielkość tej różnicy pozwala ocenić wpływ wyższych poziomów energetycznych na stan podstawowy elektronu. Jest bowiem regułą, że wielkość czynnika g jest tym bliższa wartości dla swobodnego elektronu, im większe jest rozszczepienie między poziomami orbitalnymi defektu w kryształach, i im mniejszy jest ich wpływ na poziom podstawowy elektronów.

Nadsubtelna struktura widma ESR wynika z oddziaływania niesparowanych elektronów paramagnetycznych z własnym jądrem defektu mającym różny od zera moment magnetyczny. Jej obecność pozwala określić rozkład gęstości spinów w obrębie najbliższego otoczenia defektu paramagnetycznego, a co za tym idzie - jego strukturę elektronową. Oddziaływanie nadsubtelne opisywane przez trzeci człon hamiltonianu spinowego (1) można rozdzielić na dwie części [10]:

$$SAI = SA_F I + SA_\mu I \quad (2)$$

A_F nazywana jest izotropową stałą oddziaływania nadsubtelnego, tensor A_μ natomiast, opisuje jego część anizotropową. Każdy z członów hamiltonianu (2) odnosi się do innego obszaru oddziaływania elektronu. Pierwszy z nich pozwala określić energię jaką uzyskuje elektron przebywający w obszarze własnego jądra defektu, natomiast drugi - energię elektronu spoza tego obszaru. Dlatego często, oddziaływanie izotropowe nazywane jest oddziaływaniem kontaktowym Fermiego, a oddziaływanie anizotropowe momentów magnetycznych elektronów i jądra - oddziaływaniem dipolowym. Izotropowe oddziaływanie kontaktowe Fermiego zapisać można za pomocą wyrażenia [11, 12]:

$$SA_F I = \frac{8}{3} \pi g_c |\beta_c| g_N \beta_N |\Psi(0)|^2 SI, \quad (3)$$

gdzie $|\Psi(0)|^2$ jest gęstością prawdopodobieństwa znalezienia elektronu w obszarze jądra. Wielkość ta różna jest od zera tylko wtedy, gdy orbitalna liczba kwantowa $l=0$, a tak jest tylko dla orbitali mających postać sferyczną (1s, 2s). Energie oddziaływania kontaktowego elektronów można zapisać [12]:

$$E_F = A_F m_s m_l, \quad (4)$$

gdzie

$$A_F = \frac{8}{3} \pi g_c |\beta_c| g_N \beta_N |\Psi(0)|^2. \quad (5)$$

Z wyrażenia (4) widać, że każdy poziom elektronowy rozszczepia się na $2I+1$ podpoziomów. Zgodnie ze wzorem (4) odległości między tymi podpoziomami są równe i nie zależą od natężenia zewnętrznego pola magnetycznego. Jest to słuszne wówczas, gdy oddziaływanie zeemanowskie elektronów jest znacznie większe od oddziaływania nadsubtelnego i gdy zaniedbuje się zeemanowskie oddziaływanie jądra.

Hamiltonian anizotropowego oddziaływania nadsubtelnego opisać można za pomocą wyrażenia [11,12]:

$$SA_{\mu} \mathbf{I} = \frac{g_e |\beta_e| g_N \beta_N}{r^3} \left(\mathbf{IS} - 3 \frac{(\mathbf{rI})(\mathbf{rS})}{r^2} \right), \quad (6)$$

gdzie \mathbf{r} jest promieniem wodzącym elektronu w układzie związanym z jądrem. Rozszczepienie anizotropowe wywołane jest przez średnie pole magnetyczne wytworzone przez jądro o różnym od zera momencie magnetycznym ($\mathbf{L} \neq 0$) w punkcie przebywania niesparowanego elektronu. W silnym, zewnętrznym polu magnetycznym momenty magnetyczne elektronu i jądra są równoległe, zatem energie oddziaływania dipolowego można zapisać jako [12]:

$$E_{\mu} = \frac{g_e |\beta_e| g_N \beta_N}{r^3} (3 \cos^2 \theta - 1) m_I m_S, \quad (7)$$

gdzie θ jest kątem, jaki tworzy kierunek zewnętrznego pola magnetycznego z promieniem wodzącym elektronu. Wielkość anizotropowego oddziaływania dipolowego maleje szybko wraz ze wzrostem odległości między jądrem i elektronem.

Oddziaływanie elektronów defektu paramagnetycznego z momentami magnetycznymi jąder, znajdujących się w jego najbliższym otoczeniu, prowadzące do pojawienia się w widmie ESR tzw. struktury supernadsubtelnej, opisywane jest zależnościami podobnymi do (3) i (6). Należy jednak w tym przypadku zsumować oddziaływanie elektronów paramagnetycznych, pochodzące od wszystkich jąder sąsiednich. Zatem, ilość i natężenie linii struktury supernadsubtelnej zależy nie tylko od rodzaju jąder najbliższego otoczenia defektu, ale także od ich ilości. Poza tym na podstawie anizotropii struktury supernadsubtelnej można określić symetrię najbliższego otoczenia defektu paramagnetycznego.

1. 4. OSZACOWANIE WIELKOŚCI IZOTROPOWEJ STAŁEJ ODDZIAŁYWANIA NADSUBTELNEGO DEFECTÓW ANTYSTRUKTURALNYCH W KRYSZTAŁACH $A^{III}B^V$

W poprzednim rozdziale zakładano, że jon magnetyczny w kryształach może oddziaływać z siecią wyłącznie poprzez pole elektrostatyczne. Sąsiednie jony reprezentowane są przy tym przez punktowe ładunki elektryczne umieszczone w odpowiednich węzłach sieci krystalicznej. Założenie to jest spełnione jedynie w przypadku,

gdymamy do czynienia w krysztale z wiązaniem czysto jonowym i nie występuje przekrywanie się funkcji falowych jonu magnetycznego i ligandów. Klasycznymi krysztalami jonowymi są związki $A^I B^{VII}$. Dla wielu krysztalów tak jednak nie jest. Mamy bowiem często do czynienia z wiązaniami o dużej przymieszce kowalencyjności, spotykanymi w krysztalach pierwiastków niemetalicznych grup IV-VI układu okresowego (np. Si, Ge), a także w krysztalach związków $A^{III} B^V$, $A^{II} B^{VI}$. Częściowa lub całkowita kowalencyjność wiązania nie prowadzi jednak do zmiany symetrii. Wskazuje to, że kowalencyjność wiązania spowodować może pewne różnice ilościowe, nie powinna jednak spowodować różnic jakościowych [11].

Uwzględnienie kowalencyjności wiązania spowodować musi zmianę w sposobie traktowania jonu magnetycznego i jego najbliższego sąsiedztwa. W takim przypadku należy bowiem rozważać je jako jeden układ, podobnie jak cząsteczkę. Przyjmuje się, że elektrony należą do cząsteczki jako całości, a nie jak poprzednio związane były one bądź z jonem magnetycznym, bądź też z jonami ligandów.

W krysztalach $A^{III} B^V$ atomem A mogą być kolejno pierwiastki z trzeciej kolumny układu okresowego: B, Al, Ga, In lub Tl, natomiast atomem B - z piątej: N, P, As, Sb lub Bi. Elektrony walencyjne mają konfigurację dla atomu A - $ns^2 p^1$, a dla atomu B - $ns^2 p^3$. Oba atomy, tworząc cząsteczkę, uzyskują konfigurację ns^3 , dzięki czemu mogą utworzyć cztery wiązania kowalencyjne o symetrii tetraedrycznej. Atomy w związku $A^{III} B^V$ mają nieco różne elektroujemności i dlatego wiązania między nimi są w pewnym stopniu spolaryzowane, tzn., ma w nich pewien udział wiązanie jonowe [13].

Zachowanie elektronu w cząsteczce można opisać, podobnie jak w pojedynczym atomie, za pomocą funkcji falowej, która nosi w tym przypadku nazwę jednoelektronowej funkcji falowej cząsteczki. Ścisłe jej obliczenie przez rozwiązanie równania Schrödingera nie jest możliwe ze względu na trudności matematyczne i dlatego stosuje się metody przybliżone. Jedną z nich, nazywaną metodą orbitali molekularnych (MO), opiera się na przybliżeniu jednoelektronowym. Najczęściej stosowaną jest znana z chemii metoda liniowych kombinacji orbitali atomowych (LCAO). Polega ona na założeniu orbitalu cząsteczkowego w postaci liniowej kombinacji orbitali atomowych. Zakłada się przy tym, że elektrony wewnętrznych powłok atomowych nie biorą udziału w powstawaniu wiązań cząsteczki, pozostając zlokalizowane w pobliżu własnych jąder [13].

Uwzględnienie kowalencyjności wiązania nie zmienia w zasadzie postaci wzorów (5) i (7) z rozdz. 1.3, określających stałe oddziaływania nadsubtelnego, a otrzymanych w przybliżeniu pola krystalicznego. Inna będzie natomiast postać funkcji falowej. Należy bowiem w tym przypadku posługiwać się jednoelektronową funkcją falową cząsteczki [11].

Dla defektu antystrukturalnego w związkach $A^{III} B^V$ będzie ona liniową kombinacją pięciu funkcji falowych atomów podsieci A (kationowy defekt antystrukturalny) lub podsieci B (anionowy defekt antystrukturalny). Jedną funkcją opisuje centralny atom defektu, a cztery pozostałe, najbliższe jądra sąsiednie znajdujące się w narożach

tetraedru (rys. 2). Zatem [14]:

$$\psi = \eta_0 \psi_0 + \eta \sum_{j=1}^4 \psi_j, \quad (8)$$

przy czym przyjmuje się, że centralna część funkcji falowej jest funkcją typu s. Hybrydyzację wiązania w pobliżu czterech najbliższych ligandów uwzględnia się w obliczeniach, rozkładając każdą z funkcji ψ_j na dwie jej części: typu s i p:

$$\psi_j = \alpha \psi_{ns} + \beta \psi_{np} \quad (9)$$

z warunkiem unormowania: $\alpha^2 + \beta^2 = 1$. Zatem, zaniedbując przekrywanie funkcji falowych, η_0^2 reprezentuje gęstość spinów w pobliżu jonu centralnego, natomiast $4\eta^2$ - w pobliżu węzłów ligandów. Parametry wiązań: η_0 , η , α i β można bezpośrednio połączyć z wielkościami oddziaływań nadsubtelnych, otrzymywanych eksperymentalnie.

Prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w węźle atomu centralnego defektu określić można z zależności [14]:

$$\eta_0^2 = \frac{A}{A_{Fsw}}, \quad (10)$$

gdzie A jest stałą oddziaływania nadsubtelnego niesparowanego elektronu z atomem centralnym i wyznaczana jest doświadczalnie. Natomiast A_{Fsw} jest obliczona dla swobodnego atomu częścią izotropową oddziaływania nadsubtelnego, tzw. oddziaływaniem kontaktowym, A_F , określonym wzorem (5), podanym w rozdziale 1.3.

Nadsubtelne oddziaływanie elektronu z otoczeniem może być przedstawione w rozbięciu na dwie części: izotropową AF i anizotropową część dipolową A_μ [11]:

$$T_{\parallel} = A_F + 2A_\mu; \quad T_{\perp} = A_F - A_\mu; \quad (11)$$

Obie stałe, izotropowa i anizotropowa, powiązane są z parametrami hybrydyzacji α i β z równania (9) zależnościami [14]:

$$\eta^2 \alpha^2 = \frac{A_F}{A_{Fsw}}; \quad \eta^2 \beta^2 = \frac{A_\mu}{A_{\mu sw}}, \quad (12)$$

gdzie A_{Fsw} i $A_{\mu sw}$ są odpowiednio parametrami A_F i A_μ , obliczonymi dla atomu swobodnego.

Z przytoczonych powyżej zależności wynika, że do oceny wielkości nadsubtelnego oddziaływania elektronu magnetycznego z własnym jądrem, jak również z jego najbliższym otoczeniem w kryształach, konieczna jest znajomość stałej oddziaływania nadsubtelnego dla swobodnego atomu, będącego centralnym atomem defektu antystrukturalnego. Izotropowa część tego oddziaływania, zgodnie ze wzorem (5), zależy od wielkości momentów magnetycznych elektronu i jądra oraz od gęstości prawdopo-

1. Wprowadzenie

dobieństwa znalezienia się elektronu w obszarze własnego jądra. Dla kryształów należących do grupy $A^{III}B^V$ wszystkie tworzące je atomy mają elektrony walencyjne w konfiguracji ns^2p^1 lub ns^2p^3 . Zatem, jedynie funkcje falowe typu s dawać będą różne od zera gęstości prawdopodobieństwa elektronu w miejscu jądra.

Ścisłe policzenie funkcji falowych elektronów w atomie powoduje, jako problem wieloelektronowy, wielu trudności. Jedną z przybliżonych metod stosowanych do opisu ruchu elektronów walencyjnych w uśrednionym polu elektronów wewnętrznych i jądra jest metoda Hartree-Fock'a. Policzone tą metodą gęstości prawdopodobieństwa znalezienia się elektronu w punkcie jądra oraz stałe oddziaływania nadsubtelnego A_F podane zostały dla wielu atomów w pracy [15]. Ograniczając swoje zainteresowanie do atomów tworzących półprzewodniki grupy $A^{III}B^V$ dane zawarte w pracy [15] nie są kompletne. Dlatego w przedstawianej pracy przeprowadzono brakujące obliczenia stałych oddziaływania nadsubtelnego i wraz z danymi, charakteryzującymi interesujące nas atomy, zebrano je w Tabelach 1 i 2 odpowiednio dla

Tabela 1. Parametry atomowe oraz stałe oddziaływania nadsubtelnego obliczone dla swobodnych atomów z III grupy układu okresowego.

Z	Konfig. elektr.	Izotop	Występowanie [%]	Spin jądra I	Czynnik g_N jądra	(*) $ \psi(0) ^2$ [a.u.]	(*) A_F [MHz]	(a) A_F [MHz]
5	$2s^2p^1$	10_B	19,8	3	0,600216			854
		11_B	80,2	3/2	1,792424	1,775	2547	2549
13	$3s^2p^1$	27_{Al}	100,0	5/2	1,456601	3,327	3911	3915
31	$4s^2p^1$	69_{Ga}	60,1	3/2	1,34439	10,18	12210	12230
		71_{Ga}	39,9	3/2	1,70818			15539
49	$5s^2p^1$	113_{In}	4,3	9/2	1,22864			20181
		115_{In}	95,7	9/2	1,23129	14,06	20180	20225
81	$6s^2p^1$	203_{Tl}	29,5	1/2	3,244514			183384
		205_{Tl}	70,5	1/2	3,2754	22,97	183800	185130

W kolumnach oznaczonych: (*) - dane z [15]; (a)- obliczenia własne.

atomów A i B.

W półprzewodnikowych kryształach $A^{III}B^V$ obserwowane były dotychczas jedynie anionowe defekty antystrukturalne, B_A . Metodą ESR stwierdzono obecność defektu antystrukturalnego fosforu w kryształach GaP [16] i InP [17] oraz antystrukturalnego arsenu w kryształach GaAs [18]. Dodatkowo obserwowany był także (hete-

Tabela 2. Parametry atomowe oraz stałe oddziaływania nadsubtelnego obliczone dla swobodnych atomów z V grupy układu okresowego.

Z	Konfig. elektr.	Izotop	Występowanie [%]	Spin jądra I	Czynnik g_N jądra	(*) $ \psi(0) ^2$ [a.u.]	(*) A_F [MHz]	(a) A_F [MHz]
7	$2s^2p^3$	14_N	99,63	1	0,403761	5,599	1811	1813
		15_N	0,37	1/2	-0,56638			-2543
15	$3s^2p^3$	31_P	100,0	1/2	2,26320	7,252	13306	13313
33	$4s^2p^3$	75_{As}	100,0	3/2	0,959647	16,75	14660	14673
51	$5s^2p^3$	121_{Sb}	57,3	5/2	1,3455	21,51	35100	35225
		123_{Sb}	42,7	7/2	0,72876			19079
83	$6s^2p^3$	209_{Bi}	100,0	9/2	0,938	33,09	77530	80277

W kolumnach oznaczonych: (*)- dane z [15]; (a)- obliczenia własne.

ro) antystrukturalny defekt antymonu, Sb_{As} , w kryształach arsenku galu [19]. Antymon w kryształach GaAs był domieszką izowalencyjną i niewielka jego część (0.1%) zajmowała miejsce arsenu w strukturze kryształu.

Dla wszystkich obserwowanych defektów antystrukturalnych w widmie ESR widoczne jest rozszczepienie linii, wynikające z oddziaływania elektronu z własnym jądrem. W większości przypadków nie widać jednak dalszego rozszczepienia linii rezonansowych, związanego z oddziaływaniem jąder sąsiednich atomów. Jedynym wyjątkiem jest tu defekt antystrukturalnego fosforu w kryształach GaP, gdzie wyraźnie jest widoczne dodatkowe rozszczepienie na pięć składowych o stosunku natężeń 1:4:6:4:1, co wskazuje na oddziaływanie z czterema jądrami ligandów o spinie 1/2, atomami fosforu. Linie rezonansowe pozostałych, obserwowanych eksperymentalnie defektów antystrukturalnych, nie wykazują żadnej dodatkowej struktury. Ich stosunkowo duża szerokość spowodowana jest przez nierozszczepione oddziaływanie nadsubtelne z jądrami sąsiednich atomów, których jądra, poza fosforem, mają spiny większe od 1/2 (patrz Tabela 1 i 2), dają więc większą liczbę rozszczepionych poziomów energetycznych. Jeśli odległości w połowie wysokości między składowymi struktury nadsubtelnej są mniejsze od ich szerokości, wówczas poszczególne składowe są nierozróżnialne i w rezultacie otrzymamy ich obwiednię - pojedynczą, chociaż poszerzoną linię rezonansową. Takí przypadek ma miejsce w kryształach GaAs i InP.

W Tabeli 3 podane zostały parametry obserwowanych dotychczas defektów antystrukturalnych w kryształach należących do grupy $A^{III}B^V$. Prawdopodobieństwo znale-

Tabela 3. Stałe hamiltonianu spinowego dla dotychczas zmierzonych defektów antystrukturalnych w kryształach $A^{III}B^V$.

1	2	3	4	5	6	7
Kryształ	Defekt	Temp. pom. [K]	g	A [10^{-4}cm^{-1}]	$\frac{A}{A_F}$	Bibliografia
GaP : Cr	$^{31}\text{P}_{\text{Ga}}$	20	$2,007 \pm 0,003$	966 ± 13	0,218	[16]
GaP	$^{31}\text{P}_{\text{Ga}}$	5	$2,001 \pm 0,005$	1026 ± 10	0,231	a
GaP n.n.	$^{31}\text{P}_{\text{Ga}}$	300	$2,004 \pm 0,005$	865 ± 10	0,195	a
InP: Zn,Sn n.e	$^{31}\text{P}_{\text{In}}$	12	$1,992 \pm 0,008$	920 ± 50	0,207	[20]
InP : Zn n.e	$^{31}\text{P}_{\text{In}}$	2	$2,012 \pm 0,005$	1040 ± 20	0,234	[21]
InP : Sn n.e	$^{31}\text{P}_{\text{In}}$	2	$1,991 \pm 0,005$	990 ± 20	0,223	[21]
GaAs : Cr	$^{75}\text{As}_{\text{Ga}}$	15	$2,04 \pm 0,01$	900 ± 10	0,184	[18]
		15	$2,04 \pm 0,01$	910 ± 10	0,186	[18]
GaAs	$^{75}\text{As}_{\text{Ga}}$	10	$2,040 \pm 0,005$	904 ± 10	0,185	a
GaAs : Fe n.n.	$^{75}\text{As}_{\text{Ga}}$	5	$2,040 \pm 0,005$	904 ± 10	0,185	a
LT GaAs	^{75}As	5	$2,038 \pm 0,005$	900 ± 10	0,184	a
GaAs : Sb	$^{121}\text{Sb}_{\text{Ga}}$	9	2,02	2203	0,188	[19]
	$^{123}\text{Sb}_{\text{Ga}}$	9	2,02	1200	0,189	[19]
	^{14}N			180	0,3	a
	^{209}Bi			4820	0,18	a

Oznaczenia: n.n.- naświetlane neutronami, n.e.- naświetlane elektronami, a - przedstawiana praca.

zienia elektronu w węźle atomu centralnego defektu, jak wynika z zależności (10), równe jest stosunkowi stałych oddziaływania nadsubtelnego elektronu z własnym jądrem defektu antystrukturalnego w kryształach otrzymanej doświadczalnie (5-ta kolumna w Tabeli 3) oraz obliczonej dla swobodnego atomu (ostatnia kolumna w Tabeli 2). Poniżej, w Tabeli 3, podane zostały obliczone wartości $\frac{A}{A_F}$ tego prawdopodobieństwa.

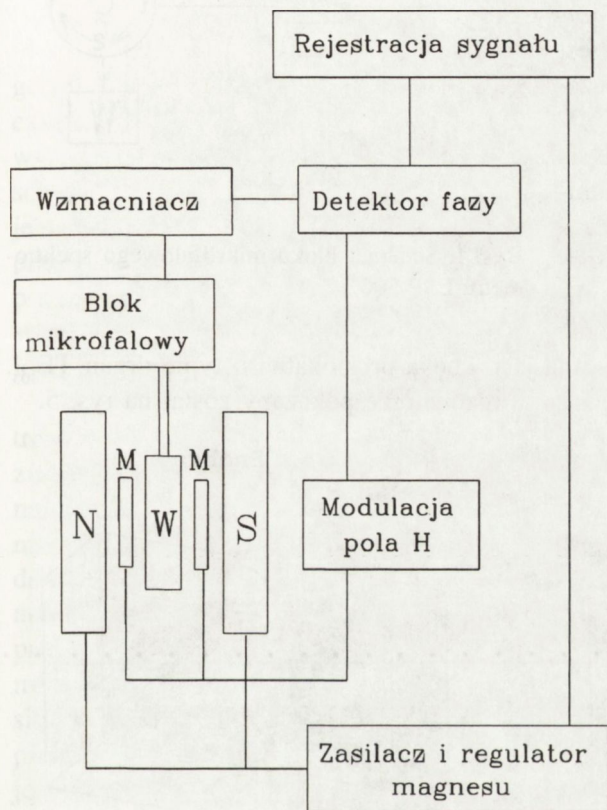
Analizując otrzymane wyniki, należy zwrócić uwagę na fakt, że stałe oddziaływania nadsubtelnego defektów antystrukturalnych w materiałach $A^{III}B^V$ zależą od temperatury. Silną zależność stwierdzono eksperymentalnie dla defektu antystrukturalnego fosforu w kryształach GaP w [22], a także w przedstawianej pracy (rozdz. 2.5) oraz słabszą dla antystrukturalnego arsenu w kryształach GaAs [23]. Do obliczeń gęstości prawdopodobieństwa elektronu wokół centralnego atomu defektu używać należy wartości A zmierzonych w możliwie najniższej temperaturze (przed ewentualnym mikrofalowym nasycaniem się sygnału). Z pomiarów omówionych w (rozdz. 2.5) wynika, że dla defektu P_{Ga} w kryształach GaP jest to temperatura 5 K, natomiast dla defektu As_{Ga} w GaAs - 10 K. W Tabeli 3, wartości prawdopodobieństwa obliczone dla optymalnych warunków pomiarowych oznaczono wytłuszczonym drukiem.

Porównując otrzymane wielkości prawdopodobieństwa zlokalizowania elektronu na centralnym atomie defektu, można zauważyć stopniowe obniżanie jego wartości wraz ze wzrostem liczby atomowej centralnego atomu defektu. Dla lżejszego atomu, ^{31}P , wynosi ona około 0.23, podczas gdy dla atomów cięższych: ^{75}As , ^{121}Sb i ^{123}Sb maleje do około 0.185. Biorąc to pod uwagę, autorka próbowała oszacować wielkości stałych oddziaływania nadsubtelnego dla dwóch, dotychczas nie obserwowanych eksperymentalnie anionowych defektów antystrukturalnych: azotu i bizmutu. Defektu antystrukturalnego azotu można oczekiwać np. w kryształach GaN, półprzewodniku, który zaczyna ostatnio budzić coraz większe zainteresowanie z uwagi na stosunkowo dużą, prostą przerwę energetyczną (3.44 eV w 300 K) i możliwości zastosowania w elektronice wysokotemperaturowej i optoelektronice krótkofalowej. Natomiast defekt antystrukturalnego bizmutu mógłby powstać, podobnie jak w przypadku antymonu [19], w kryształach GaAs jako defekt heteroantystrukturalny. Szacując w pracy wielkości stałych oddziaływania nadsubtelnego dla defektów: $^{14}N_{Ga}$ i $^{209}Bi_{Ga}$ wykorzystano widoczną z Tabeli 3 tendencję zmiany prawdopodobieństwa zlokalizowania elektronu wokół centralnego atomu defektu i przyjęto odpowiednio 0.3 i 0.18 dla atomów azotu i bizmutu. Otrzymane wartości stałych oddziaływania nadsubtelnego dla obu atomów podane zostały na końcu Tabeli 3, kolumna 5.

2. WYNIKI EKSPERYMENTALNE

2.1. OPIS UKŁADU POMIAROWEGO

Pomiary omawiane w przedstawianej pracy wykonane zostały za pomocą typowego spektrometru ESR pracującego w pasmie X (9.4 GHz) firmy BRUKER typ ESP-300. Jego schemat blokowy przedstawiony został na rys.3.



Rys. 3. Schemat blokowy spektrometru elektronowego rezonansu spinowego typ ESP-300.

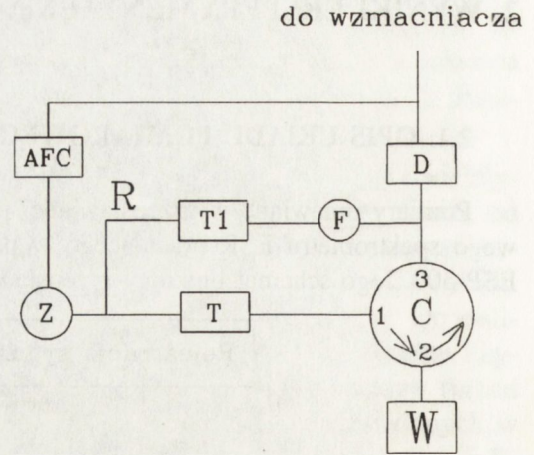
pracy. Jego moc wyjściowa może być regulowana przy użyciu tłumika T. Promieniowanie mikrofalowe przychodzące na wejście 1 cyrkulatora C kierowane jest do wnęki W, a po odbiciu od niej przez wejście 2 i wyjście 3 cyrkulatora C na detektor D. Konstrukcja cyrkulatora zapewnia poruszanie się fali mikrofalowej w jednym kierunku, zaznaczonym na rys. 4. Detektorem jest dioda Schottky'ego, która dla wyższych mocy (powyżej 1 mW) posiada liniową zależność prądu od mocy

Podstawowymi elementami są: elektromagnes z zasilaczem, blok mikrofalowy, wzmacniacz sygnału i rejestrator. Spektrometr sprzężony jest z komputerem, który sterować może jego pracą. Zasilacz elektromagnesu pozwala precyzyjnie zmieniać pole magnetyczne, zgodnie z potrzebami przeprowadzanego eksperymentu ESR w zakresie od 0 do 1,5 T. Średnica nabiegunków wynosi 22,5 cm, szerokość szczeliny - 56 mm, a jednorodność pola - 0,01 mT/cm².

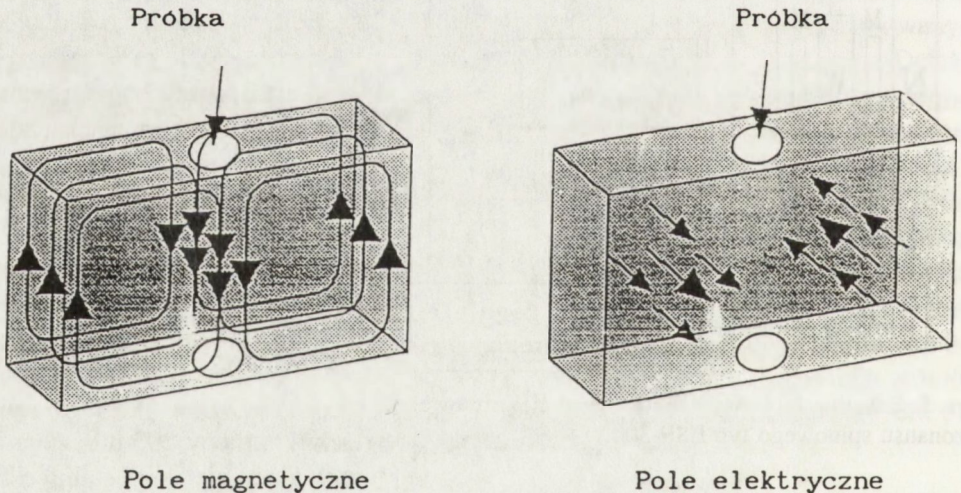
Zastosowanie spektrometru typu odbiciowego oznacza, że na detektor kierowane jest promieniowanie mikrofalowe po odbiciu od wnęki pomiarowej W, w której umieszcza się badaną próbkę. Schemat jego bloku mikrofalowego przedstawiony został na rys.4. Źródłem promieniowania Z jest klustron refleksowy o mocy 200 mW charakteryzujący się dużą stabilnością

mikrofalowej. Aby umożliwić dobranie optymalnych warunków pracy detektora dla mierzonych próbek, część promieniowania mikrofalowego, kierowana jest bezpośrednio z klistronu, na detektor przez ramię odniesienia **R** z dodatkowym tłumikiem **T1** i przesuwnikiem fazy **F**, umożliwiającym dobranie odpowiednio mocy i fazy promieniowania w ramieniu **R**. Stabilność częstotliwości klistronu uzyskiwana jest przez układ automatycznej kontroli częstotliwości **AFC**.

Wnęka mikrofalowa **W** znajduje się w rezonansie z promieniowaniem mikrofalowym, co oznacza, że wnęka zachowuje jego energię. Zatem, przy odpowiednim dopasowaniu, dla częstotliwości rezonansowej wnęki powstanie fala stojąca. W spektrometrze używana jest wnęka prostokątna o typie drgań TE_{103} . Rozkład pola mikrofalowego w tego typu rezonatorze pokazany został na rys. 5.



Rys. 4. Schemat bloku mikrofalowego spektrometru ESP-300.



Rys. 5. Rozkład pola mikrofalowego w prostokątnej wnęce rezonansowej o typie drgań TE_{103} .

Promieniowanie mikrofalowe doprowadzane jest do wnęki rezonansowej falowodem poprzez niewielki otwór kontrolujący zarówno moc promieniowania wchodzącego do wnęki jak też od niej odbitego. Dlatego odpowiednie dobranie wielkości

otworu, czyli sprzężenie wnęki z falowodem jest konieczne, ze względu na dopasowanie wnęki do źródła mikrofal. Włożenie próbki do wnęki powoduje zaburzenie rozkładu fali stojącej wewnątrz i dlatego konieczna jest możliwość regulowania sprzężenia po każdorazowym włożeniu próbki do wnęki. W praktyce jest to realizowane przez umieszczenie próbki przed otworem sprzęgającym wnękę z falowodem. Jej ruch w górę i w dół przed otworem powoduje efektywne zmiany jego wielkości. Pozwala to na dobranie sprzężenia po włożeniu próbki tak, aby nie następowało odbicie promieniowania mikrofalowego od wnęki (tzw. sprzężenie krytyczne).

Wnękę charakteryzuje jej dobroć zdefiniowana jako [24]:

$$Q = 2\pi \frac{E_z}{E_r},$$

gdzie E_z jest energią zachowaną we wnęcie, E_r - energią traconą w stałym odcinku czasu równym okresowi sygnału mikrofalowego. Straty energii powstają poprzez wydzielanie ciepła wytwarzanego przez prąd elektryczny powstający wskutek absorpcji promieniowania mikrofalowego na ściankach wnęki. Czułość spektrometru jest tym większa im większa jest dobroć wnęki. Absorpcja energii mikrofalowej przez badaną próbkę zmniejsza dobroć wnęki Q . Zmienia się także sprzężenie, ponieważ próbka, absorbując energię, zmienia impedancję wnęki. Sprzężenie przestaje więc być sprzężeniem krytycznym i następuje odbicie promieniowania mikrofalowego od wnęki, co rejestrowane jest przez diodę mikrofalową jako sygnał ESR.

W technice ESR wzmocnienie sygnału realizowane jest kilkustopniowo. W spektrometrach stosowana jest zazwyczaj dodatkowa modulacja pola magnetycznego pozwalająca na zmianę sygnału stałego na zmienny o określonej częstotliwości, równej najczęściej 100 kHz. Do tego celu służą dodatkowe cewki umieszczone obok wnęki mikrofalowej oznaczone na rys.3 literą **M**. Podstawowymi zaletami tego sposobu detekcji są: zmniejszenie szumów diody detekcyjnej oraz wyeliminowanie niestabilności związanych z "pływaniem" elektroniki stałoprądowej. W obecności absorpcji promieniowania mikrofalowego przez badaną próbkę, sygnał ESR składa się z fali mikrofalowej, modulowanej dodatkową częstotliwością (100 kHz), na którą nakłada się wolnozmienny sygnał absorpcji badanej próbki. Dioda Schottky'ego, stanowiąca pierwszy stopień detekcji, daje na wyjściu pewien stały poziom, który modulowany jest dodatkową częstotliwością (100 kHz) oraz wolnozmiennym sygnałem absorpcji próbki. Kolejny stopień, wzmacnia sygnał o dodatkowej częstotliwości (100 kHz) wraz z nałożonym na niego sygnałem wolnozmiennego absorpcji próbki. Ostatni stopień, tzw. detekcja fazoczuła, pozwala rozróżnić fazę wolnozmiennego sygnału absorpcji mikrofalowej. W rezultacie otrzymany sygnał ESR badanej próbki ma kształt pochodnej absorpcji, co w łatwy sposób odróżnia go od szumów, np. szumów źródła mikrofal. W sumie detekcja fazoczuła z modulacją pola magnetycznego zwiększy może czułość spektrometru nawet o kilka rzędów wielkości [25].

Niskie temperatury uzyskiwano za pomocą przepływowego kriostatu helowego firmy Oxford Instruments, współpracującego ze spektrometrem ESR. Pozwalał on na

regulowanie temperatur w zakresie od 4 do 300 K.

Używana do pomiarów ESR wnęka mikrofalowa wyposażona jest w otwory pozwalające na podświetlanie próbki umieszczonej w jej wnętrzu. Możliwe są dzięki temu, także pomiary tzw. Foto-ESR, czyli pomiary próbek podświetlanych przed lub w trakcie rejestrowania sygnału ESR. Jako źródła światła używano żarówki halogenowej o mocy 150 lub 250 W. Monochromatyczne światło widzialne i z zakresu bliskiej podczerwieni uzyskiwano za pomocą monochromatora firmy Zeiss typu SPM-1.

2.2. PRÓBKII

W przedstawianej pracy pomiary wykonano dla dwóch materiałów należących do półprzewodników grupy $A^{III}B^V$: arsenku i fosorku galu.

Pierwszy z wymienionych kryształów, GaAs, hodowany był w ITME metodą LEC Czochralskiego. Niedomieszkowane kryształy otrzymywane z nadmiarem arsenu charakteryzowały się wysoką opornością (10^7 - $10^8 \Omega\text{cm}$) i ruchliwością (2500 - $3500 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$). Dla wielu kryształów segregacja niektórych akceptorów w czasie ich wzrostu prowadzi do znacznego obniżenia oporności, a czasami także do pojawienia się przewodnictwa typu p. Próbki wycięte z takich części kryształu były również badane. Poza tym, mierzono także kryształy arsenku galu, których wysoką oporność otrzymywano przez domieszkowanie chromem.

Przeprowadzono również pomiary kilku cienkich warstw GaAs hodowanych metodą epitaksji z wiązki molekularnej (MBE) w niskich (od 180 do 220°C) temperaturach. Warstwy wykonane były w Lincoln Laboratory Massachusetts Institute of Technology. Ich grubość wynosiła około 2 μm i hodowano je na półizolacyjnych podłożach GaAs.

Badany w pracy fosforek galu otrzymany został w laboratorium Hewlett Packard'a. Kryształ niedomieszkowany hodowany był z nadmiarem fosforu i podobnie jak dla niedomieszkowanego arsenku galu, jego początkowa część była półizolacyjna, natomiast część końcowa typu p. Drugi kryształ był domieszkowany na typ n przewodnictwa.

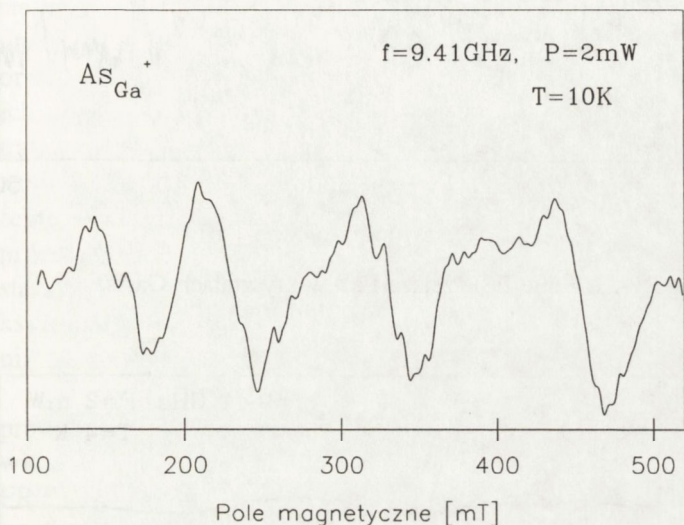
Kilka próbek arsenku galu i fosorku galu naświetlono neutronami. Napromienianie przeprowadzono w reaktorze MARIA, znajdującym się w Instytucie Badań Jądrowych w Świerku. Próbki GaAs naświetlono dawkami $1,2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ i $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, natomiast próbki GaP naświetlane były stopniowo zwiększającymi się dawkami i równymi: $3,84 \times 10^{15}$, $4,14 \times 10^{16}$, $3,67 \times 10^{17}$, $3,04 \times 10^{18}$ oraz $\sim 8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$. Temperatura próbek w czasie napromieniowywania nie przekraczała 50°C.

Wyrzewanie próbek GaP naświetlanych neutronami przeprowadzane było w odpompowanej ampule kwarcowej, poczynając od temperatury 300°C co 50°C w czasie 1/2 godziny. Po wygrzaniu próbki były szybko studzone przez wrzucenie ich do oleju. Wyrzewanie w temperaturach 500°C i wyższych przeprowadzano w ampule, do której poza próbką wkładany był także fosfor, w celu uniknięcia degradacji powierzchni kryształu.

2.3. WIDMA ESR DLA KRYSZTAŁÓW GaAs

2.3.1. Kryształy objętościowe, bezpośrednio po wzroście

W niskich temperaturach w próbkach niedomieszkowanego, półizolacyjnego arsenku galu obserwowane było izotropowe widmo ESR składające się z czterech, stosunkowo szerokich (35mT) linii rezonansowych (rys.6). Po raz pierwszy stwierdzono ich występowanie



Rys. 6. Widmo ESR defektu antystrukturalnego arsenu w GaAs.

ki, osiągając maksimum w temperaturze ~ 10 K. Dalszy spadek temperatury powodował stopniowe obniżenie wielkości sygnału ESR, związany z jego mikrofalowym nasycaniem się.

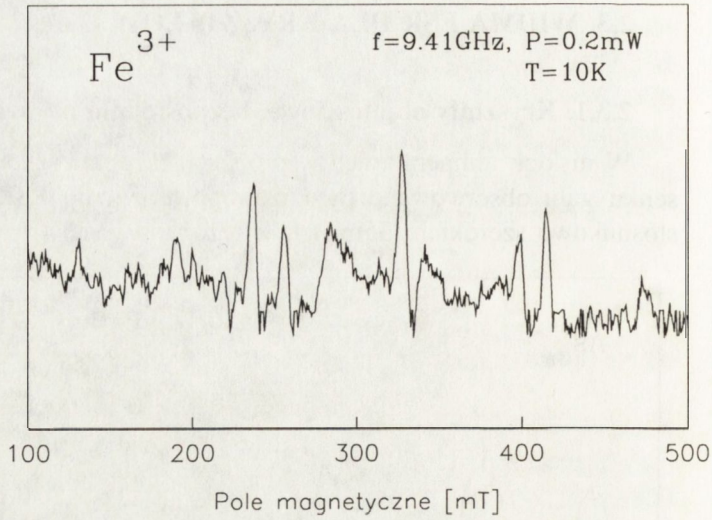
Amplituda linii zmieniała się także pod wpływem światła z zakresu bliskiej podczerwieni. Światło podkrawędziowe, o energii około 1,4 eV, powodowało wzrost natężenia linii ESR, podczas gdy światło o energii bliskiej 1 eV prowadziło po pewnym czasie do całkowitego zaniku linii rezonansowych As_{Ga}^+ . Linie te można było ponownie obserwować po wygrzaniu próbki do temperatury 140 K. To bardzo charakterystyczne zachowanie zgodne było z opisanym w literaturze [27, 28] zachowaniem defektu EL2, niezwykle istotnego dla technologii otrzymywania niedomieszkowanych, półizolacyjnych kryształów GaAs. Na tej podstawie uzyskano bardzo ważny argument za identyfikacją defektu EL2 jako defektu antystrukturalnego arsenu [29].

Podczas podświetlania próbek światłem o energii bliskiej 1eV poza zmianami amplitudy linii związanych z defektem As_{Ga} , obserwowane było także pojawianie się w widmie ESR nowych linii rezonansowych. Pierwszą grupę stanowiło 5 linii, o wyraźnych i bardzo charakterystycznych dla symetrii kubicznej zależnościach kąto-

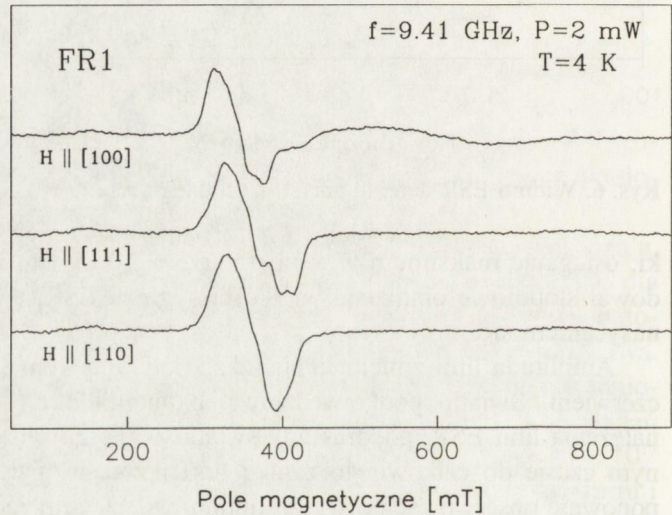
występowanie w kryształach GaAs w pracy [26]. Jednak równoczesna obecność w widmie ESR sygnałów pochodzących od domieszki chromu w różnych stanach ładunkowych spowodowała, że linie antystrukturalnego arsenu nie zostały w pracy [26] przypisane temu samemu defektowi. Z antystrukturalnym arsenem, As_{Ga}^+ , linie te powiązane zostały w pracy [18]. Ich amplituda rosła przy obniżaniu temperatury próbki.

wych, pozwalających na dokładną orientację próbki we wnęce mikrofalowej. Zostały one przypisane domieszce żelaza w stanie ładunkowym 3+ [30]. W próbkach mierzonych w pracy, żelazo stanowiło domieszkę nie zamierzoną, toteż amplituda linii nie była duża (patrz rys.7).

Drugą grupą linii, pojawiającą się po podświetleniu próbki, były linie nazywane FR1 [8] (lub BE1 [9]) oraz linie nazywane FR2 i FR2' [8]. Obserwowane były one we wszystkich badanych próbkach półizolacyjnego GaAs, zarówno w kryształach niedomieszkowanych, jak też w kryształach, których wysoka oporność otrzymywana była przez domieszkowanie chromem [31a]¹. Natężenie powstających linii było duże, co szczególnie odnosiło się do linii FR1 (BE1) o $g = 1,96$ dla kierunku pola magnetycznego, równoległego do kierunku [100]. Linia ta składa się z kilku składowych, które jednak w pełni się nie rozszczepiają (rys.8), co uniemożliwia określenie symetrii najbliższego otoczenia defektu. Linie te osiągały maksymalne natężenie po czasie świecenia około 10 minut. Zależność amplitudy linii FR1 od energii światła przedsta-



Rys. 7. Linie ESR żelaza Fe^{3+} w kryształach GaAs.



Rys. 8. Widmo ESR defektów FR1 powstających po podświetleniu kryształów GaAs światłem o energii bliskiej 1 eV dla trzech kierunków pola magnetycznego.

¹ dodatkowa litera "a" obok numeru cytowanej literatury oznacza, że autorka przedstawianej pracy jest jej współautorem.

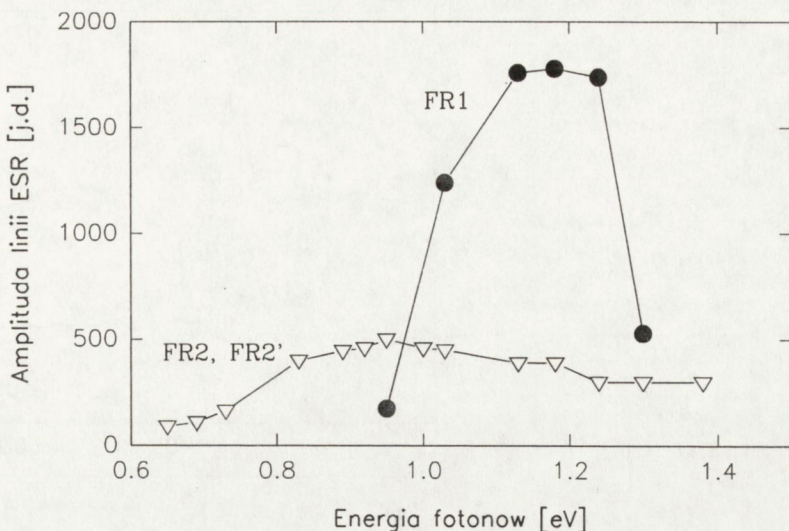
wiona została na rys. 9.

Podświetlanie próbek powodowało także pojawienie się linii FR2 i FR2'. Obie linie są izotropowe i występują odpowiednio dla $g = 2,1$ oraz dla $g = 5,1$. Ich zależność spektralna różni się od zależności dla defektu FR1 i także przedstawiona została na rys.9. Maksymalne natężenia linie te osiągają po krótkim czasie świecenia, około 1/2 minuty.

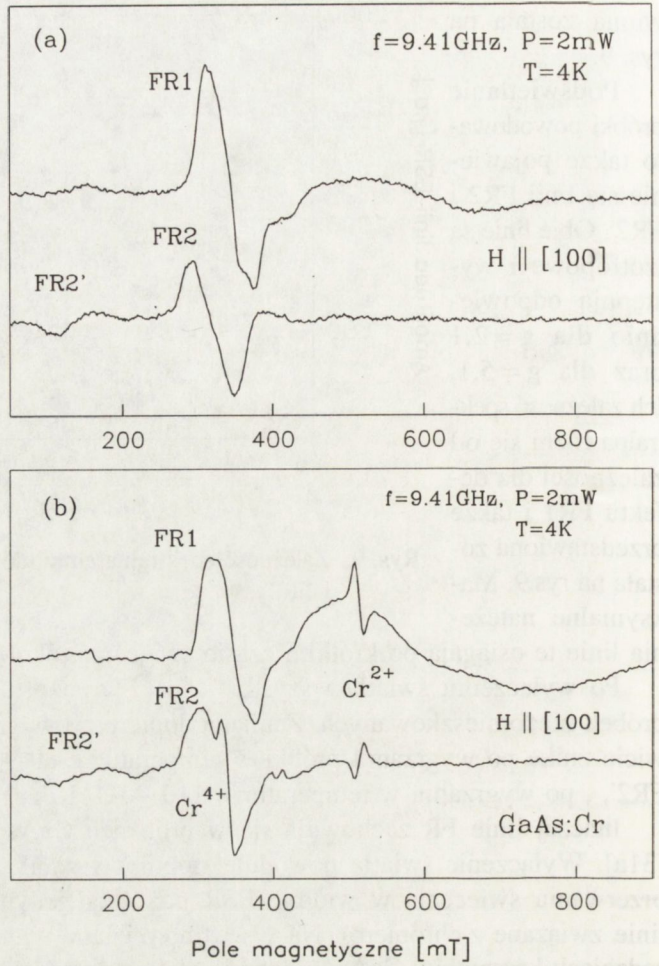
Po wyłączeniu światła wszystkie linie FR pozostają widoczne w widmie ESR próbek niedomieszkowanych. Zanikają dopiero po wygrzewaniu. Widmo FR1 całkowicie znika po wygrzaniu próbki w temperaturze 80-90 K, natomiast widmo FR2 i FR2', po wygrzaniu w temperaturze 110 - 120 K.

Inaczej linie FR zachowują się w próbkach GaAs domieszkowanych chromem [31a]. Wyłączenie światła powoduje stopniowy zanik linii FR1. W kilka minut po przerwaniu świecenia w widmie ESR pozostają jedynie linie FR2 i FR2' (a także linie związane z chromem). Na rys.10 porównano widma ESR defektów FR w obu rodzajach kryształów GaAs: niedomieszkowanych (rys. 10a) oraz domieszkowanych chromem (rys.10b).

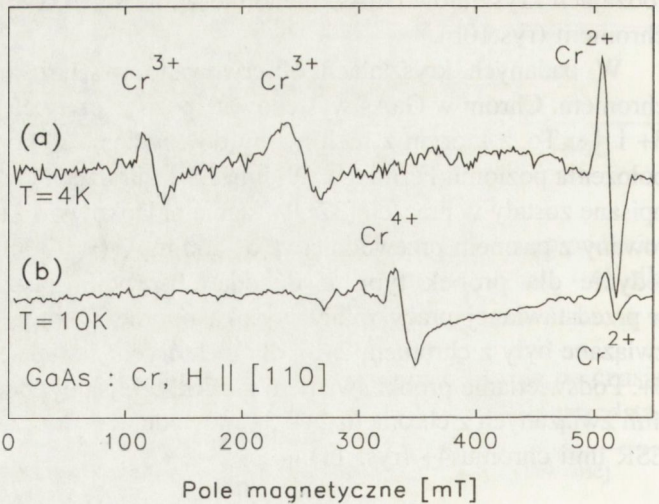
W badanych kryształach obserwowano również linie rezonansowe związane z chromem. Chrom w GaAs występować może w czterech stanach ładunkowych: 1+, 2+, 3+ i 4+. To, z którym z nich mamy do czynienia w konkretnym kryształce, zależy od położenia poziomu Fermiego. Widma ESR dla trzech końcowych stanów ładunkowych opisane zostały w pracach [32]. W stanie ładunkowym 1+ chrom daje poziom zdegenerowany z pasmem przewodnictwa o ~ 60 meV (w 77 K) i jak dotąd obserwowany był jedynie dla próbek typu n metodą absorpcji optycznej [36]. Próbki mierzone w przedstawianej pracy miały wysoką oporność, toteż obserwowane w nich widma związane były z chromem 2+, a dla niektórych, o większej koncentracji chromu, także 3+. Podświetlanie próbki światłem z zakresu bliskiej podczerwieni zmieniało natężenia linii związanych z chromem 2+ i 3+, powodując jednocześnie pojawienie się w widmie ESR linii chromu 4+ (rys. 11).



Rys. 9. Zależność spektralna amplitudy linii ESR defektów FR1, FR2 i FR2'.



Rys. 10. Linie ESR defektów FR w: (a) niedomieszkowanym GaAs i (b) GaAs:Cr. W kryształach GaAs:Cr linie FR1 widoczne są tylko podczas świecenia, a FR2 po wyłączeniu światła.



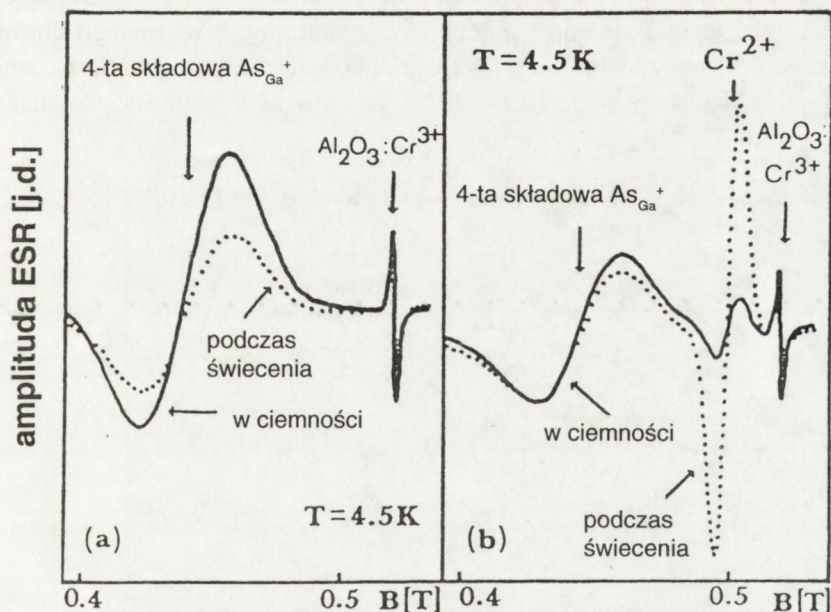
Rys. 11. Widmo ESR domieszki chromu w kryształach GaAs. Linie Cr^{3+} i Cr^{2+} obserwowane były bezpośrednio po schłodzeniu próbki (a), natomiast linie Cr^{4+} po podświetleniu próbki światłem o energii $\sim 1\text{eV}$ (b).

2.3.2. Kryształy napromieniowane neutronami

W próbkach napromieniowanych neutronami nie stwierdzono żadnej metastabilności defektu antystrukturalnego arsenu [34a, 35a], tak dla niego charakterystycznej w objętościowych kryształach bezpośrednio po wdrożeniu.

Do naświetlania neutronami wybrane zostały dwa rodzaje kryształów GaAs: typu p, domieszkowany kadmem oraz wysokooporowy ($10^6 \Omega\text{cm}$), domieszkowany chromem. Próbki z obu kryształów naświetlone zostały wiązką neutronów termicznych i szybkich. Niezależnie od energii bombardujących kryształ cząstek w widmie ESR pojawiły się dodatkowo linie rezonansowe defektu antystrukturalnego arsenu. Przy czym, położenie linii było takie samo jak dla objętościowych kryształów bezpośrednio po wdrożeniu (Tabela 3).

Wyraźnie większe było, natomiast, natężenie sygnału mierzonego w napromieniowanych kryształach. Obserwowano także różnicę w zależności amplitudy linii As_{Ga}^+ od temperatury. Przed napromieniowaniem można było wyraźnie zauważyć maksimum natężenia sygnału As_{Ga}^+ w temperaturze $\sim 10 \text{ K}$. Nie można go było stwierdzić w próbkach napromieniowanych. Poczynając od najniższej temperatury pomiaru (4K) wzrost temperatury powodował obniżenie natężenia linii rezonansowych As_{Ga}^+ [36a].



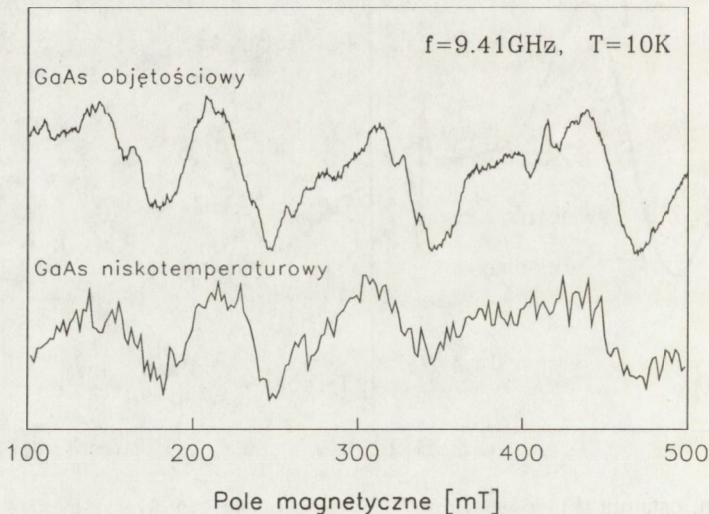
Rys. 12. Czwarta, ostatnia składowa widma ESR defektu As_{Ga}^+ w kryształach GaAs:Cr (a) i GaAs:Cd (b). Linia przerywaną pokazano widmo As_{Ga}^+ podczas podświetlania próbki, linią ciągłą - po wyłączeniu światła. Wąska linia w najwyższych polach pochodzi od wzorca intensywności $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ umieszczonego poza kryształem [35a].

Różne było także, w porównaniu z objętościowymi kryształami bezpośrednio po wzroście, zachowanie linii As_{Ga}^+ w czasie podświetlania. W próbkach napromienionych neutronami ich amplituda obniżała się pod wpływem światła, ale tylko w trakcie świecenia. Po wyłączeniu światła natężenie linii As_{Ga}^+ wracało do początkowej wielkości. Brak więc było tak charakterystycznej dla objętościowych kryształów bezpośrednio po wzroście metastabilności sygnału ESR. Równocześnie obserwowano zmiany amplitudy linii związanych z jonami Cr^{2+} dla próbek GaAs: Cr. Potwierdzało to dodatkowo fakt wnikania światła do wnętrza próbki, mimo niewątpliwie dużego jej zdefektowania po naświetlaniu neutronami, co wiąże się ze wzrostem współczynnika absorpcji [34a].

Otrzymane wyniki zilustrowano na rys. 12. Z widma As_{Ga}^+ pokazano tylko 4-tą, ostatnią składową widma. Tuż za nią, w próbkach domieszkowanych chromem, obserwowana była linia Cr^{2+} (rys. 12b). Wąska linia w najwyższych polach pochodziła od wzorca intensywności, umieszczonego na ścianie wnęki poza kriostatem. Po wyłączeniu światła natężenie linii Cr^{2+} nie zmieniało się i do początkowej wielkości powracało dopiero po wygrzaniu próbki w temperaturze około 150 K.

2.3.3. Kryształy hodowane metodą MBE w niskich temperaturach

W niektórych, spośród mierzonych w pracy cienkich warstw GaAs hodowanych metodą MBE w niskich temperaturach (200°C), obserwowane było charakterystyczne widmo As_{Ga}^+ . Niczym się ono nie różniło od widma obserwowanego dla objętościowych kryształów bezpośrednio po wzroście, co widać z porównania parametrów (Tabela 3) i co pokazane zostało na rys.13. Koncentracja defektu As_{Ga}^+ w niskotem-



Rys. 13. Widmo ESR defektu As_{Ga}^+ w objętościowym GaAs bezpośrednio po wzroście i w cienkiej warstwie GaAs hodowanej metodą MBE w niskich temperaturach [40a].

peraturowej warstwie oceniona była w pracy [38] jako kilka razy 10^{18} cm^{-3} . Tłumaczy to możliwość obserwacji widma ESR w warstwie, której grubość nie przekraczała $3 \mu\text{m}$. Sygnał As_{Ga}^+ pochodzący od podłoża, na którym hodowano warstwę, był ponad dwukrotnie słabszy od sygnału pochodzącego od warstwy.

Tym, co zdecydowanie różniło widmo ESR defektu antystrukturalnego arsenu w niskotemperaturowej warstwie i w objętościowym kryształku bezpośrednio po wzroście było zachowanie podczas podświetlania próbki we wnętrzu. Dotychczasowe obserwacje wskazywały, że podświetlanie próbki światłem białym w niskiej temperaturze powoduje albo całkowity zanik sygnału (w objętościowych kryształkach bezpośrednio po wzroście), albo też obniżenie amplitudy w czasie świecenia (w kryształkach napromieniowanych neutronami). W kryształkach hodowanych metodą MBE w temperaturze około 200°C powodowało ono natomiast wzrost amplitudy linii As_{Ga}^+ i to dwukrotny. Systematyczne pomiary [37] pozwoliły określić energię światła najefektywniej, przeprowadzając defekt antystrukturalny do stanu metastabilnego (około 1.38 eV). Powrót do stanu paramagnetycznego, podobnie jak dla kryształów objętościowych, zachodził podczas wygrzania próbki w temperaturze 140 K , a także pod wpływem światła.

2.4. OMÓWIENIE OTRZYMANYCH WYNIKÓW DLA KRYSTAŁÓW GaAs

2.4.1. Defekt antystrukturalnego arsenu

Defekt antystrukturalnego arsenu obserwowany był we wszystkich rodzajach kryształów mierzonych (tj. w objętościowych kryształkach) bezpośrednio po wzroście, naświetlanych neutronami i w niektórych z hodowanych metodą MBE w niskich temperaturach. Otrzymane widma ESR (poza jego intensywnością) oraz parametry hamiltonianu spinowego dla defektu As_{Ga}^+ były, dla różnych rodzajów kryształów, takie same (Tabela 3). Obserwowane różnice amplitud linii As_{Ga}^+ wynikały z różnic w koncentracji defektu antystrukturalnego arsenu w stanie paramagnetycznym w mierzonych kryształkach, która oceniana była jako $6 - 15 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ w objętościowych kryształkach bezpośrednio po wzroście, 10^{17} cm^{-3} w naświetlanych neutronami [34a,35a] oraz $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ w hodowanych metodą MBE w niskich temperaturach [38].

Wyraźnie inaczej, defekty antystrukturalnego arsenu, As_{Ga}^+ , zachowywały się w różnych kryształkach przy podświetlaniu próbki światłem z zakresu bliskiej podczerwieni. W objętościowych kryształkach bezpośrednio po wzroście obserwowana była zawsze dobrze znana metastabilność. Nie stwierdzono natomiast żadnej metastabilności defektu As_{Ga}^+ w kryształkach naświetlanych neutronami, mimo że światło do próbki wchodziło i powodowało wyraźne obniżenie amplitudy linii defektu, ale tylko podczas świecenia. Były to pierwsze obserwacje [34a, 35a] braku metastabilności

defektu antystrukturalnego arsenu w kryształach GaAs. Podobne zachowanie obserwowane było przez innych autorów, także dla defektów As_{Ga}^+ wprowadzanych do kryształu przez deformację plastyczną [39] oraz przez naświetlanie elektronami [40].

Jeszcze inaczej reagowały linie ESR defektu antystrukturalnego arsenu w kryształach hodowanych metodą MBE, w niskich temperaturach. Można je było bowiem przeprowadzić do stanu metastabilnego, ale dla innej energii (maksymalna efektywność występowała dla 1,38 eV) padającego światła [37]. Światło o energii około 1 eV, które najskuteczniej przeprowadzało defekt As_{Ga}^+ do stanu metastabilnego w objętościowych kryształach bezpośrednio po wzroście, powodowało około dwukrotny wzrost amplitudy linii As_{Ga}^+ w kryształach hodowanych metodą MBE w niskich temperaturach. Możliwy był także powrót do stanu podstawowego przez podświetlanie próbki otrzymanej metodą MBE [37]. Nie stwierdzono, natomiast różnicy w temperaturze, do której należało podgrzać próbkę w celu powrotu do stanu wyjściowego. W objętościowych kryształach bezpośrednio po wzroście i w hodowanych metodą MBE, było to 140 K [37].

Obserwacje prezentowane w przedstawianej pracy, jak również w pracach innych autorów [39,40] pokazują, że defekty antystrukturalnego arsenu reagują na światło w różny sposób, zależnie od metody ich wprowadzenia do kryształu (np. deformacja plastyczna, napromieniowanie itp.). Z drugiej jednak strony wszystkie te kryształy mają takie samo widmo ESR. Widoczne w nim cztery linie wynikają z nadsztylnego oddziaływania elektronu arsenu ($S=1/2$) zajmującego miejsce galu z własnym jądrem (^{75}As , 100%, $I=3/2$). Supernadsztylnie oddziaływanie spinu elektronu z jądrami najbliższego sąsiedztwa, które mogłoby dać rozszczepienie pojedynczej linii na składowe, nie jest w widmie obserwowane. Zatem sygnał ESR daje jedynie informacje o centralnym atomie defektu, którym jest antystrukturalny arsen. Na podstawie jego widma ESR nie można stwierdzić, czy centralny atom defektu wprowadzonego do kryształu przez deformację lub napromieniowanie znajduje się w otoczeniu innych atomów, niż w objętościowych kryształach bezpośrednio po wzroście. Nie jest zatem wiadomo, czy model, który przyjmuje, że obserwowane różnice w zachowaniu linii rezonansowych defektu As_{Ga}^+ pod wpływem światła wynikają z różnicy w symetrii najbliższego otoczenia centralnego atomu defektu [4] jest poprawny.

Poza obserwowanymi różnicami w występowaniu, bądź nie, metastabilnych zachowań defektu As_{Ga}^+ w objętościowych kryształach bezpośrednio po wzroście, deformowanych plastycznie oraz napromieniowanych, istnieją dodatkowe dane eksperymentalne wskazujące na możliwość występowania różnic w defektach antystrukturalnego arsenu. Są nimi stwierdzone eksperymentalnie różnice w zależności natężenia linii rezonansowych od temperatury [36a]. Temperatura bowiem, dla której obserwowane jest mikrofalowe nasycanie się linii rezonansowych ma ścisły związek z czasem relaksacji spin-sieć [10,11]. Systematyczne badania przeprowadzone w pracy [5] dla dużej liczby różnych kryształów pozwoliły wyodrębnić dwa rodzaje defektów antystrukturalnego arsenu. Jeden z charakterystyczną właściwością metastabilno-

ści o dłuższych czasach relaksacji oraz drugi, bez metastabilności i o krótszych czasach. Autorzy pracy [5] przypuszczają, że obecne w kryształach lokalne naprężenia powodować mogą skracanie czasów relaksacji spin-sieć. Wspomniany wcześniej (rozdz. 1.1) drugi model, który przyjmuje, że obserwowane różnice właściwości defektów antystrukturalnego arsenu spowodowane są przez lokalne naprężenia powstające w kryształach w wyniku plastycznej deformacji lub napromieniowania. Rozróżnienie pomiędzy obu modelami stanowi obecnie kluczowy problem związany z identyfikacją defektu antystrukturalnego arsenu w kryształach GaAs i jest dyskutowany w wielu pracach. Wyczerpujące omówienie tej dyskusji zawarte jest w [41].

W przedstawianej pracy podjęto próbę odpowiedzi na pytanie, czy wprowadzane do kryształu defekty antystrukturalne w wyniku naświetlania neutronami, mają taką samą symetrię swego najbliższego otoczenia jak w kryształach bezpośrednio po wzroście. Czy też, różnice w ich zachowaniu się przy podświetlaniu próbki spowodowane są lokalnymi naprężeniami wprowadzanymi podczas deformacji plastycznej lub napromieniowania. Ponieważ w kryształach GaAs na podstawie widma ESR nic nie można powiedzieć na temat symetrii najbliższego otoczenia defektu, dlatego zdecydowano się na badania innego anionowego defektu antystrukturalnego, dla którego możliwa była obserwacja bezpośredniego otoczenia centralnego atomu defektu. W tym celu przeprowadzono pomiary defektu antystrukturalnego fosforu, P_{Ga}^+ , w objętościowych kryształach GaP bezpośrednio po wzroście oraz w kryształach naświetlanych neutronami. Wybór defektu P_{Ga}^+ nie był przypadkowy. Jak już o tym wspomniano wcześniej, jest to jedyny anionowy defekt antystrukturalny w materiałach $A^{III}B^V$, dla którego w widmie ESR widoczne jest rozszczepienie wynikające z super-nadsubtelnego oddziaływania spinu elektronu z jądrami otaczających go czterech atomów fosforu [16]. Wyniki otrzymane w przedstawianej pracy dla kryształów GaP omówione zostaną w dalszej jej części.

2.4.2. Defekty typu FR

Poza defektem antystrukturalnego arsenu we wszystkich kryształach o wysokiej oporności obserwowane były defekty nazywane w literaturze FR1 [8] BE1 [9] oraz FR2 i FR2' [8]. Zmierzone w pracy zmiany natężenia linii ESR defektów FR w zależności od energii padającego światła, czasu poświetlania, a także temperatury przy których linie pochodzące od defektów FR zanikają, były takie jak opisane wcześniej w pracach [8,9]. Dodatkowo, pomiary przeprowadzone w przedstawianej pracy pokazały, że defekty typu FR występują także w kryształach hodowanych z tygli kwarcowych metodą LEC Czochralskiego oraz że defekt FR1 nie ma właściwości metastabilnych w kryształach GaAs domieszkowanych chromem [31a].

Dotychczas nie udało się podać identyfikacji chemicznej defektów typu FR. Przypuszczać można jedynie, że jest to defekt samoistny, albo kompleks defektu (defektów) samoistnego, zawierający ewentualnie atom (atomy) zanieczyszczeń w niedomieszkowanych kryształach GaAs.

Spośród mierzonych w pracy próbek wybrane zostały w widmie te, w których występował jedynie defekt FR1 albo tylko defekty FR2 i FR2'. Próbki te zmierzone zostały następnie metodami absorpcji i luminescencji optycznej oraz metodą termicznie stymulowanego prądu (w ramach nawiązanej współpracy z Zakładem Fizyki Ciała Stałego Instytutu Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego). Korzystając z poznanych wcześniej właściwości defektów typu FR udało się, po raz pierwszy, zidentyfikować widmo absorpcji optycznej związane z fotojonizacją defektu FR1, dla energii powyżej 0,19 eV. Poprawność przyjętej identyfikacji potwierdziły pomiary przeprowadzone dla próbek domieszkowanych chromem, dla których, podobnie jak w ESR, nie obserwowano metastabilności mierzonego widma absorpcji optycznej [42a].

Pomiary fotoluminescencji przeprowadzone dla próbek zawierających wysoką koncentrację defektów FR1 pozwoliły powiązać z jego obecnością w kryształach rodzinę pasm wokół energii 1,35 eV, które przesuwają się w kierunku energii 1,25 eV, gdy zwiększała się koncentracja defektów FR2. Natężenie tej luminescencji było większe dla próbek lekko typu n, aniżeli dla próbek półizolacyjnych przy odpowiedniej koncentracji defektów FR1. Obserwowana fotojonizacja przypisana została kompleksom defektów FR1 i FR2 z płytkami domieszkami donorowymi [42a].

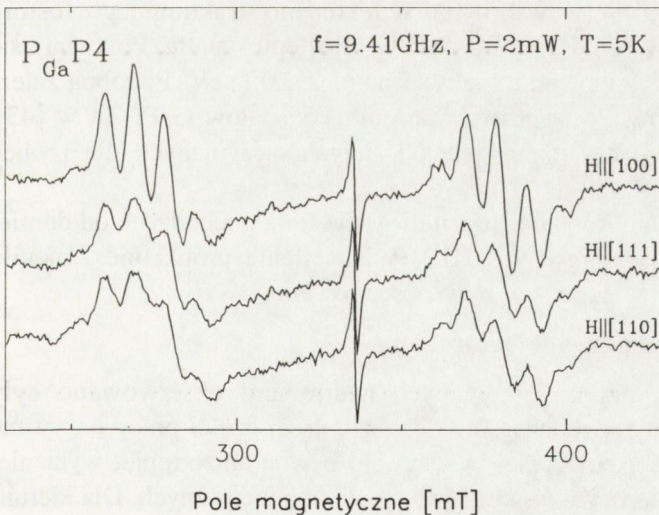
W pomiarach termicznie stymulowanego prądu obserwowano szereg pików, które zależały od energii światła oraz od czasu podświetlania. Pik, najefektywniej powstający po podświetlaniu energią 1,2 eV i występujący dla temperatury 90 K, a osiągający maksymalne natężenie po czasie świecenia równym 10 minut, przyporządkowany został, po porównaniu z pomiarami ESR, defektowi FR1. Natomiast, szybko narastający pik w 110 K, powstający po podświetlaniu światłem o niższej energii, najefektywniej dla 0,9 eV, przyporządkowany został, z uwagi na podobne zachowanie widma ESR, defektowi FR2. Energia jonizacji termicznej, określona z położenia pików termicznie stymulowanego prądu wyniosła: dla defektu FR1 - $(0,17 + 0,05)$ eV, i dla defektu FR2 - $(0,26 + 0,02)$ eV [42a]. Otrzymane energie jonizacji termicznej dla obu defektów dość dobrze zgadzają się z energiami określonymi przez położenia maksimum w widmie fotoluminescencji: 1,35 eV przypisanemu defektowi FR1 i 1,25 eV przypisanemu defektowi FR2.

Wprawdzie pomiary absorpcji i luminescencji optycznej oraz termicznie stymulowanego prądu nie były bezpośrednio wykonywane przez autorkę, to jednak ich przeprowadzenie możliwe było dzięki wcześniejszym pomiarom ESR dużej liczby kryształów GaAs. Pozwoliło to wybrać próbki o różnych koncentracjach defektów FR i skorelować natężenia odpowiednich pasm z koncentracją defektów FR. Omówione powyżej rezultaty, są pierwszą próbą pomiarów defektów typu FR, przy wykorzystaniu kilku różnych technik pomiarowych.

2.5. WIDMA ESR DLA KRYSZTAŁÓW GaP

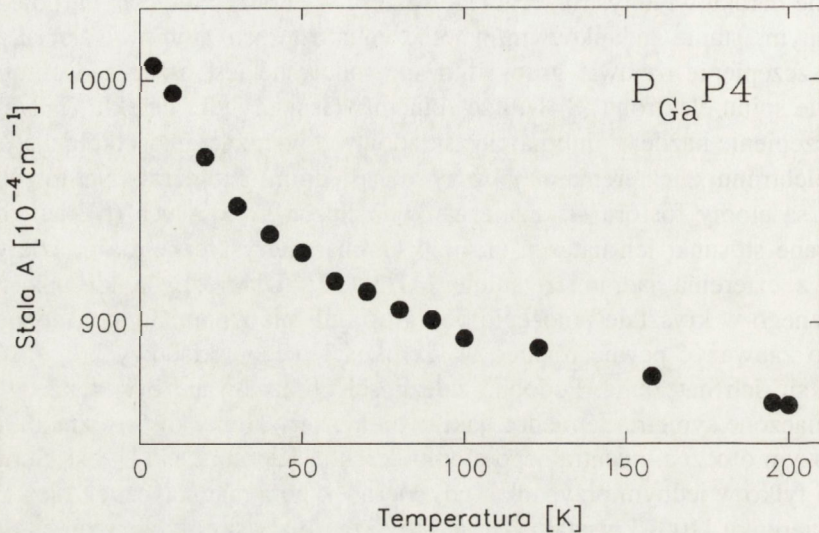
2.5.1. Kryształy objętościowe, bezpośrednio po wzoście

W półizolacyjnych, niedomieszkowanych kryształach GaP obserwowane było charakterystyczne widmo ESR składające się z dwóch grup linii, z których każda rozszczepiona była na pięć składowych. Widmo to obserwowane było wcześniej i przypisane defektowi antystrukturalnego fosforu w paramagnetycznym, pojedynczo zjonizowanym, stanie ładunkowym w otoczeniu czterech atomów fosforu, $P_{Ga}^+P_4$ [16]. Rozszczepienie na dwie grupy linii spowodowane jest przez nadsubtelne oddziaływanie spinu elektronu ($S=1/2$) ze spinem własnego jądra defektu ($I=1/2$). Dalejsze rozszczepienie każdej z linii na pięć składowych wynika z nadsubtelnego oddziaływania elektronu z czterema najbliższymi sąsiednimi atomami. Na to, że tymi sąsiadami są atomy fosforu wskazuje zarówno liczba składowych (5), jak również obserwowane stosunki ich natężeń (1:4:6:4:1), charakterystyczne dla oddziaływania elektronu z czterema jądrami o spinie $I=1/2$ [27]. Dla różnych kierunków pola magnetycznego w kryształach położenie obu grup linii nie zmieniało się, można natomiast było zauważyć pewne różnice w szerokości pięciu składowych, jak również zmieniało się ich natężenie. Podobne zależności obserwowane były także w pracy [43] i tłumaczone symetrią tetraedru, jaki tworzą cztery atomy fosforu znajdujące się w najbliższym otoczeniu centralnego atomu defektu. Kierunek [111] jest kierunkiem wiązania i tylko w jednym przypadku, gdy kierunek pola magnetycznego jest równoległy do kierunku [100] kryształu, kierunki wiązań dla wszystkich czterech atomów są pod tym samym kątem do wektora pola magnetycznego. Linie rezonansowe nakładają się, dając dla tej orientacji największe amplitudy (rys.14).



Rys. 14. Widmo ESR defektu $P_{Ga}P_4$ w objętościowych kryształach GaP bezpośrednio po wzoście dla trzech kierunków pola magnetycznego (wąska, pojedyncza linia centralna jest najprawdopodobniej związana z powierzchnią próbki).

Otrzymane w pracy parametry podane zostały w Tabeli 3 i nie odbiegają od wartości znanych z literatury [16]. Stała oddziaływania nadsubtelnego A dla defektu antystrukturalnego fosforu wyraźnie zmienia się z temperaturą, co obserwowane było w [22]. Zależność tę zmierzono i pokazano na rys. 15. Wyjaśnia to różnice w wielkości stałej oddziaływania nadsubtelnego A dla kryształów mierzonych przez różnych autorów w różnych temperaturach (Tabela 3).



Rys. 15. Zmiana stałej A oddziaływania nadsubtelnego od temperatury dla defektu $P_{Ga} P_4$ w objętościowych kryształach GaP, bezpośrednio po wzroście.

W próbkach typu p nie obserwowano linii defektu antystrukturalnego fosforu w widmie ESR mierzonym po schłodzeniu próbki bez dostępu światła. Pojawiały się one po podświetlaniu dla energii światła większej od $(1,25 \pm 0,1)$ eV. Podobną zależność spektralną amplitudy linii P_{Ga}^+ obserwowano dla kryształów GaP: Zn w [43]. Stałe hamiltonianu spinowego nie różniły się od stałych otrzymanych dla próbek półizolacyjnych.

W widmie ESR próbek typu n widoczna była jedynie linia pochodząca od domieszki donorowej [44]. Jej czynnik $g=1,99 \pm 0,01$. Podświetlanie próbki nie zmieniło widma ESR. Linie defektu P_{Ga}^+ nadal nie były obserwowane.

2.5.2. Kryształy napromieniowane neutronami

W widmie ESR próbek napromieniowanych neutronami obserwowane były w temperaturze 4 K nowe linie rezonansowe, które w dalszej części pracy nazywane będą liniami defektu WA1. Ich położenie wykazywało pewną anizotropię, wyraźniej widoczną w obszarze widma leżącym w wyższych polach magnetycznych. Dla kierun-

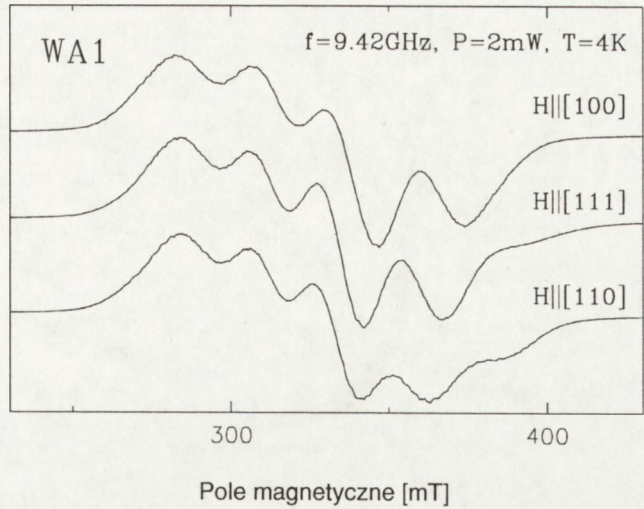
2. Wyniki eksperymentalne

ku [100] widmo WA1 składało się z czterech składowych. Obracając próbkę w płaszczyźnie (110) praktycznie nie obserwowano zmiany położenia dwóch składowych, leżących w niższych polach, podczas gdy pozostałe dwie, stopniowo przesuwały się tak, że dla kierunku [110] stała się widoczna niewielka, piąta składowa widma WA1, w najwyższych polach magnetycznych (rys. 16) [45a, 46a].

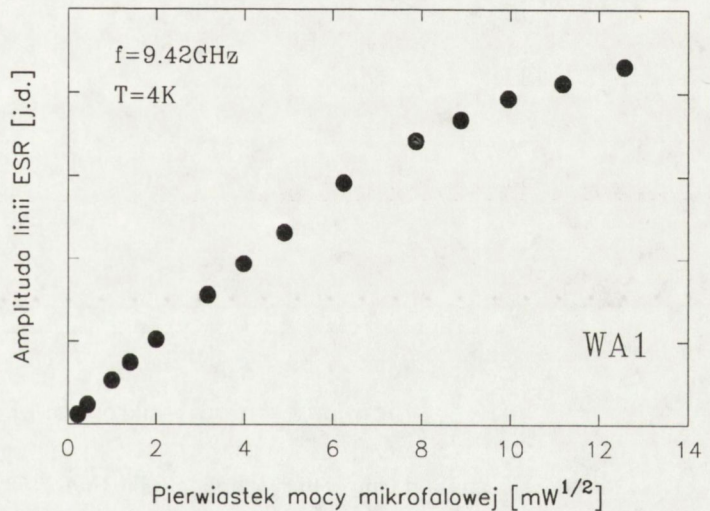
Amplituda linii WA1 zwiększała się proporcjonalnie do pierwiastka kwadratowego mocy mikrofalowej do wartości około 50 mW. Powyżej, obserwowane było niewielkie nasycenie się sygnału rezonansowego (rys. 17). Wzrost temperatury próbki powodował szybkie obniżenie amplitudy linii WA1 (rys. 18).

Natężenie sygnału WA1 zwiększało się wraz ze wzrostem dawki neutronów. Dla najmniejszej, $3.8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, linie WA1 były ledwo widoczne, dla największej, $\sim 8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$, koncentracja defektów oceniana była na $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Zależność natężenia linii WA1 od dawki napromieniowania przedstawiona została na rys. 19 [45a, 46a].

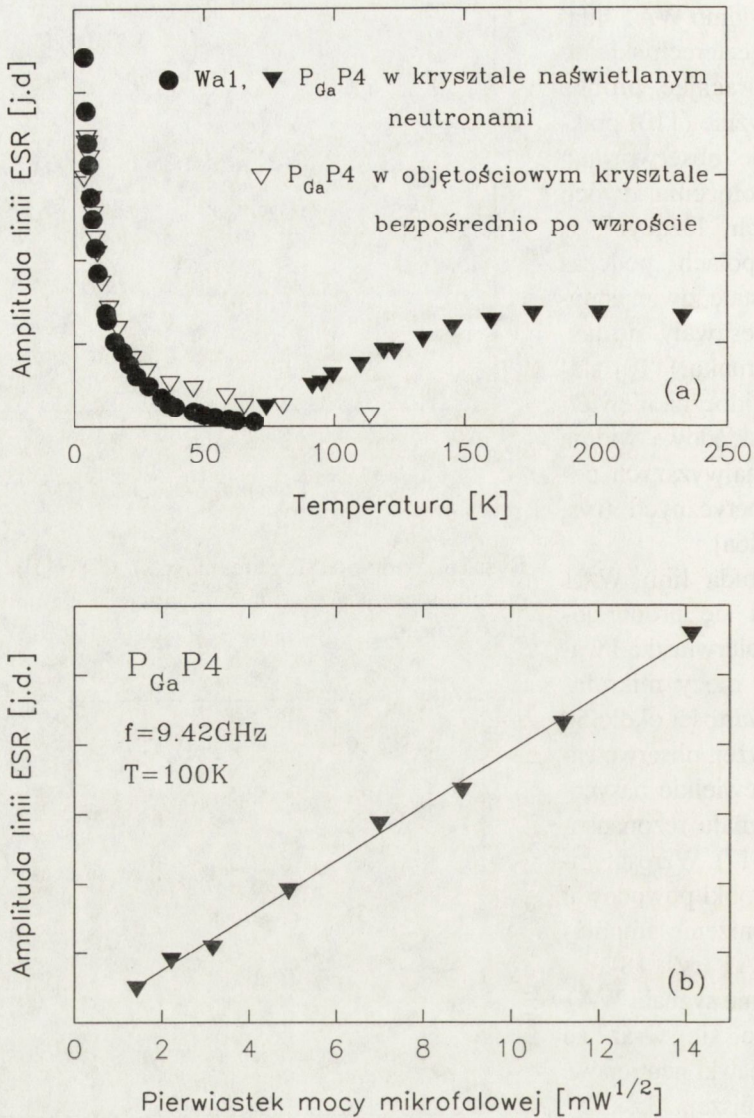
W widmie ESR tych samych próbek, mierzonym w temperaturze pokojowej linie WA1 nie były już widoczne. Obserwowano natomiast linie wyglądające bardzo podob-



Rys. 16. Widmo ESR defektu WA1 w kryształach GaP napromieniowanych neutronami dla trzech kierunków pola magnetycznego.



Rys. 17. Zależność amplitudy linii defektu WA1 od pierwiastka kwadratowego mocy mikrofalowej.

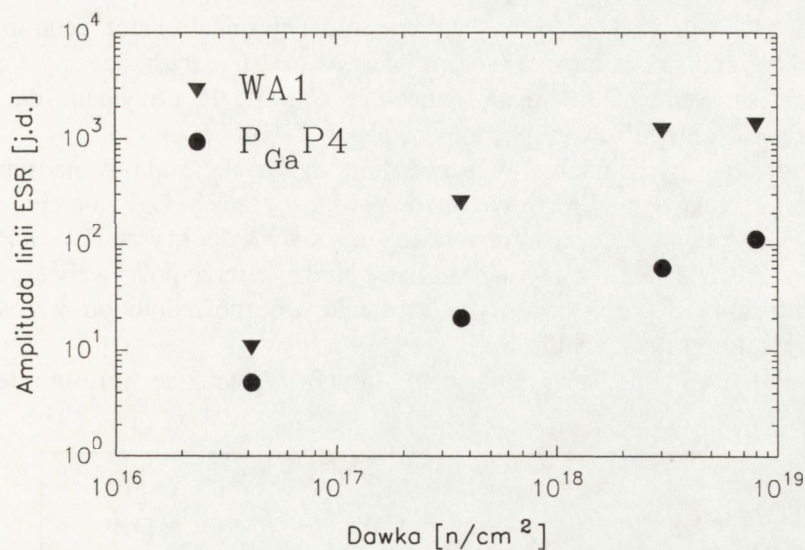


Rys. 18. (a) Zależność od temperatury amplitudy linii defektów WA1 i P_{Ga} w napromieniowanych kryształach GaP oraz linii defektu P_{Ga} w kryształach GaP bezpośrednio po wzroście.

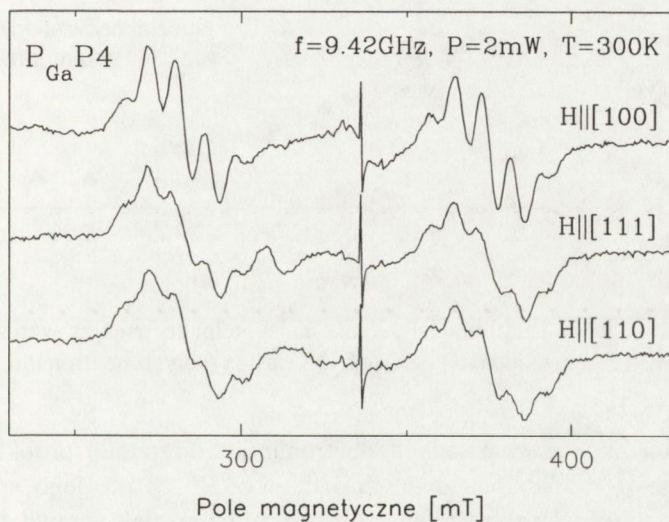
(b) Zależność amplitudy linii defektu P_{Ga} w napromieniowanych kryształach GaP od pierwiastka mocy mikrofalowej. Pomiary przeprowadzono w temperaturze 100K.

nie do linii defektu antystrukturalnego fosforu w objętościowych kryształach bezpośrednio po wzroście. Natężenie ich rośnie wraz ze wzrostem dawki napromieniowania, co pokazane zostało, razem z zależnością dla linii WA1, na rys. 19. Obrót próbki nie

2. Wyniki eksperymentalne



Rys. 19. Zależność amplitudy linii ESR defektów WA1 i P_{Ga} w kryształach GaP naświetlanych neutronami od dawki.



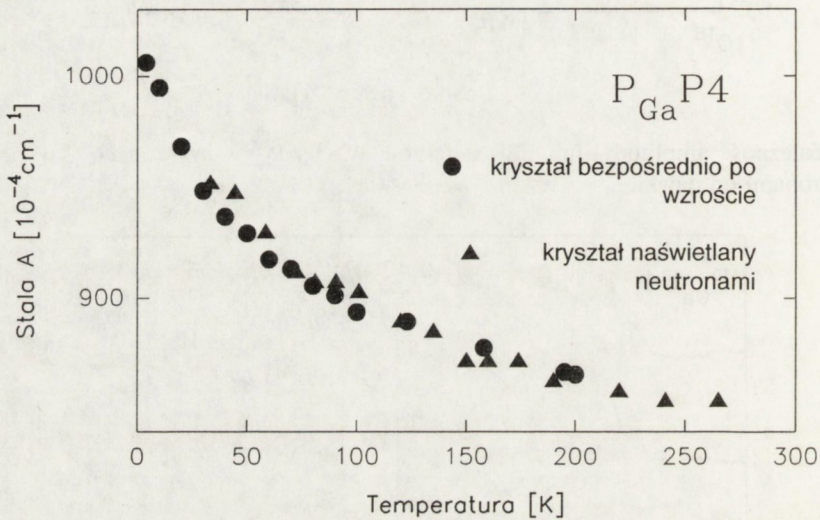
Rys. 20. Widmo ESR defektu $P_{Ga}P_4$ w naświetlanych neutronami kryształach GaP dla trzech kierunków pola magnetycznego obserwowane w temperaturze pokojowej.

powodował zmiany odległości obu grup pięciu linii, widoczne były jednak zmiany ich natężenia i szerokości (rys. 20). Bardzo podobne zależności kątowe obserwowane były dla objętościowych kryształów bezpośrednio po wzroście (rys. 14).

Można zatem powiedzieć, że po napromieniowaniu neutronami, centralny atom fosforu defektu antystrukturalnego otoczony jest przez tetraedr zbudowany z czterech atomów fosforu. Stałe hamiltonianu spinowego linii $P_{Ga}^+P_4$ otrzymane dla próbek napromieniowanych neutronami podane zostały w Tabeli 3.

Jak już o tym wspomniano w poprzednim rozdziale, stała A nadsubtelnego oddziaływania elektronu z własnym jądrem w kryształach GaP maleje wraz ze wzrostem temperatury. Zależność ta sprawdzona została dla kryształów GaP napromieniowanych neutronami i otrzymane zmiany bardzo dobrze pokrywały się z otrzymanymi wcześniej dla objętościowych kryształów bezpośrednio po wzroście, co pokazane zostało na rys. 21 [45a,46a].

Zupełnie inaczej zmieniało się natężenie linii $P_{Ga}^+P_4$ wraz ze wzrostem tempera-



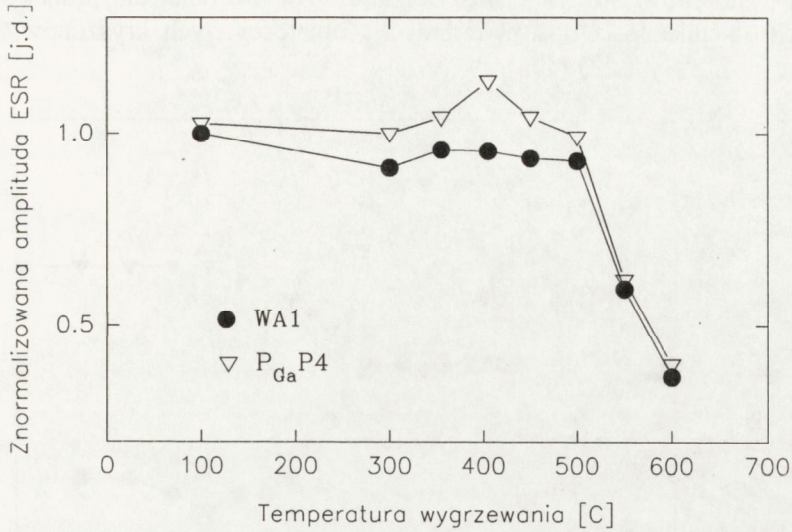
Rys. 21. Zmiana wielkości stałej oddziaływania nadsubtelnego wraz ze wzrostem temperatury w kryształach GaP bezpośrednio po wzroście i naświetlanych neutronami.

tury w próbkach napromieniowanych neutronami. Podgrzanie próbki powodowało bowiem, stopniowy wzrost natężenia linii defektu P_{Ga} , a nie jego spadek, jak dla próbek bezpośrednio po wzroście (rys. 18a). Przy czym, jak sprawdzono, nie miało to związku z mikrofalowym nasyceniem sygnału i amplituda linii P_{Ga} rosła proporcjonalnie do pierwiastka kwadratowego mocy mikrofalowej, co dla temperatury równej 100 K pokazane zostało na rys. 18b. Dla porównania, na rys. 18a, przedstawiono również zmiany z temperaturą amplitudy linii P_{Ga}^+ w objętościowych kryształach bezpośrednio po wzroście [45a,46a].

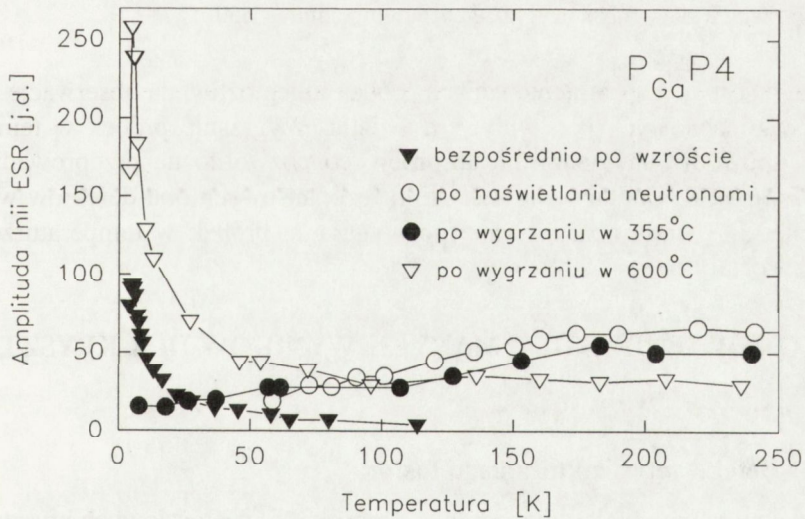
Wyrzeczanie próbek napromieniowanych neutronami pokazało, że oba defekty, $WA1$ i $P_{Ga}^+P_4$, zaczynają zanikać poczynając od temperatury około 500°C . Zależność

2. Wyniki eksperymentalne

unormowanej amplitudy od temperatury wygrzewania próbek pokazana została na rys. 22 [47a].

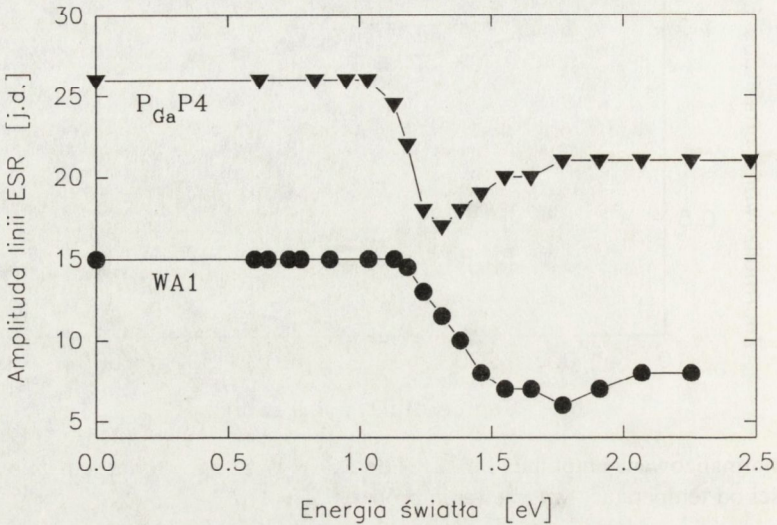


Rys. 22. Znormalizowana amplituda linii ESR defektów WA1 i P_{Ga} w napromieniowanym GaP w zależności od temperatury wygrzewania próbek.



Rys. 23. Zależność amplitudy linii defektu P_{Ga} w napromieniowanym GaP od temperatury próbki podczas pomiaru widma ESR, pokazana dla próbki stopniowo wygrzewanej.

Wyrzwanie powodowało także zmiany w zależności natężenia linii P_{Ga}^+ od temperatury, w której przeprowadzane były pomiary widma ESR, a pokazane dla napromieniowanych próbek na rys. 18a. Wzrost temperatury wyrzwanie próbek powodował stopniowe przejście od zależności obserwowanej dla próbek napromieniowanych do zależności obserwowanej dla objętościowych kryształów, bezpośrednio po wzroście (rys. 23) [47a].



Rys. 24. Zależność amplitudy linii ESR defektów WA1 i $P_{Ga}P_4$ w napromieniowanym GaP od energii światła dla próbek wygrzanych w temperaturze 650 °C.

Duża absorpcja napromieniowanych próbek uniemożliwiała obserwacje zachowania linii rezonansowych pod wpływem światła. Wyrzwanie próbek w temperaturze ~ 600 °C spowodowało obniżenie absorpcji, co pozwoliło na przeprowadzenie pomiarów Foto-ESR. Zmiany amplitudy linii rezonansowych obu defektów w zależności od energii światła obserwowane po wygrzaniu próbek w temperaturze 650 °C, pokazane zostały na rys. 24.

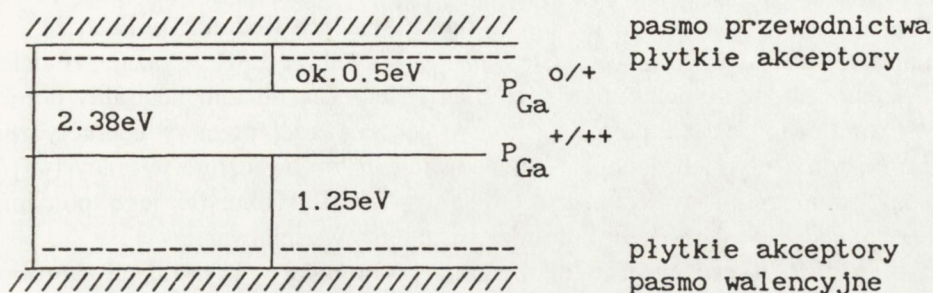
2.6. OMÓWIENIE OTRZYMANYCH WYNIKÓW DLA KRYSZTAŁÓW GaP

2.6.1. Defekt antystrukturalnego fosforu

Głównym celem pomiarów przeprowadzonych dla objętościowych kryształów GaP bezpośrednio po wzroście było sprawdzenie, z jakimi defektami paramagnetycznymi mamy w nich do czynienia, jak możliwość obserwacji ich widm rezonansowych zależy od typu przewodnictwa próbki oraz jak mierzone linie rezonansowe zmieniają się pod

2. Wyniki eksperymentalne

wpływem światła. Poznanie rodzajów defektów i ich właściwości umożliwiało porównanie z defektami, które powstały w kryształach po napromieniowaniu go neutronami. W ramach prowadzonej współpracy, równoległe do opisywanych pomiarów ESR, przeprowadzane były także badania metodami optycznymi i elektrycznymi w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego Uniwersytetu Warszawskiego.



Rys. 25. Schemat poziomów energetycznych defektu antystrukturalnego fosforu w objętościowych kryształach GaP bezpośrednio po wzroście [43].

Wyniki otrzymane w pomiarach Foto-ESR i absorpcji optycznej [45a,46a] potwierdziły określone w pracy [43] położenie poziomu energetycznego defektu antystrukturalnego fosforu w GaP : $E_w + 1,25$ eV (rys. 25). W kryształach półizolacyjnych, w których poziom Fermiego leży blisko środka przerwy, część całkowitej liczby defektów P_{Ga} jest zjonizowana, znajduje się w stanie paramagnetycznym P_{Ga}^+ i może być obserwowana metodą ESR. W kryształach typu p, poziom Fermiego leży w dolnej części przerwy energetycznej, w niskich temperaturach stan paramagnetyczny jest niezapełniony i sygnał ESR defektu P_{Ga}^+ nie jest obserwowany. Podświetlenie próbki światłem powoduje zmianę obsadzenia poziomów energetycznych. Dla energii równej lub większej ($1,25 \pm 0,1$) eV przejścia elektronów z pasma walencyjnego na paramagnetyczny poziom defektu P_{Ga}^+ stają się możliwe i w widmie ESR obserwowane są linie defektu antystrukturalnego fosforu. Dziury, powstające w trakcie podświetlania, wyłapywane są przez płytkie akceptory, których energia jonizacji, w niskich temperaturach, jest mniejsza od energii termicznej. Dzięki temu sygnał ESR defektu P_{Ga}^+ może być obserwowany także po wyłączeniu światła i zanika dopiero po wygrzewaniu próbki. Zarówno dla półizolacyjnych kryształów GaP jak i typu p nie stwierdzono żadnej różnicy w wielkości czynnika g i stałej A, nadsubtelnego oddziaływania elektronu z własnym jądrem defektu.

Różni się to od obserwacji przeprowadzonych przez autorów pracy [48] dla napromieniowanych elektronami kryształów InP, dla których znaleziono różnice w wielkości czynnika g i stałej A. W kryształach tych stwierdzono dwa różne defekty antystrukturalnego fosforu P_{In} . Jeden izolowany, który obecny był jedynie w kryształach typu p (zarówno bezpośrednio po wzroście, jak też po naświetlaniu ich elektronami). Drugi,

będący kompleksem defektu antystrukturalnego fosforu i akceptora, obserwowano w typie p, a także w kryształach typu n i półizolacyjnych po napromieniowaniu ich elektronami. Stałe hamiltonianu spinowego, czynnik g i stała A kompleksu były nieco mniejsze aniżeli defektu izolowanego [48] (patrz Tabela 3 w rozdz. 1.4).

W widmie ESR próbek typu n linie defektu P_{Ga}^+ nie były widoczne, także po podświetlaniu próbki. Poziom Fermiego w tego typu próbkach ulokowany jest w pobliżu poziomu płytkiego donora, a więc blisko dna pasma przewodnictwa. Fakt, że podświetlanie nie powoduje pojawienia się linii P_{Ga}^+ w widmie ESR wskazuje, że defekt ten występuje w stanie neutralnym i że diamagnetyczny poziom neutralny defektu antystrukturalnego fosforu położony jest w górnej części przerwy energetycznej, poniżej poziomu płytkich donorów. Oszacowanie przeprowadzone w pracy [43] za pomocą samouzgodnionych funkcji Green'a pozwoliło określić jego położenie w przerwie jako 0,5 eV poniżej krawędzi pasma przewodnictwa.

Widmo ESR obserwowane w temperaturze pokojowej w kryształach napromieniowanych neutronami jest bardzo podobne do niezwykle charakterystycznego widma P_{Ga}^+ w objętościowych kryształach bezpośrednio po wżroście. Także zależności kątowe są dla obu rodzajów kryształów takie same (patrz rys.14 i 20), co również potwierdza identyczność ich najbliższego otoczenia.

Stałe hamiltonianu spinowego otrzymane w przedstawianej pracy (Tabela 3 w rozdz. 1.4) są podobne do podanych w [16]. Różnica w wielkości stałej A oddziaływania nadsubtelnego elektronu z własnym jądrem defektu, dla objętościowych kryształów bezpośrednio po wżroście i napromieniowanych neutronami, widoczna w Tabeli 3, wynika z jej zależności od temperatury, co pokazano na rys.15. Takie same wartości stałej oddziaływania nadsubtelnego A dla określonej temperatury oraz jej identyczne zmiany przy wżroście temperatury próbki (rys.21) wskazują także na cztery atomy fosforu jako najbliższe otoczenie defektu antystrukturalnego fosforu w napromieniowanych neutronami kryształach GaP. Podana w pracy [49] wielkość stałej A anionowego defektu antystrukturalnego w otoczeniu trzech atomów fosforu jest mniejsza i wynosi $706 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Atomy te powodują rozszczepienie obu linii struktury nadsubtelnej na 4 składowe struktury supernadsubtelnej o stosunku natężeń 1:4:4:1. Natężenia wyraźnie różnią się od obserwowanych w widmie kryształów GaP napromieniowanych neutronami występują rozszczepienia na 5 składowych o stosunku natężeń zbliżonym do 1:4:6:4:1.

Jedyną różnicą, jaką stwierdzono w wyniku pomiarów przeprowadzonych w przedstawianej pracy, były zmiany amplitudy linii defektu $P_{Ga}^+P_4$ od temperatury, obserwowane dla objętościowych kryształów bezpośrednio po wżroście i napromieniowanych (rys.18). Zależność ta omówiona zostanie w dalszej części pracy (rozdz. 2.6.3).

Podsumowując wyniki otrzymane dla defektu antystrukturalnego fosforu w objętościowych kryształach bezpośrednio po wżroście i napromieniowanych neutronami można stwierdzić, że w obu przypadkach obserwowane widmo ESR pochodzi od defektu o identycznej symetrii najbliższego otoczenia, czterech atomach fosforu, $P_{Ga}^+P_4$.

Otrzymane wyniki pokazują, że napromieniowanie neutronami kryształu należącego do grupy $A^{III}B^V$ prowadzić może do powstania izolowanego defektu antystrukturalnego fosforu. Nie zawsze jednak napromieniowanie kryształu z grupy $A^{III}B^V$ daje taki sam rezultat. Świadczą o tym obserwacje otrzymane dla kryształów InP naświetlanych elektronami. W wyniku naświetlania powstawały bowiem w tych kryształach dwa różne defekty antystrukturalnego fosforu : defekt izolowany i kompleks składający się z antystrukturalnego fosforu i akceptora [48]. Oba defekty różniły się jednak wyraźnie wielkościami stałych hamiltonianu spinowego: czynnika g i stałej A oddziaływania nadształnego (patrz Tabela 3 w rozdz. 1.4). Powstawanie kompleksu powodowało niewielkie obniżenie wielkości obu stałych. W przypadku kryształów GaP i GaAs różnic w wielkości stałych hamiltonianu spinowego dla defektu antystrukturalnego fosforu P_{Ga} i defektu antystrukturalnego arsenu As_{Ga} nie obserwowano, ani w przedstawianej pracy, ani przez innych autorów [57]. Wydaje się więc, że na podstawie wyników otrzymanych dla kryształów GaP można sądzić, że defekty antystrukturalnego arsenu wprowadzane do kryształu GaAs przez deformację plastyczną lub napromieniowanie są także defektami izolowanymi. Zatem obserwowane różnice właściwości defektów antystrukturalnych wyjaśnić można powstawaniem w kryształach lokalnych naprężeń.

2.6.2. Defekt WA1

Poza liniami rezonansowymi defektu $P_{Ga}^+P_4$ w widmie ESR próbek naświetlanych neutronami obserwowane były także linie nazywane liniami defektu WA1. Wydaje się, że można je łączyć z nadształnym oddziaływaniem niesparowanego elektronu z własnym jądrem defektu o spinie $I=3/2$. Obserwowana przy obrocie próbki w płaszczyźnie (110) niewielka anizotropia widma (rys.16) spowodowana jest najprawdopodobniej tym, że defekt tworzy kompleks, co powoduje obniżenie jego lokalnej symetrii. Wielkości stałych hamiltonianu spinowego oszacowane dla kierunku pola magnetycznego równoległego do [100] wynoszą: $g = 2,04 \pm 0,01$, $A = (249 \pm 20) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

Widmo ESR, bardzo podobne do linii WA1 występujących w naświetlanych neutronami kryształach GaP, występowało także w plastycznie deformowanych kryształach GaP [50,51] i GaAs [51,52,53] oraz naświetlanych neutronami kryształach GaAs [51]. Ostatnio było ono także obserwowane w kryształach GaP napromieniowanych neutronami, ale dopiero po ich wygrzaniu, osiągając maksymalną amplitudę linii po wygrzaniu próbek w przedziale temperatur 350-450°C [55]. Podczas naświetlania próbek mierzonych w przedstawianej pracy ich temperatura nie przekraczała 50°C.

Z porównania, podobnych do WA1, widm ESR obserwowanych w plastycznie deformowanych kryształach GaP i GaAs przeprowadzonego w pracy [51] wynika, że zarówno ich anizotropia jak też ich stałe hamiltonianu spinowego g i A są takie same. Jediną zauważoną różnicą w wyglądzie obu widm była szerokość połówkowa pojedynczych składowych, nieco większa dla kryształów GaAs. Także zależność amplitudy od temperatury i mocy mikrofalowej była dla obu kryształów bardzo podobna. Biorąc to pod uwagę, autorzy pracy [52] doszli do wniosku, że obserwowane widmo łączyć

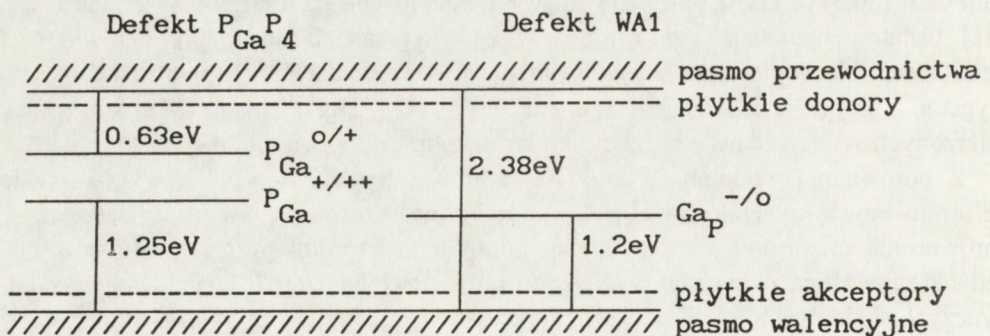
należy z defektem związanym z galem i zaproponowano jego identyfikację jako kompleks zawierający antystrukturalny gal, Ga_p w kryształach GaP lub Ga_{As} w kryształach GaAs. W obu przypadkach jest to atom galu w otoczeniu czterech atomów galu.

Przyjęcie zaproponowanej w [51] identyfikacji defektu WA1 pozwala wyjaśnić otrzymane wyniki. Podana na rys. 19 zależność natężenia linii defektu WA1 oraz P_{Ga} od dawki napromieniowania wygląda dla obu defektów bardzo podobnie. Ich koncentracja, dla maksymalnej dawki naświetlania, oceniona została na poziomie kilka razy 10^{17} cm^{-3} , przy czym dla defektu $P_{Ga}P_4$ w obliczeniach uwzględniona została zależność amplitudy linii ESR od temperatury. Otrzymana koncentracja jest wyższa od typowych koncentracji niezamierzonych domieszek w niedomieszkowanych kryształach GaP. W przypadku gdyby oba defekty były defektami antystrukturalnymi ich podobne koncentracje byłyby łatwe do zaakceptowania.

Wyrzewanie próbek naświetlanych neutronami powoduje zanikanie obu defektów paramagnetycznych. Przy czym temperatura, począwszy od której zmiany natężenia linii rezonansowych były obserwowane wynosiła dla obu defektów około 500°C . Była ona także zbliżona do temperatury (450°C), od której obserwowano zanikanie defektu antystrukturalnego arsenu powstającego w kryształach GaAs w wyniku deformacji plastycznej i naświetlania neutronami [55,56]. Takie podobieństwo temperatury wygrzewania, powyżej której następuje rozpad defektu wskazywać może także, na podobieństwo ich natury i jest jeszcze jednym argumentem za identyfikacją defektu WA1 jako kompleksu zawierającego Ga_p .

2.6.3. Wyrzewanie próbek napromieniowanych neutronami

Jak już wcześniej wspomniano, wygrzewanie próbek w temperaturze powyżej 600°C powodowało wyraźne obniżenie ich absorpcji. Pozwolilo to obserwować zmiany natężenia linii ESR defektów $P_{Ga}P_4$ i WA1 pod wpływem światła. Otrzymane zależności pokazane zostały na rys. 24. Progiem, od którego zaczynały być obserwowane zmiany amplitudy linii defektu $P_{Ga}P_4$ była energia równa $(1,1 \pm 0,05) \text{ eV}$, odpowiadająca odległości paramagnetycznego poziomu $P_{Ga}^{+}/++$ od dna pasma przewodnictwa (rys. 26). Absorpcja światła powodowała przejścia elektronów z poziomu $P_{Ga}^{+}/++$



Rys. 26. Schemat poziomów energetycznych defektów $P_{Ga}P_4$ i WA1 w kryształach GaP.

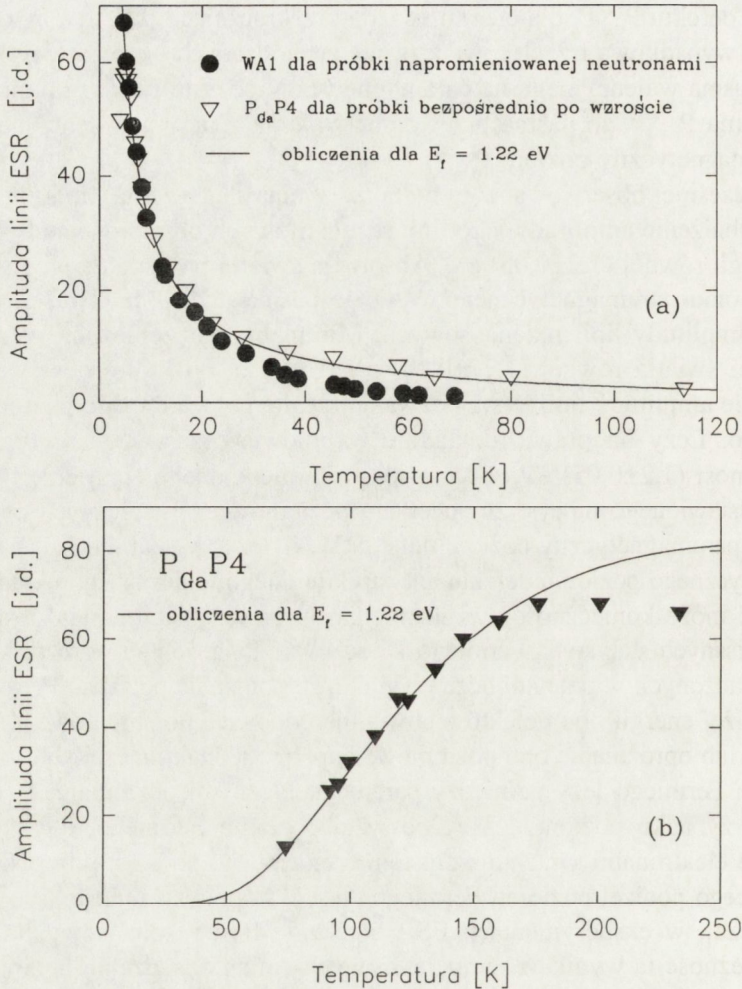
do pasma przewodnictwa, prowadząc do obniżenia amplitudy linii ESR. Efekt ten obserwowany był do momentu, gdy energia światła przekroczyła $(1,25 \pm 0,05)$ eV. Poczynając od tej energii stawały się także możliwe przejścia elektronów z pasma walencyjnego na poziom paramagnetyczny defektu P_{Ga} . Prowadziło to do wyraźnego wzrostu amplitudy linii ESR. Był on obserwowany do około $(1,75 \pm 0,14)$ eV. Dalszy wzrost energii padającego światła praktycznie nie zmieniał amplitudy linii ESR. Mogło to wynikać z pojawienia się kolejnego przejścia elektronów: z poziomu walencyjnego na diamagnetyczny, neutralny poziom defektu P_{Ga} . Przejście to powodować powinno obniżenie amplitudy linii ESR. Obserwowane zachowanie linii rezonansowych defektu $P_{Ga}^+P_4$ dla energii światła przekraczającej 1,75 eV byłoby w takim przypadku, wypadkową trzech równocześnie zachodzących procesów: przejścia elektronów z pasma walencyjnego na paramagnetyczny poziom $P_{Ga}^{+/+}$, z paramagnetycznego poziomu $P_{Ga}^{+/+}$ do pasma przewodnictwa oraz z pasma walencyjnego na neutralny, diamagnetyczny poziom $P_{Ga}^{o/+}$.

Równocześnie obserwowane były także zmiany natężenia linii defektu WA1 (rys. 24). Obniżenie amplitudy jego linii rezonansowych obserwowane było poczynając od energii równej $(1,2 \pm 0,05)$ eV. Absorpcja światła powodując przejścia elektronów z poziomu paramagnetycznego WA1 do pasma przewodnictwa, prowadziła do obniżenia amplitudy linii rezonansowych. Minimalne natężenie linii WA1 osiągały przy energii światła równej $(1,77 \pm 0,14)$ eV. Energia, od której obserwowane było obniżanie się amplitudy linii WA1 pozwala określić położenie jego poziomu paramagnetycznego. Leży on prawie dokładnie w połowie przerwy energetycznej i jego energia wynosi $(1,2 \pm 0,05)$ eV powyżej pasma walencyjnego (rys. 26).

Z przedstawionego na rys. 26 schematu poziomów energetycznych obu defektów wynika, że paramagnetyczny poziom defektu WA1 leży, w skali energii bardzo blisko paramagnetycznego poziomu defektu antystrukturalnego fosforu. Taki układ poziomów powodować może konieczność uwzględnienia w rozważaniach zmian obsadzenia poziomów opisanych statystyką Fermiego-Dirac'a wynikających ze wzrostu temperatury. Z przeprowadzonych w pracy obliczeń wynika, że położenie poziomu Fermiego powyżej lub poniżej energii obu defektów powoduje odpowiednio stopniowe z temperaturą zapełnianie lub opróżnianie obu poziomów. Zupełnie jednak inaczej wygląda sytuacja, gdy poziom Fermiego leży pomiędzy paramagnetycznymi poziomami $P_{Ga}^{+/+}$ i WA1. W takim przypadku poziom, leżący powyżej poziomu Fermiego, $P_{Ga}^{+/+}$, stopniowo zapełnia się elektronami wraz ze wzrostem temperatury, podczas gdy obsadzenie poziomu leżącego poniżej poziomu Fermiego, WA1, stopniowo maleje.

Zazwyczaj, w eksperymentach ESR natężenie linii rezonansowych zmienia się jak T^{-1} . Zależność ta wynika z temperaturowych zmian obsadzenia poziomów spinowych rozszczepionych w przyłożonym polu magnetycznym i opisywana jest przez rozkład Boltzman'a. Zanik tego typu obserwowany był dla linii defektu $P_{Ga}P_4$ w objętościowych kryształach GaP bezpośrednio po wroście. Został on także pokazany na rys. 27a, razem z temperaturowym zanikiem linii defektu WA1 obserwowana-

nym dla próbek GaP napromieniowanych neutronami. Linią ciągłą pokazano na rys. 27a obliczoną z rozkładu Fermiego-Dirac'a zmianę obsadzenia poziomu WA1 razem z typową dla ESR zależnością T^{-1} . Obliczenia przeprowadzone były przy niezbyt prawidłowym założeniu, że poziom Fermiego nie zmienia swego położenia przy wzroście temperatury i znajduje się 1,22 eV powyżej pasma walencyjnego. Otrzymane wyniki pokazują, że przy takim założeniu obliczony zanik linii rezonansowej nie różni się od typowego dla eksperymentów ESR. Obserwowana, szybsza od



Rys. 27. - a. Zmiana ze wzrostem temperatury natężenia linii ESR defektu WA1 w naświetlonych neutronami kryształach GaP oraz defektu $P_{Ga}P_4$ w kryształach GaP bezpośrednio po wzroście. - b. Zmiana ze wzrostem temperatury natężenia linii ESR defektu $P_{Ga}P_4$ w kryształach GaP naświetlanych neutronami.

3. Podsumowanie

obliczonej zmiany natężenia sygnału WA1 związana jest najprawdopodobniej z nie uwzględnionym w obliczeniach ruchem poziomu Fermiego przy wzroście temperatury.

Podobne obliczenia przeprowadzono także dla defektu $P_{Ga}P_4$ w naświetlonych neutronami kryształach GaP. Otrzymane wyniki pokazane zostały linią ciągłą na rys. 27b. Mimo, że obliczenia przeprowadzono w bardzo przybliżony sposób otrzymane wyniki dość dobrze zgadzają się z obserwowanym wzrostem natężenia linii rezonansowych defektu antystrukturalnego fosforu w napromieniowanych neutronami kryształach GaP.

Położenie poziomu Fermiego powyżej poziomu defektu WA1 wskazuje na to, że jego stan paramagnetyczny jest dla poziomu zapełnionego elektronami. Przyjmując identyfikację podaną w [52], dobrze zgadzającą się z wynikami otrzymanymi w przedstawianej pracy (rozdział 2.5.2 i rozdział 2.6.2) byłby to poziom $Ga_p^{0/-}$.

3. PODSUMOWANIE

Podsumowując rezultaty otrzymane w pracy, za najistotniejszy uznać należy wynik prowadzący do wniosku, że defekty antystrukturalnego fosforu powstające wskutek napromieniowania neutronami kryształów GaP mają taką samą symetrię swego najbliższego otoczenia jak defekty w kryształach nie napromieniowanych. Najbliższymi sąsiadami są cztery atomy fosforu w narożach tetraedru. Jest to ważki eksperymentalny argument przemawiający za przyjęciem modelu lokalnych naprężeń do wyjaśnienia obserwowanych różnic w metastabilnych zachowaniach defektu antystrukturalnego arsenu w kryształach GaAs.

W kryształach naświetlanych neutronami obserwowane były, po raz pierwszy bezpośrednio po napromieniowaniu, defekty WA1, które w pracy [51] przypisane zostały kompleksowi zawierającemu defekt antystrukturalnego galu Ga_p . Wyniki otrzymane w przedstawianej pracy potwierdzają taką identyfikację. Ponadto, pomiary foto-ESR pozwoliły określić położenie paramagnetycznego poziomu $Ga_p^{-/0}$ w przerwie energetycznej kryształów GaP: (1.2 ± 0.05) eV powyżej pasma walencyjnego.

Amplituda defektu antystrukturalnego fosforu w kryształach GaP napromieniowanych neutronami rosła wraz ze wzrostem temperatury próbki. To nietypowe w eksperymentach ESR zachowanie wyjaśniono zmianami obsadzenia paramagnetycznego poziomu $P_{Ga}^{+/++}$ przy wzroście temperatury dla poziomu Fermiego położonego poniżej poziomu $P_{Ga}^{+/++}$, ale powyżej $Ga_p^{-/0}$.

Uzupełniono obliczenia izotropowych stałych oddziaływania nadsubtelnego, tzw. oddziaływania kontaktowego, dla niektórych swobodnych atomów pierwiastków tworzących półprzewodniki grupy $A^{III}B^V$. Oszacowano także wielkości stałych oddziaływania nadsubtelnego dla dwóch, dotychczas nie obserwowanych eksperymentalnie anionowych defektów antystrukturalnych: azotu i bizmutu.

Przeprowadzone w pracy pomiary wielu kryształów GaAs pozwoliły na selekcję próbek o różnych koncentracjach defektów typu FR. Ich pomiary metodami absorpcji

i optycznej luminescencji oraz metodą termicznie stymulowanego prądu we współpracy z Zakładem Fizyki Ciała Stałego Uniwersytetu Warszawskiego pozwoliły znaleźć widmo absorpcji związane z fotojonizacją defektu FR1 z progiem fotojonizacji 0.19 eV, dwie rodziny luminescencyjnych pasm wokół energii 1,35 eV i 1,25 eV przypisane odpowiednio defektom FR1 i FR2 oraz dwa piki termicznie stymulowanego prądu dla 90 K i 110 K przyporządkowane odpowiednio defektom FR1 i FR2. Była to pierwsza obserwacja defektów typu FR przy zastosowaniu innych niż ESR technik pomiarowych.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Deep centers in semiconductors Ed.by S.T.Pantelides, Gordon and Breach Science Publ., New York 1986, 718
- [2] Kaufmann U., Schneider J.: Point defects in GaP, GaAs and InP. *Adv. Electronics Electron. Phys.*, 58, 1982, 81
- [3] Martin G.M., Mintonneau A., Mircea A.: Electron traps in bulk and epitaxial GaAs crystals. *Electron. Lett.*, 13, 1977, 191, *ibid* 13, 1977, 666
- [4] Bardeleben von H.J., Stievenard D., Deresmes D., Huber A., Bourgoin J.C.: Identification of a defect in a semiconductor : EL2 in GaAs. *Phys.Rev.*, B34, 1986, 7192, Spathe J.M.: Application of modern magnetic resonance techniques to the characterisation of point defects in semi-insulating III-V semiconductors. *Proc. 4-th Conf. on SI III-V Mat.*, H.Kukimoto & S.Miyazawa, Hakone 1986, 299
- [5] Hoinkins M., Weber E.R.: Differentiation of electron-paramagnetic-resonance signals of arsenic antisite defects in GaAs. *Phys.Rev.*, B40 , 1989-II, 6, 3872
- [6] Blanc J., Weisberg L.R.: Energy level model for high-resistivity gallium arsenide. *Nature*, 1961, 192, 155
- [7] Look D.C.: (Informacja prywatna). 1990
- [8] Baeumler M., Kaufmann U., Windschief J.: New photosensitive EPR signals in undoped semi-insulating GaAs. *Proc.Conf. on SI III-V Mat.*, H.Kukimoto & S.Miyazawa, Hakone 1986, 361
- [9] Hoinkins M., Weber E.R.: *Proc. 5-th Conf. on SI III-V Mat.*, G.Grossmann & L.Ledebo, Malmö 1988, 43
- [10] Abragam A., Bleaney B.: *Electron paramagnetic resonance of transition ions*. Oxford: Clarendon Press, 1970, 215
- [11] Orton J.W.: *Electron paramagnetic resonance*. London: Iliffe Books 1968, 130
- [12] *Radiospektroskopia ciała stałego*. Pod red.J.Stankowskiego. Warszawa: PWN 1975,83
- [13] Dereń J., Haber J., Pampuch R.: *Chemia ciała stałego*. Warszawa: PWN 1975, 49
- [14] Kaufmann U., Schneider J.: Optical and ESR spectroscopy of deep defects in III-V semiconductors. *Festkörperprobleme Adv. Solid State Phys.*, 1980, 20, 87

4. Bibliografia

- [15] Morton J.R., Preston K.F.: Atomic parameters for paramagnetic resonance data. *J.Magn. Res.* 30, 1978, 577
- [16] Kaufmann U., Schneider J., Rauber A.: ESR detection of antisite lattice defects in GaP, CdSiP₂ and ZnGeP₂. *Appl. Phys. Lett.* 29, 1976, 312
- [17] Kennedy T.A., Wilsey N.D.: Electron paramagnetic resonance identification of the phosphorus antisite in electron-irradiated InP. *Appl.Phys.Lett.*, 44, 1984, 11, 1089
- [18] Wagner R.J., Krebs J.J., Stauss G.H., White A.M.: Submillimeter EPR evidence for the As antisite defect in GaAs. *Solid State Commun.*, 36, 1980, 15
- [19] Baeumler M., Schneider J., Kaufmann U., Mitchel W.C., Yu P.W.: Electron paramagnetic identification of the SbGa heteroantisite defect in GaAs : Sb. *Phys.Rev.*, B39, 1989-II, 9, 6253,
- [20] Kennedy T.A., Wilsey N.D.: Electron paramagnetic resonance identification of the phosphorus antisite in electron-irradiated InP. *Appl. Phys. Lett.*, 44, 1984, 11, 1089
- [21] Kana-ah A., Deiri M., Cavenett B.C., Wilsey N.D., Kennedy T.A.: Antisite centres in e-irradiated InP : Zn. *J.Phys.C : Solid State Phys.*, 18, 1985, L619,
- [22] Ingelmund A., Thesis D., Aachen: University of Aachen 1979, 120
- [23] Goltzene A., Meyer B., Schwab C.: Experimental evidence for an associated defect model for the neutron generated As_{Ga} center in gallium arsenide. *Phys.Stat.Sol.*, B123, 1984, K125,
- [24] Poole Ch.P.: *Electron Spin Resonance*. London: Interscience Publishers 1967, 262
- [25] Weber R.T.: Bruker ESP-300, EPR spectrometer, user's manual. Bruker Instruments, 1991
- [26] Wosiński T.: Effect of plastic deformation on the EPR spectrum of semi-insulating GaAs:Cr. *Phys. Stat. Sol.*, A60, 1980, K149
- [27] Baeumler M., Kauffmann U., Windscheif J.: Photoresponse of the As_{Ga} antisite defect in as-grown GaAs. *Appl. Phys. Lett.*, 46, 1985, 781
- [28] Tsukada N., Kikuta T., Ishida K.: Photo-Electron Paramagnetic study of As_{Ga} antisite defect in as-grown GaAs crystals of different stoichiometry. *Jap. J. Appl. Phys.*, 24, 1985, 9, L689
- [29] Hoinkins M., Weber E.R., Walukiewicz W., Lagowski J., Matsui M., Gatos H.G., Meyer B.K., Spaeth J.M.: Unification of the properties of the EL2 defect in GaAs. *Phys. Rev.*, B39, 1989, 5538
- [30] Wit de M., Estle T.L.: Electron paramagnetic resonance of iron in gallium arsenide. *Phys.Rev.*, 132, 1963, 1, 195
- [31] Palczewska M., Jabłoński R.: A comparison of the photo-ESR spectra of undoped and Cr-doped semi-insulating GaAs crystals. *Acta Phys. Pol.*, A77, 1990, 339
- [32] Krebs J.J., Stauss G.H.: EPR of Cr²⁺ (3d⁴) in gallium arsenide : Jahn-Teller distortion and photoinduced charge conversion. *Phys. Rev.*, B16, 1977, 3, 971. EPR of Cr (3d³) in GaAs - evidence for strong Jahn -Teller effects. *ibid*, B15, 1977, 1, 17; Stauss G.H., Krebs J.J., .Lee S.H., Swigard E.M.: New EPR date and photoinduced changes in GaAs: Cr. Reinterpretation of the "second - acceptor" state as Cr⁺. *ibid*, B22, 1980, 7, 3141

- [33] Hennel A.M., Szuszkiewicz M., Balkanski M., Martinez G.: Investigation of the absorption of Cr^{2+} ($3d^4$) in GaAs. *Phys.Rev.*, B23, 1981, 8, 3933,
- [34] Wosik J., Palczewska M., Kamińska M.: On some properties of antisite defects in n-irradiated GaAs. *Acta Phys. Pol.*, A69, 1986, 3, 431,
- [35] Wosik J., Palczewska M., Kamińska M.: Antistructure defects in n-irradiated GaAs - a comparison with EL2 defects in as-grown crystals. *Cryst. Prop. & Prep.*, ed. Landvay (Trans. Tech. Publ. 1986), 12, 1987, 239
- [36] Jabłoński R., Palczewska M.: A comparison of antistructure defects in electron- and neutron-irradiated GaAs crystals using ESR spectroscopy. *Acta Phys. Pol.*, A73, 1988, 3, 415
- [37] Kurpiewski A.: Badanie metastabilności defektu antystrukturalnego arsenu w niskotemperaturowym arsenku galu. Praca magisterska - Zakład Fizyki Ciała Stałego Instytutu Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa 1991
- [38] Kamińska M., Liliental-Weber Z., Weber E.R., George T., Kortright J.B., Smith F.W., Tsaur B-Y, Calawa A.R.: Structural properties of As-rich GaAs grown by molecular beam epitaxy at low temperatures. *Appl. Phys. Lett.*, 54, 1989, 19, 1881
- [39] Omling P., Weber E.R., Samuelson L.: Antisite - related defects in plastically deformed GaAs. *Phys. Rev.*, B33, 1986, 8, 5880
- [40] Bardeleben vonH.J., Stievenard D., Deresmes D., Bourgoin J.C., Huber A.: Identification of EL2 in GaAs. *Appl. Phys. Lett.*, 47, 1985, 9, 970
- [41] Kamińska M., Weber E.R.: EL2 defect in GaAs. *Semicond. & Semimetals*, 1993, 38, 59
- [42] Dwiliński R., Palczewska M., Kaczor P., Korona K., Wysmołek A., Bożek R., Kamińska M.: Optical and electrical studies of FR1 and FR2 defects in GaAs. *Acta Phys. Pol.*, A82, 1992 4, 613
- [43] Kaufmann U., Schneider J., Worner R., Kennedy T.A., Wilsey N.D.: The deep double donor P_{Ga} in GaP. *J.Phys.C : Solid State Phys.*, 14, 1981, L951
- [44] Title R.S.: Paramagnetic-resonance studies of S, Se and Te donor impurities in GaP. *Phys.Rev.*, 154, 1967, 668
- [45] Jasiński J., Palczewska M., Korona K., Kamińska M., Bourret E.D., Elliot G.: Defects studies in as-grown and neutron-irradiated phosphorus rich GaP. *Acta Phys.Pol.* A82, 1992, 5, 829
- [46] Palczewska M., Jasiński J., Korona K., Kamińska M., Bourret E.D., Elliot G.: Antisite defects created in neutron irradiated GaP crystals. *J.Appl.Phys.*, 78, 1995, 6, 3680
- [47] Jasiński J., Kamińska M., Palczewska M., Jurkiewicz-Wegner E.: Antisites defects in GaP. *Acta Phys. Pol.*, A84, 1993, 3, 579
- [48] Gislason H.P., Sun H., Peale R.E., Watkins G.D.: Generation of anion-antisite defects in n-type, p-type and semi-insulating InP studied by MCD-ODMR and MCD-ODENDOR. *Mat. Sci. Forum*, 83-87, 1992, 905
- [49] Kennedy T.A., Wilsey N.D.: EPR of an antisite-impurity defect in electron-irradiated GaP. *Inst. Phys. Conf. Ser.*, No 46, Ch.6, 1979, 375

- [50] Palm J., Kisielowski-Kemmerich C., Alexander H.: Electron spin resonance of antisite defects in as-grown and plastically deformed GaP. *Appl. Phys. Lett.*, 58, 1991, 68
- [51] Kruger J., Alexander H.: EPR of anion - and kation - antisite - defects in plastically deformed GaAs and GaP. *Mat. Sci. Forum.*, 83-87, 1992, 899
- [52] Wattenbach M., Kruger J., Kisielowski-Kemmerich C., Alexander H.: ESR - spectra of defects in plastically deformed GaAs. *Mat. Sci. Forum.*, 38-41, 1989, 73
- [53] Christoffel E., Goltzene A., Schwab C., Guangyu W., W. Yu: Paramagnetic defects of trigonal symmetry in GaAs. *Proc. of 5-th Conf. SI II-V Mat.*, G.Grossmann & L.Ledebo, Malmö 1988, 401
- [54] Benchiguer T., Goltzene A., Mari B., Schwab C.: Paramagnetic defects in neutron-irradiated GaP. *J. Appl. Phys.*, 71, 1992, 7, 4615
- [55] Benakki S., Christoffel E., Goltzene A., Schwab C., Wang G, Ju Wu: Annealing behavior of strain-induced anion antisities in semi-insulating GaAs. *J. Appl. Phys.*, 66, 1989, 6, 2651
- [56] Worner R., Kaufman U., Schneider J.: EPR of As_{Ga} antisities defects in fast neutron irradiated GaAs. *Appl. Phys. Lett.*, 40, 1982, 2, 141
- [57] Goltzene A., Meyer B., Schwab C.: Electron paramagnetic resonance determination of the generation rate of As antisite in fast neutron irradiated GaAs. *J. Appl. Phys.*, 54, 1983, 6, 3117

CHARAKTERISATION OF PARAMAGNETIC DEFECTS IN SEMICONDUCTOR COMPOUNDS OF A^{III}B^V TYPE WITH ESR METHOD

Summary

This work compares the nature of phosphorus antisite defects in as-grown and neutron irradiated GaP crystals. Electron spin resonance studies indicate that these defects in both kinds of crystals have identical close neighbours consisting of four phosphorus atoms.

Additional defects introduced by neutron irradiation of GaP crystals (called WA1), were also observed. they are linked to gallium antisite, Ga_p. Photo-ESR experiment allowed to determine energy position of WA1 paramagnetic level Ga_p⁻⁰ as about 1.2 eV above valence band.

The isotropic hyperfine interaction constants for free atoms of elements which created binary III-V compounds were calculated. Moreover, the magnitudes of the isotropic hiperfine interaction constants for two, unmeasured till present day, anion antisite defects: nitrogen and bismuth were estimated.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМАГНИТНЫХ ДЕФЕКТОВ МЕТОДОМ ЭПР В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Содержание

В работе представлено сравнение дефектов антиструктурного фосфора в объёмных кристаллах GaP полученных во время роста и после облучения нейтронами. Измерения, проведенные методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) показали, что дефекты антиструктурного фосфора связанные с облучением нейтронами кристаллов GaP имеют такую же симметрию, как и в кристаллах непосредственно после роста - четыре атома фосфора в углах тетраэдра.

В кристаллах GaP облученных нейтронами наблюдались также дефекты названные WA1. Экспериментальные результаты полученные в работе позволяют приписать спектр WA1 комплексу содержащему дефект антиструктурального галлия Ga_p. Проведенные в работе измерения фото-ЭПР позволили определить парамагнитный уровень Ga_p⁻⁰ в энергетической щели кристаллов GaP - 1.2 eV выше валентной зоны.

В работе проведен расчёт изотропических постоянных тонкого взаимодействия, так называемого контактного взаимодействия, для некоторых свободных атомов образующих полупроводники группы A^{III}B^V. Также определены величины постоянных тонкого взаимодействия для двух, ранее не наблюдаемых экспериментально, антиструктурных дефектов: азота и висмута.

Druk: Zakład Poligraficzny J. Dymczak, S. Prasek, Piastów, ul. Mazurska 9

<http://rcin.org.pl>



<http://rcin.org.pl>