

Pewne własności defektów typu „antisite” w napromieniowanym neutronami termicznymi arsenku galu

1. WSTĘP

Obserwowany w ostatnich latach niezwykle wzrost zainteresowania arsenkiem galu ściśle wiąże się z ogromnym postępem, jaki dokonał się na początku lat osiemdziesiątych w technologii otrzymywania niedomieszko-
wanych kryształów GaAs o wysokiej oporności /powyżej $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ /. Kryształy takie są niewrażliwe na podwyższone temperatury używane w technologii wytwarzania obwodów scalonych.

W półprzewodnikach typu $A_{III}B_V$ występują w stosunkowo dużych koncentracjach /rzędu $10^{15}-10^{16} \text{ cm}^{-3}$ / wrodzone defekty punktowe, powodując niestechiometrię kryształu oraz wprowadzając głębokie zlokalizowane poziomy energetyczne. Poza lukami oraz atomami międzywęzłowymi w dwuskładnikowych związkach typu $A_{III}B_V$ występować mogą także antystrukturalne defekty typu "antisite". Anionowy /kationowy/ defekt tego typu powstaje wówczas, gdy anion /kation/ zajmuje w sieci kryształu położenie kationu /anionu/. Podstawienie tego typu jest korzystne w przypadku, gdy różnice w rozmiarach atomów tworzących kryształ oraz w ich elektroujemnościach są małe, co jest dobrze spełnione w arsenku galu.

Do chwili obecnej stwierdzono eksperymentalnie fakt występowania w kryształach GaAs jedynie anionowych defektów typu antystrukturalnego /"antisite"/, As_{Ga} . Metodą pozwalającą na taką identyfikację spektroskopowych danych jest metoda ESR. Można spodziewać się, że defekt ten będzie działał jako podwójny donator, co istotnie doświadczalnie zostało potwierdzone w pracy [1].

Z drugiej strony donorowy poziom leżący w połowie przerwy energetycznej GaAs, nazywany EL2, identyfikowany bywa zazwyczaj z donorowym pozio-

mem kompensującym płytkie akceptory, które w niewielkich ilościach obecne są zawsze w kryształach. Przyjmuje się, że mechanizm kompensacji prowadzący do równowagi pomiędzy koncentracją płytkich akceptorów i donorów odpowiedzialny jest za półizolujące własności niedomieszkowanego GaAs [2].

Pytanie o pochodzenie poziomu EL2 jest ciągle aktualne, ponieważ żaden z proponowanych modeli nie wyjaśnia wszystkich istniejących danych eksperymentalnych. Jednakże wiele prac doświadczalnych wskazuje, że izolowane defekty typu "antisite", $As_{Ga}As_4$, lub też kompleksy defektów je zawierające określają naturę donorowego poziomu EL2 [3,4]. I tak, pomiary absorpcji optycznej, a dokładniej pomiary ciśnienia jednoosiowego, wykonywane na linii zerofononowej wewnątrzcentrowych przejść defektu EL2 wskazują, że EL2 pochodzi od izolowanych defektów typu "antisite", $As_{Ga}As_4$ [5]. Ponadto, metodą ODENDOR stwierdzono, że poza regularnymi defektami $As_{Ga}As_4$ w kryształach obecne są także kompleksy typu "antisite" o innej symetrii najbliższego otoczenia, $As_{Ga}As_3$ [6]. Poza tym, pomiary spektroskopii DLTS wykazały także obecność więcej niż tylko jednego maksimum związanego z defektami o energiach leżących w środku przerwy energetycznej [7]. Zatem wydaje się być bardzo ważne porównanie defektów, których energia leży blisko środka przerwy wzbronionej w kryształach GaAs hodowanych różnymi technikami z własnościami kryształów deformowanych plastycznie, naświetlanych neutronami i implantowanych, ponieważ jest rzeczą oczywistą, że w środku przerwy energetycznej kryształów GaAs obecna jest cała rodzina defektów.

Do chwili obecnej widmo ESR związane z defektem paramagnetycznym As_{Ga}^+ typu "antisite" obserwowane było w kryształach "as-grown" [8], deformowanych plastycznie [1] oraz naświetlanych neutronami [9]. Identyfikacja widma rezonansowego jako widma As_{Ga}^+ oparta była na obserwowanej krotności struktury nadsubtelnej, jej wielkości i braku anizotropii. Widmo składa się z czterech linii związanych z oddziaływaniem nadsubtelnym niesparowanego spinu, $S=\frac{1}{2}$, z centralnym jądrem ^{75}As /100%, $I=\frac{3}{2}$. W zasadzie każda z obserwowanych czterech linii, dla kierunku $B|| [100]$, powinna być rozszczepiona na 13 składowych związanych z oddziaływaniem z jądrami arsenu znajdującymi się w najbliższym otoczeniu defektu. Jednakże rozszczepienia tego nie obserwuje się w widmie ESR, z czego wynika, że szerokość linii składowych jest większa aniżeli ich rozszczepienie. Nie można zatem na tej podstawie powiedzieć, czy atom defektu typu "antisite" jest zawsze otoczony przez cztery równoważne atomy arsenu, czy też któryś z najbliższych sąsiadów podstawiony jest przez atom domieszki lub lukę. Na podstawie samych tylko pomiarów ESR-u nie można więc powiedzieć, czy obserwowane linie rezonansowe w kryształach "as-grown", deformowanych plastycznie oraz naświetlanych neutronami są istotnie związane z takim samym defektem typu "antisite".

Celem przedstawianej pracy było scharakteryzowanie metodą ESR oraz na podstawie pomiarów absorpcji optycznej, defektów typu "antisite", As_{Ga} , obserwowanych w kryształach GaAs naświetlanych neutronami termicznymi. Porównanie własności defektów As_{Ga} w kryształach naświetlanych

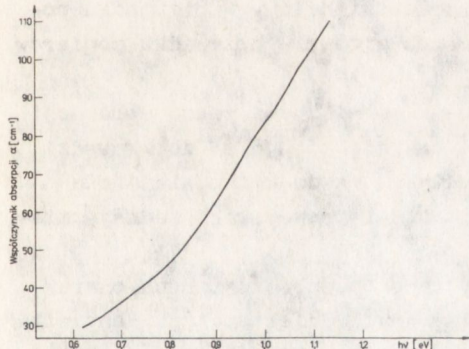
z własnościami defektu EL2 w kryształach "as-grown" /szczególnie z dobrze znaną, indukowaną światłem metastabilnością/ powinno dać odpowiedź na podstawowe pytanie, czy istotnie w obu typach kryształów mamy do czynienia z takimi samymi defektami typu "antisite".

2. DOŚWIADCZENIE

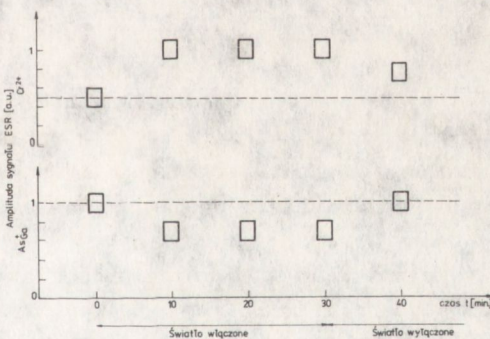
Kryształy GaAs:Cr o wysokiej oporności, rzędu $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$, naświetlone zostały wiązką neutronów termicznych. Powstające defekty tworzone są w tym przypadku w wyniku emisji cząstek β i promieniowania γ w trakcie transmutacji jądrowej pod wpływem neutronów termicznych, a nie w wyniku wybicia atomów arsenu, jakie następuje w czasie naświetlania próbki wiązką neutronów szybkich.

Całkowity strumień neutronów termicznych Φ_{th} wynosił $5 \cdot 10^{17} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2}$, natomiast czas ekspozycji $t - 6 \cdot 10^3 \text{ s}$. Stosunek całkowitego strumienia neutronów szybkich Φ_{f} do Φ_{th} równy był 0,1. Temperatura próbek w czasie naświetlania nie przekraczała 50°C .

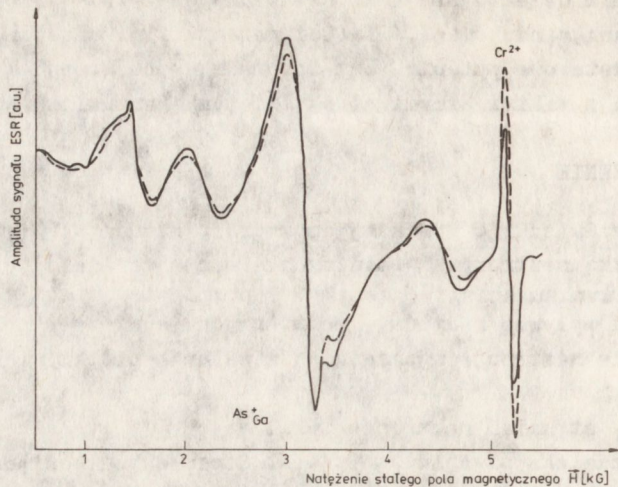
Pomiary ESR wykonywano na typowym spektrometrze na pasmo X, przy częstotliwości modulacji pola magnetycznego równej 100 kHz i detekcji fazoczułej. Absorpcję optyczną próbek mierzono na dwuwiązkowym spektrometrze CARRY. W obu przypadkach do pomiarów w niskich temperaturach wykorzystywano przepływowy kriostat helowy firmy Oxford Instruments.



Rys. 1. Absorpcja optyczna naświetlanych neutronami termicznymi kryształów GaAs : Cr w funkcji energii fotonów /10 K/. Nie zaobserwowano żadnej zależności współczynnika absorpcji od podświetlania



Rys. 2. Wpływ podświetlania na amplitudę sygnału ESR-u dla As_{Ga}^+ oraz Cr^{2+} w naświetlanych neutronami termicznymi kryształach GaAs : Cr



Rys. 3. Widmo ESR-u dla As_{Ga}^+ oraz Cr^{2+} w naświetlanych neutronami termicznymi kryształach $\text{GaAs} : \text{Cr} / \nu = 9,084 \text{ GHz}$, $T = 5,0 \text{ K}$. Linie ciągła i przerywana przedstawiają, odpowiednio, widma ESR-u przed i podczas podświetlania

Próbki podświetlano za pomocą lampy halogenowej o mocy 250 W, której światło skierowane było bezpośrednio na kriostat helowy w przypadku pomiarów absorpcji optycznej, a poprzez pręt kwarcowy w przypadku pomiarów metodą ESR.

W próbkach GaAs naświetlanych neutronami termicznymi pasmo absorpcji optycznej monotonicznie rosło w zakresie energii od 0,6 eV do krawędzi absorpcji /rys. 1/. Współczynnik absorpcji był rzędu kilkudziesięciu cm^{-1} . Podświetlanie próbek w czasie 20 minut nie powodowało żadnej zmiany pasma absorpcji optycznej.

W widmie ESR-u badanych próbek stwierdzono obecność czterech charakterystycznych linii rezonansowych przypisywanych defektom typu "antisite", As_{Ga}^+ . Ich koncentrację oceniono jako równą kilka razy 10^{17} cm^{-3} . Ponadto, poza czterema liniami związanymi z As_{Ga}^+ , obserwowano również linie związane z obecnością w próbce chromu Cr^{2+} oraz Cr^{3+} , przy czym dominował chrom dwudodatni. Sygnał ESR-u pochodzący od defektów As_{Ga}^+ zmieniał się pod wpływem światła, ale tylko w czasie podświetlania próbki. Linie związane z As_{Ga}^+ zmniejszały się do około $\frac{2}{3}$ swej początkowej wielkości po włączeniu światła /rys. 2/. Równocześnie obserwowano zmiany natężenia linii rezonansowej jonów Cr^{2+} pod wpływem oświetlenia /rys. 2 i 3/, co dodatkowo świadczyło o przezroczystości próbki na światło w zakresie bliskiej podczerwieni. Po wyłączeniu światła natężenie linii ESR związanych z As_{Ga}^+ zwiększało się aż do początkowej wielkości, natomiast

natężenie linii związanych z Cr^{2+} powracało do wielkości wyjściowej po wygrzaniu próbki w temperaturze około 150 K w czasie 10 min. Podczas podświetlania próbek we wnęce mikrofalowej nie obserwowano zmiany jej częstotliwości rezonansowej.

3. DYSKUSJA

Celem przedstawianej pracy było scharakteryzowanie metodą ESR-u oraz na podstawie pomiarów absorpcji optycznej defektów powstających po naświetleniu neutronami termicznymi kryształów GaAs. Stwierdzono obecność w widmie ESR-u badanych próbek czterech linii charakterystycznych dla defektu As_{Ga}^+ . Otrzymany sygnał ESR-u pochodzić może zarówno od izolowanych defektów As_{Ga}^+ , jak też od kompleksów je zawierających, ponieważ obserwowane rozszczepienie linii rezonansowych wynika z nadsubtelnego oddziaływania niesparowanego spinu z centralnym jądrem arsenu. Otrzymany sygnał ESR-u związany z As_{Ga}^+ wrażliwy był na podświetlenie, nie wykazywał jednak żadnych własności metastabilnych w temperaturze 5 K. Zachowanie takie niezgodne było z obserwowaną w pracy Baeumler'a i in. [10] metastabilnością stanu paramagnetycznego defektu As_{Ga}^+ w kryształach "as-grown", która mogła następnie być wygrzana w temperaturze 150 K.

W naświetlanych neutronami kryształach GaAs pasmo absorpcji optycznej rośnie monotonicznie w zakresie energii od 0,6 eV aż do krawędzi absorpcji. Obserwowana w bliskiej podczerwieni absorpcja wyraźnie różni się od typowej dla defektu EL2 w kryształach GaAs "as-grown" [11], na którą składa się trzypasmowa struktura rozpoczynająca się od linii zerofononowej dla 1,04 eV, po której następuje kilka jej replik [12]. W badanych próbkach naświetlanych neutronami nie zaobserwowano tego typu struktury, ani też żadnej innej struktury subtelnej. Ponadto wartość współczynnika absorpcji w próbkach GaAs naświetlanych neutronami jest więcej niż o jeden rząd wielkości większa aniżeli typowa wartość dla kryształów "as-grown". Jednakże najwyraźniej zaznacza się różnica w zachowaniu się absorpcji obu rodzajów kryształów pod wpływem podświetlenia. Jest bowiem dobrze znany w literaturze efekt zanikania po podświetleniu w niskiej temperaturze całego pasma absorpcji związanego z defektem EL2. Pasma to może być ponownie obserwowane po wygrzaniu próbki w temperaturze około 150 K [11]. Efekt ten nie był obserwowany w kryształach GaAs naświetlanych neutronami. Nie stwierdzono bowiem w badanych próbkach żadnej indukowanej światłem metastabilności w żadnej części absorpcji w zakresie bliskiej podczerwieni pomimo, że należało oczekiwać iż poziom EL2 będzie częściowo obsadzony przez elektrony ponieważ w przerwie energetycznej leży on niżej aniżeli poziom Cr^{2+} obserwowany metodą ESR.

Na podstawie otrzymanych pomiarów metodą ESR oraz absorpcji optycznej można stwierdzić, że naświetlenie neutronami kryształów GaAs powoduje powstanie defektów związanych z centrami As_{Ga} , różniącymi się od tych, które są charakterystyczne dla kryształów GaAs "as-grown".

Tekst drukowany w języku angielskim w materiałach 7 Międzynarodowej Szkoły Defektów w Kryształach na temat "Identyfikacja defektów w półprzewodnikach". IF PAN, Szczyrk 23-30 maja 1985 r.

LITERATURA

1. Weber E.R., Ennen H., Kaufmann U., Windsheif J., Schneider J., Wosiński T.: J. Appl. Phys., 53, 6140, /1982/.
2. Lagowski J., Gatos H.C.: Proc. "The Thirteenth Intern. Conf. Defects Semicond.", ed. Kimerling L.C., Parsey J.M., p. 73, /1984/.
3. Lagowski J., Gatos H.C., Parsey J.M., Wada K., Kamińska M., Walukiewicz W.: Appl. Phys. Lett. 40, 342, /1982/.
4. Proc. "The Thirteenth International Conference on Defects in Semiconductors", ed. Kimerling L.C., Parsey J.M., /1985/.
5. Kamińska M., Skowroński M., Kuszko W., Lagowski J., Parsey J., Gatos H.C., Czech. J.: Phys. B34, 409, /1984/.
6. Hofmann D.M., Meyer B.K., Lohse F., Spaeth J.M.: Phys. Rev. Lett. 53, 1187, /1984/.
7. Taniguchi M., Ikoma T.: J. Appl. Phys. 54, 6448, /1983/,
Taniguchi M., Ikoma T.: Appl. Phys. Lett. 45, 69, /1984/.
8. Wagner R.J., Krebs J.J., Stauss G.H., White A.M.: Solid State Commun. 36, 15, /1980/.
9. Goltzene A., Meyer B., Schwab C.: J. Appl. Phys. 54, 3117, /1983/, Wörner R., Kaufmann U., Schneider J.: Appl. Phys. Lett. 40, 141, /1982/.
10. Baeumler M., Kaufmann U., Windscheif J.: Appl. Phys. Lett. 46, 781, /1985/.
11. Martin G.M.: Appl. Phys. Lett. 39, 747, /1981/.
12. Kamińska M., Skowroński M., Lagowski J., Parsey J.M., Gatos H.C.: Appl. Phys. Lett. 43, 302, /1983/.