

Badanie defektów typu „antisite” w kryształach $A_{III}B_V$ metodą EPR

1. WSTĘP

Jedną z wielu metod badawczych stosowanych do badania defektów w półprzewodnikach jest metoda Elektronowego Rezonansu Paramagnetycznego, dostarcza ona bezpośrednich informacji dotyczących mikroskopowych własności defektu.

W metodzie EPR rejestrowana jest absorpcja promieniowania mikrofalowego, związana z przejściami rezonansowymi, pomiędzy poziomami energetycznymi elektronów, rozszczepionymi w stałym polu magnetycznym. Ponadto niezerowy wypadkowy spin elektronów, związany z badanym defektem, oddziałuje ze spinem jądrowym jonów otaczających badany defekt. Daje nam to informację o otoczeniu defektu.

W niniejszej pracy zajmiemy się badaniem defektów mogących występować w związkach $A_{III}B_V$ typu "antisite".

Anionowy defekt tego typu powstaje wówczas gdy anion zajmuje w sieci kryształu położenie kationu /możliwa jest sytuacja odwrotna, mamy wtedy do czynienia z defektem kationowym/.

Po raz pierwszy istnienie tego typu defektów ^{31}P $^{31}P_4$ / zaobserwowano w kryształach LEC-grown GaP [4].

W pracy [5] próbkę napromieniowano energią 2 MeV z dozą rzędu 2×10^{17} e/cm², a następnie podświetlano w zakresie bliskiej podczerwieni, były to próbki typu p /dozowane Zn/ oraz niedomieszkowane. Natomiast dla typu n otrzymano widmo PP_3 i słabe widmo PP_4 . Podobne obserwacje poczyniono w pracach [7, 8, 9].

W kryształach GaAs widmo EPR związane z defektem paramagnetycznym typu "antisite" obserwowane było w kryształach "as-grown" [6, 14], deformowanych plastycznie [12], naświetlanych neutronami [11, 16], oraz napromieniowanych elektronami [10, 15].

Różnica między widmem dla GaP a GaAs polega na braku w GaAs struktury odpowiedzialnej za oddziaływanie z jądrami sąsiadów oznaczonej s.h.f.s. /struktura super-nad-subtelna/.

Autorzy pracy [15] sugerują między innymi, iż może być to spowodowane dużą szerokością linii s.h.f.s.

2. ANALIZA WIDM

W badaniach EPR analizuje się otrzymane widmo posługując się hamiltonianem spinowym. Istnieje wiele podstawowych prac zajmujących się powyższym problemem. W niniejszych rozważaniach oparto się głównie na Ch. Pool [1], A. Abragam i Bleaney [2], W. Orton [3]. Badane widmo wg [5] możemy opisać następującym hamiltonianem:

$$\chi = g\beta\bar{H}\bar{S} + \bar{A}\bar{I}\bar{S} + \sum_{i=1}^4 ST^1 I_1 \quad /1/$$

Pierwszy wyraz opisuje rozszczepienie Zeemanowskie dla spinu elektronowego S /struktura subtelna/, drugi wyraz oddziaływanie z własnym jądrem /struktura nad-subtelna/, trzeci wyraz oddziaływanie z jądrami sąsiadów /struktura super-nad-subtelna s.h.f.s./.

Jeżeli : $T_{\parallel}, T_{\perp} \ll g\beta H$ to otrzymamy wg [5]

$$h\nu = g\beta H_0 + \sum_{i=1}^n m_i (T_{\parallel}^2 \cos^2 \psi_i + T_{\perp}^2 \sin^2 \psi_i) \quad /2/$$

gdzie $m = 1/2, 3/2$ $\psi = \angle(H, l)$ l - kierunek wiązania.

Tabela 1. pokazuje rozszczepienie dla $I=1/2, 3/2$ przy jednakowych stałych T. W pierwszej kolumnie podano liczbę otaczających jonów w drugiej i trzeciej stosunek względnych natężeń linii widma.

Tabela 1

	I = 1/2	I = 3/2
1	1 : 1	1 : 1 : 1 : 1
2	1 : 2 : 1	1 : 2 : 3 : 4 : 3 : 2 : 1
3	1 : 3 : 3 : 1	1 : 3 : 6 : 10 : 12 : 12 : 10 : 6 : 3 : 1
4	1 : 4 : 6 : 4 : 1	1 : 4 : 10 : 20 : 31 : 40 : 44 : 40 :4 : 1

W przypadku ogólnym wygodniej posługiwać się gotowymi wzorami, które w ujęciu numerycznym np. w języku Fortran mają następującą postać:

```
R1=0; N1=N-1
DO 10 I=1,N
DO 10 J=1,N
DO 10 K=1,N
DO 10 L=1,N
R1=R1+1
```

$$A(R1) = (I-1-N1/2) \pi T(1) + (J-1-N1/2) \pi T(2) + (K-1-N1/2) \pi T(3) + \\ \pi (L-1-N1/2) \pi T(4)$$

10 CONTINUE

N - liczba sąsiadów, T - tablica styłych T, A - tablica pól magnetycznych.

W przypadku, jaki występuje dla GaP S=1/2 oraz I=1/2

Przyjmując $T_{||} = 104.0$ $T_{\perp} = 41.5$ w jedn. 10^{-4} cm^{-1} wg [5,7]

oraz $H_0 = 0$ otrzymamy:

$$C_4 \quad T_{1,2,3,4} = 1/\sqrt{3} (T_{||}^2 + 2T_{\perp}^2)^{1/2} = 73 \text{ Gs}$$

5 linii o natężeniach:

1:4:6:4:1

znajdujących się w polach magnetycznych o wartościach:

-146 -73 0 73 146

$$C_3 \quad T_{1,2,3,4} = 1/\sqrt{3} (2T_{||}^2 + 8T_{\perp}^2)^{1/2} = 56 \text{ Gs} \quad T_1 = 110 \text{ Gs}$$

8 linii o natężeniach 1:3:1:3:3:1:3:1

pola magnetyczne:

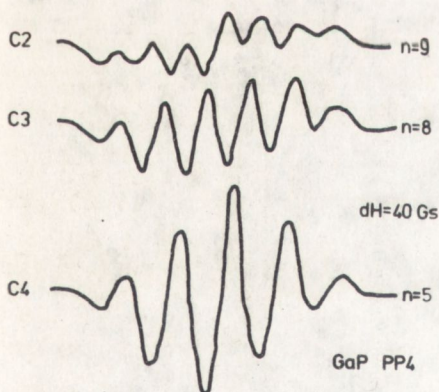
-139 -83 -29 -27 27 29 83 139

$$C_2 \quad T_{1,2} = 1/\sqrt{3} (2T_{||}^2 + T_{\perp}^2) = 94 \text{ Gs} \quad T_{3,4} = T_1 = 44 \text{ Gs}$$

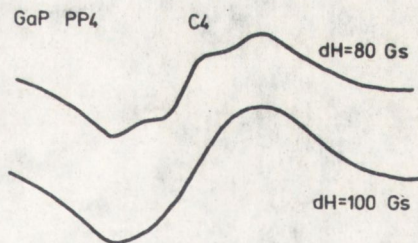
9 linii o natężeniach: 1:2:1:2:4:2:1:2:1

pola magnetyczne:

-138 -94 -50 -44 0 44..... 138



Rys. 1. Symulowane widmo GaP PP₄ dla kierunku C₂, C₃, C₄
 $T_{||} = 104 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$
 $T_{\perp} = 41.5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$
 szer. linii s.h.f.s.
 dH = 40 Gs



Rys. 2. Symulowane widmo GaP PP₄ dla kierunku C₄
 $T_{||} = 104 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$
 $T_{\perp} = 41.5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$
 szer. linii s.h.f.s.
 dH = 80 i 100 Gs

Na rys. 1 pokazano symulowane widmo dla podanych uprzednio parametrów. Najlepiej jest rozdzielone widmo dla kierunku C_4 , gorzej dla kierunku C_3 i C_2 , gdzie pozornie jest mniejsza liczba składowych, co wynika z nakładania się blisko siebie położonych linii. Otrzymane linie pokrywają się z eksperymentalnym i symulowanym widmem w pracy [5].

Rys. 2 przedstawia linie symulowane dla kierunku C_4 przy założeniu szerokości składowych 80 i 100 Gs. Widać na nim, iż struktura s.h.f.s. dla 80 Gs jest słabo zarysowana, a przy 100 Gs, zupełnie niewidoczna. W przypadku GaAs mamy $S=3/2$ i $I=3/2$

Przyjmując wartości T_{II} i T_I takie jak dla GaP otrzymamy:

C_4 13 linii 1:4:10:20:31:40:44:40:.....:4:1

pola magnetyczne:

-438 -365 -292 -219 -146 -73 0 73 146438

C_3 40 linii

1:3:1:6:3:10:1:6:12:3:10:12:1:6:12:10:3:10:12:6:12:6:.....:3:1

pola magnetyczne:

-417 -361 -307 -305 -251 -249 -197 -195 -193 -141 -139 -137 -87 -85
-83 -81 -31 -29 -27 -25 -25 27361 417

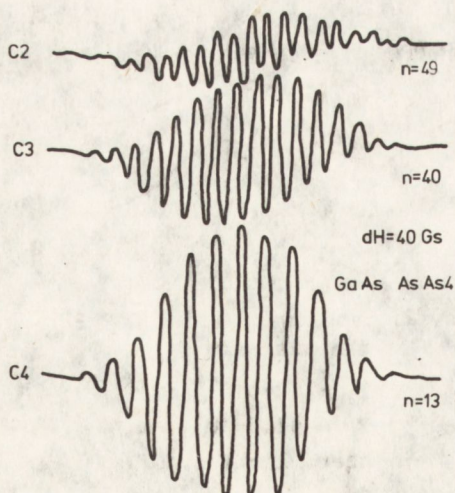
C_2 49 linii

1:2:3:2:4:4:3:6:3:6:3:6:3:2:8:6:1:6:1:6:9:4:4:12:8:2:9:12:3:6:16;
6:3:.....:3:2:1

pola magnetyczne:

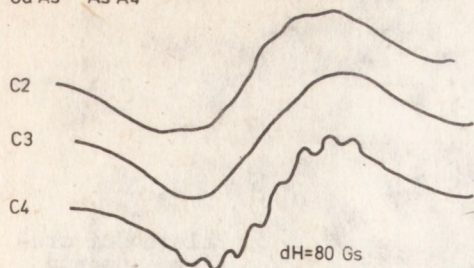
-414 -370 -326 -320 -282 -276 -238 -232 -226 -194 -188 -182 -150 -144
-138 -132 -100 -94 -88 -56 -50 -44 -38 -6 0 6 38.....326 370 414

Tak jak uprzednio na rys. 3 pokazano widmo dla $dH = 40$ Gs dla kierunków C_4 , C_3 , C_2 , podobnie jak dla GaP widmo jest dobrze rozdzielone. W miarę wzrostu szerokości składowych rozdzielczość maleje. Przy 80 Gs rozdzielone są tylko linie dla C_2 i C_4 , pokazuje to rys. 4.



Rys. 3. Symulowane widmo GaAs

AsAs₄ dla kierunku C_2 ,
 C_3 , C_4 $T_{II} = 104 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$,
 $T_I = 41.5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$
szer. linii s.h.f.s.
 $dH = 40 \text{ Gs}$



Rys. 4. Symulowane widmo GaAs
AsAs₄ dla kierunku C₂,
C₃, C₄ T_{||} = 104 10⁻⁴ cm⁻¹,
T_⊥ = 41.5 10⁻⁴ cm⁻¹,
szer. linii s.h.f.s.
dH = 80 Gs

Powyżej 80 Gs linia dla dowolnego kierunku jest nierozdzielona zmienia się tylko jej kształt.

Pojedyncza linia EPR ma kształt gaussowski lub lorenzowski, natomiast jeżeli składa się ona z szeregu linii o wyższej strukturze, to jej kształt będzie zależał do liczby składowych, ich rozmieszczenia, stosunku ich amplitud, oraz szerokości.

W pracy [15] symulowano widmo dla różnej konfiguracji otoczenia /A_S-A_{S1}, A_S-A_{S3}, A_S-A_{S4}/, jednakże ograniczono się tylko do stwierdzenia, iż dla pewnej szerokości składowych, widmo składa się z pojedynczej linii, niezależnie jaki model przyjęto do symulacji.

W tej sytuacji przeprowadzono symulację widma dla różnych szerokości składowych i zbadano jak zmienia się kształt wypadkowej linii.

Przyjęto konwencjonalną metodę badania linii za pomocą momentów.

W typowych spektrometrach EPR obserwuje się pochodną krzywej absorpcji. Wzory opisujące momenty n-tego stopnia dla tych krzywych wg Poola [1] są następujące:

$$\langle H^n \rangle = \sum_{j=1}^n \sum_{i=j}^m (H_j - H_0)^n / \sum_{j=1}^m j y_j \quad /3/$$

Natomiast dla czystego kształtu gaussowskiego mamy:

$$\langle H^2 \rangle / \Delta H_{pp}^2 = 1/4 \quad \langle H^4 \rangle / \Delta H_{pp}^4 = 3/16 \quad /4/$$

y_j - współrzędna linii dla pola H_j

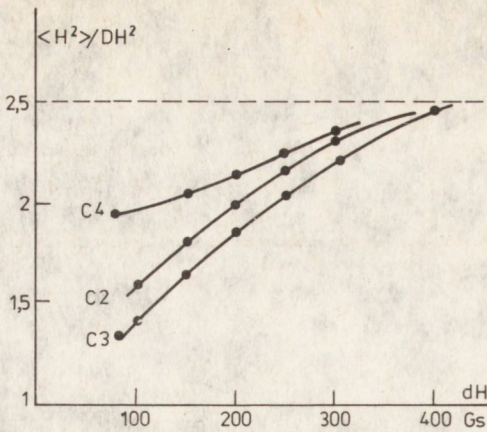
H₀ - wartość pola magnetycznego środka linii

n - rząd momentu /w naszych rozważaniach n = 2 lub 4/

m - ilość odcinków, na jakie podzielono linię

ΔH_{pp} - szerokość linii mierzona między jej wartościami maksymalnymi

Wyrażenia podane we wzorach /4/ nazwano znormalizowanymi momentami drugiego i czwartego rzędu.



Rys. 5. Zależności drugiego momentu znormalizowanego do szer. wypadkowej linii DH w funkcji szerokości linii s.h.f.s.

Wyniki obliczeń przeprowadzono numerycznie na mikrokomputerze w języku Pascal, całkując połowę linii ze względu na symetrię i obcinając ją przy wartości $y/y_m = 0,01 / y_m$ - maksymalna amplituda linii/. Wyniki obliczeń pokazuje rys. 5.

Przy szerokości składowych 400 Gs dla wszystkich charakterystycznych kierunków zależności $\langle H^2 \rangle = f / dH /$ dążą do 0,25, która to wartość odpowiada kształtowi gaussowskiemu. Natomiast dla węższych składowych widać wyraźne różnice $\langle H^2 \rangle$ w zależności od orientacji.

Rozważania powyższe dotyczyły pojedynczej linii struktury nadsubtelnej. Całe widmo dla GaP składa się z dwóch linii struktury nadsubtelnej, a każda z nich rozszczepia się na pięć składowych struktury super-nadsubtelnej, natomiast dla GaAs z czterech linii struktury nad-subtelnej, składowe wyższego rzędu są niewidoczne.

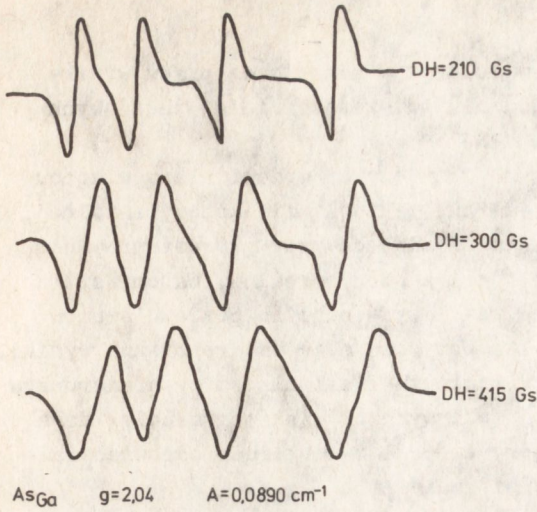
Wzory opisujące widmo bez uwzględnienia s.h.f.s. wg [2] są następujące:

$$H = \frac{v - Am}{g \beta / h} - \frac{A^2 (15/4 - m^2)}{2v g \beta / h} \quad /5/$$

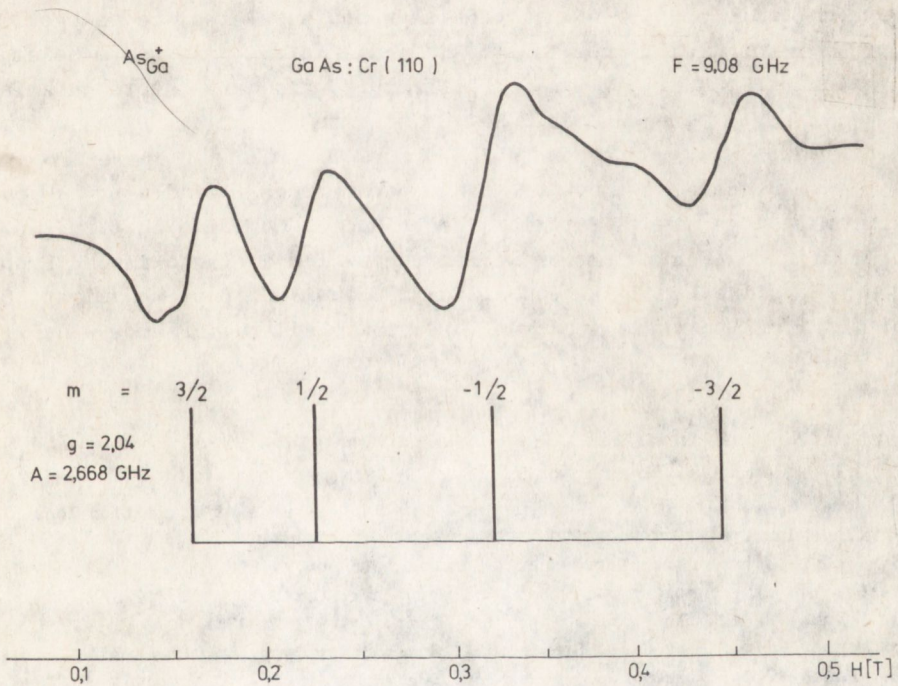
dla $g = 2,04$ $A = 2,6681$ GHz $v = 9,155$ GHz

$$H = 2,696 - 0,934 m + 0,136 m^2 \quad m = \pm 1/2, \pm 3/2$$

Rys. 6 pokazuje widmo $A_{s_{Ga}}$ symulowane dla różnych szerokości pojedynczej linii struktury nadsubtelnej dla $DH = 415$ Gs symulowane widmo jest najbardziej zgodne z widmem eksperymentalnym, pokazanym na rys. 7.



Rys. 6. Symulowane widmo As_{Ga} dla $g = 2,04$ $A=0,089 \text{ cm}^{-1}$ przy szer. linii struktury nadsubtelnej $DH = 210, 300, 415 \text{ Gs}$



Rys. 7. Widmo As_{Ga} dla próbki GaAs: Cr naświetlanej neutronami szybkimi $\Phi = 10^{17} \text{ n/cm}^2$, zdjęte w temp. 4 K pasmo X $F = 9,08 \text{ GHz}$

3. WNIOSKI

Z przeprowadzonych obliczeń i symulacji w niniejszej pracy wynika wyraźna zależność zmiany kształtu linii od szerokości jej składowych dla konkretnego modelu otoczenia.

Można wyliczyć całą rodzinę krzywych dla różnych modeli, lecz w końcu zagadnienie sprowadza się do analizy kształtu linii eksperymentalnej, co przy intensywnych liniach, jak to ma miejsce przy napromieniowaniu próbki neutronami lub elektronami, jest zupełnie realne, natomiast dla próbki as-grown gdzie badana linia leży w pobliżu poziomego szumów zagadnienie komplikuje się i analiza powyższa może dać rozbieżne wyniki.

Niemniej jednak sam fakt zmiany kształtu linii dla różnych kierunków przyłożonego pola magnetycznego /jeżeli wystąpi w eksperymencie/ daje nam informacje o obecności struktury super-nad-subtelnej odpowiedzialnej za oddziaływanie z najbliższymi sąsiadami.

Jak widać z powyższych rozważań rozstrzygającym byłoby uzyskanie przynajmniej minimalnego rozszczepienia widma. Rozszczepienie takie może nastąpić przy mniejszym oddziaływaniu spin-sieć, co na ogół zachodzi przy dość niskich temperaturach. Badania z t.zw. pompowanym helem, temperatura do 1,5 K, jak widać z literatury, nie dały istotnych zmian w widmie, być może badania w He³ dadzą istotne zmiany. Praca w tym zakresie temperatur nastęrcza jednak dość dużo trudności aparaturowych.

Innym wyjściem byłoby porównanie parametrów linii dla próbek pochodzących z tego samego materiału lecz inaczej obrabianych t.zn. np. napromieniowanych neutronami, elektronami lub implantowanych. Problem powyższy można badać także zbliżonymi technikami pomiarowymi np. ODMR [13]. Metoda powyższa stosowana była przy badaniu defektów w GaP.

LITERATURA

1. Pool Ch.P.: Electron Spin Resonance New York /1967/
2. Abragam A., Bleaney B.: Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions Clarendon Press Oxford /1970/
3. Orton J.W.: Electron Paramagnetic Resonance London /1968/
4. Kaufman U., Schneider J., Raber A.: Appl. Phys. Lett. 29, 312 /1976/
5. Kennedy T.P., Wilsey N.D.: Phys. Rev. Lett. 41, 977 /1978/
6. Wagner R.J., Krebs J.J., Stauss G.H.: Solid State Comm, 36, 15 /1980/
7. Kennedy T.A., Wilsey N.D.: Phys. Rev. B23, 6585 /1981/
8. Kaufman U.: J. Elect. Mat. 10, 347 /1981/
9. Kaufman U., Schneider J.: J. Phys. C: Solid State Phys. 14, L951 /1981/
10. Goswami N.K., Newman R.C.: Whitehouse Solid State Comm. 40, 473 /1981/
11. Worner R., Kaufman U., Schneider J.: Appl. Phys. Lett. 40, 141 /1982/
12. Weber E.R., Kaufman U.: J. Appl. Phys. 53, 6140 /1982/
13. Killoran N., Cavent B.C.: J. Phys, C: Solid State Phys. 15, L723 /1982/
14. Eliot K., Chen R.T.: Appl. Phys. Lett. 44, 907 /1984/
15. Beall P.B., Newman R.C.: J. Phys. C: Solid State Phys. 18, 3273 /1985/
16. Goltzene A., Meyer B., Schwab C.J.: Appl. Phys. 57, 1332 /1985/

/Tekst dostarczo 1986.01.20/