

КОНФИГУРАЦИОННЫЕ ПЕРЕСТРОЙКИ БИСТАБИЛЬНЫХ ЦЕНТРОВ В КОВАЛЕНТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ — ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ВТОРОГО РОДА

Иванюкович В. А., Карась В. И., Ломако В. М.

В арсениде галлия обнаружен новый радиационный конфигурационно-бистабильный дефект, отличающийся от известных подобных дефектов тем, что обладает температурной инверсией состояний. Показано, что конфигурационно-бистабильные перестройки можно рассматривать как фазовые переходы второго рода.

После обнаружения в фосфиде индия радиационного конфигурационно-бистабильного дефекта, испытывающего конфигурационные перестройки без изменения зарядового состояния вследствие сильного электрон-решеточного взаимодействия [1], подобные дефекты радиационного [2] и технологического [3] происхождения были обнаружены в кремнии, а также технологический — в фосфиде индия [4]. В данной работе представлены результаты исследования нового радиационного конфигурационно-бистабильного дефекта в арсениде галлия, который в отличие от известных обнаруживает температурную инверсию изовалентных состояний.

Исследовались барьеры Шоттки на эпитаксиальном арсениде галлия n -типа ($n_0 = 10^{15} \text{ см}^{-3}$). Дефекты вводились облучением электронами 7 и 25 МэВ, а также гамма-квантами ^{60}Co . Спектр дефектов изучался с помощью емкостного спектрометра с чувствительностью $2 \cdot 10^{-5}$ пФ [5]. Кроме пиков, соответствующих известным радиационным дефектам $E2-E5$ (область изменения температур от 78 до 420 К), в спектре обнаружен пик 0.17 эВ, соответствующий дефекту, названному нами EMI (рис. 1). Его амплитуда зависит от зарядового состояния в процессе охлаждения образца. При медленном охлаждении без смещения, когда на центре находится электрон, пик в спектре отсутствует (A -конфигурация дефекта), а при охлаждении под напряжением обратного смещения, когда электрон на центре отсутствует, амплитуда пика максимальна (центр находится в B -конфигурации). Такое поведение характерно для бистабильных дефектов [1]. Скорость введения центра EMI при облучении электронами 7 МэВ равна 0.04 см^{-1} , электронами 25 МэВ — 0.1 см^{-1} , гамма-квантами ^{60}Co — $7 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$. При облучении гамма-квантами его скорость введения не зависит от температуры облучения в интервале температур $78 \div 320 \text{ К}$.

Проведение изохронных отжигов показало, что перестройка дефекта EMI из A -конфигурации в B -конфигурацию происходит в интервале температур $120 \div 140 \text{ К}$ при отсутствии электрона на центре, перестройка из B в A — в интервале температур $100 \div 120 \text{ К}$, когда электрон находится на центре (рис. 2). Изотермический отжиг позволил установить, что процессы конфигурационных перестроек дефектов описываются кинетикой химических реакций первого порядка. Концентрация дефектов в B -конфигурации, содержащей в незаполненном состоянии n электронов, в процессе перехода из заполненного состояния B^{n+1} в заполненное состояние A^{n+1} описывается уравнением $N_B = N \exp(-t/\tau_B)$, где N — полная концентрация дефектов EMI , t — время пребы-

вашия дефекта в заполненном состоянии, $\tau_b = \nu_b^{-1} \exp(E_{ba}/kT)$ — характеристическое время перестройки, $E_{ba} = 0.23$ эВ, $\nu_b = 7.0 \cdot 10^7$ с⁻¹.

Наблюдение за перестройкой дефектов $EM1$ из A - в B -конфигурацию осуществлялось по амплитуде пика 0.17 эВ, появляющегося вследствие термоэмиссии электронов с центра в B -конфигурации, при этом контролировался переход из заполненного состояния A^{n+1} в незаполненное B^n . В процессе такого перехода концентрация дефектов в состоянии B^n изменялась в соответствии с выражением $N_b = N [1 - \exp(-t/\tau_a)]$, где t — время, в течение которого включено обратное напряжение, $\tau_a = \nu_a^{-1} \exp(E_{ab}/kT)$, $E_{ab} = 0.42$ эВ, $\nu_a = 2.9 \cdot 10^{13}$ с⁻¹. Перестройка $A^{n+1} \rightarrow B^n$ включает два процесса — эмиссия электрона и конфигурационную перестройку центра, поэтому наблюдаемая энергия активации

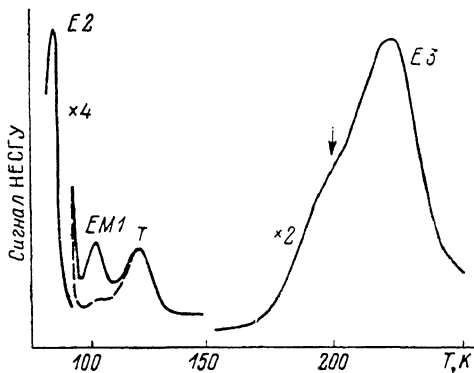


Рис. 1. Спектр НЕСГУ радиационных дефектов в арсениде галлия n -типа, облученном электронами с энергией 25 МэВ.

Сплошная линия — охлаждение под отрицательным смещением, штриховая — охлаждение без смещения. T — технологический дефект.

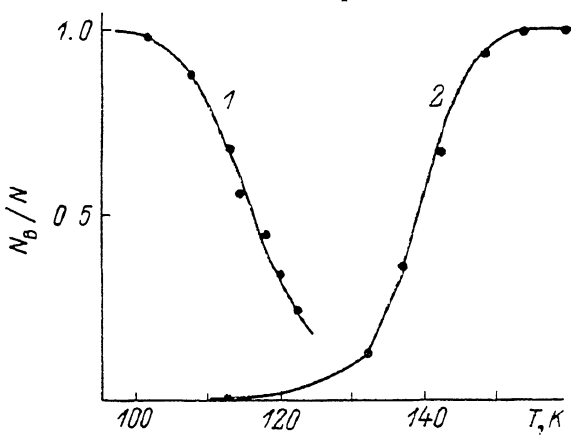
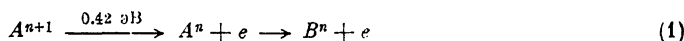
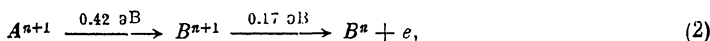


Рис. 2. Изменение относительной концентрации дефекта $EM1$ в B -конфигурации при изохронном отжиге, в процессе которого происходит перестройка дефекта из B - в A -конфигурацию (1) и из A - в B -конфигурацию (2).

0.42 эВ может соответствовать одному из них. Указанная перестройка может идти следующим образом:



или



причем в обоих случаях в спектре будет присутствовать пик 0.42 эВ. Анализ спектров, полученных при различных длительностях импульсов заполнения, показал, что среди составляющих сложного участка спектра вблизи пика $E3$ есть пик 0.42 эВ (рис. 1).

Зависимости Аррениуса, характеризующие перестройку дефектов $EM1$, представлены на рис. 3. Отличительной особенностью является то, что они пересекаются при температуре T_i , для которой $\tau_a = \tau_b = \tau_i \approx 0.09$ с. Значение T_i связано с параметрами процессов перестройки следующим соотношением:

$$T_i = \frac{E_{ab} - E_{ba}}{k \ln(\nu_a/\nu_b)}. \quad (3)$$

Если энергия 0.42 эВ соответствует конфигурационной перестройке $A^{n+1} \rightarrow B^{n+1}$, то при $T > T_i$ B -конфигурация дефектов стабильна, а A -конфигурация метастабильна. При $T < T_i$ стабильной является A -конфигурация, а метастабильной — B -конфигурация. В этом случае, если приложено заполняющее напряжение, при $T > T_i$ дефекты будут находиться преимущественно в состоянии B^{n+1} , и при медленном (относительно величины τ_i) охлаждении прохождение температуры T_i будет сопровождаться перестройкой их в состояние A^{n+1} . Если же время охлаждения значительно меньше τ_i , то такая перестройка

не успевает произойти и дефекты будут заморожены в состоянии B^{n+1} , которое при медленном охлаждении достигается лишь тогда, когда центр замораживается в состоянии B_n , т. е. без электрона, с последующим заполнением его электронами.

Эксперименты по сверхбыстрому охлаждению при приложенном заполняющем напряжении показали, что при скорости охлаждения вблизи T_i более 2500 К/с в спектре присутствует пик 0.17 эВ, соответствующий B -конфигурации дефекта EMI , что подтверждает предположение о том, что 0.42 эВ — это энергия активации конфигурационной перестройки, т. е. процесс перестройки $A^{n+1} \rightarrow B^n$ описывается выражением (2). Контроль скорости охлаждения образца проводился по наблюдению за изменением емкости исследуемой структуры. Таким образом, температура T_i , при которой вероятности нахождения дефектов EMI в состояниях A^{n+1} и B^{n+1} равны, является температурой инверсии состояний.

Следует отметить, что если заморозить центр в состоянии A^{n+1} , то освещение образца белым светом переведет дефект в B -конфигурацию даже при 78 К, т. е. уход электрона из дефекта вынудит его к перестройке. Это значит, что электрон играет принципиальную роль в стабилизации центра в A -конфигурации.

Конфигурационно-бистабильные перестройки можно рассматривать с позиции эффекта Яна—Теллера. В этом случае, если центр заполнен, при $T < T_i$ метастабильной B -конфигурации должно соответствовать состояние с более высокой симметрией. Релаксируя, система переходит в устойчивую A -конфигурацию с более низкой сим-

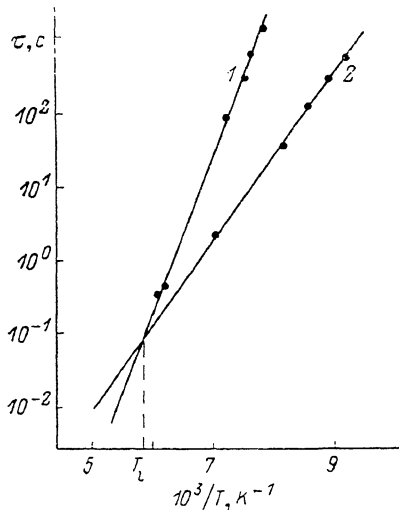


Рис. 3. Температурные зависимости времени перестройки дефекта из A^{n+1} - в B^n -конфигурацию (1) и из B^{n+1} - в A^{n+1} -конфигурацию (2).

метрией. При повышении температуры перестройка из A - в B -конфигурацию будет сопровождаться повышением симметрии центра.

Известно, что фазовые переходы второго рода часто связаны с изменением симметрии, причем фазы с более высокой симметрией наблюдаются при более высоких температурах [6]. Так как при более высокой температуре стабильной является B -конфигурация, с точки зрения фазовых переходов второго рода она должна быть и более симметричной, что согласуется с вышеизложенным.

Следовательно, равновесный переход системы дефектов EMI из одной конфигурации в другую можно рассматривать как фазовый переход второго рода, а температуру инверсии состояний T_i — как точку фазового перехода второго рода. В этом случае для системы указанных центров можно ввести понятие степени упорядоченности:

$$\eta = \frac{W_a - W_b}{W_a + W_b} = \frac{\tau_b - \tau_a}{\tau_a + \tau_b},$$

где W_a и W_b — вероятности нахождения центра в A - и B -конфигурациях. Величина η меняет знак при изменении конфигурации, а в точке перехода равна нулю.

Отношение частотных факторов ν_a/ν_b в общем случае пропорционально энтропийному фактору $\exp(\Delta S/k)$ и отношению статистических весов состояний. Для обычных точечных дефектов отношение частотных факторов определяется статистическими весами состояний, так как изменение энтропии при изменении состояния вследствие захвата электрона близко к нулю. Однако при конфигурационных перестройках вследствие изменения симметрии дефекта изменение энтропии может быть большим. Этим можно объяснить большие

значения отношений частотных факторов, встречающиеся у бистабильных центров.

Чтобы конфигурационно-бистабильные дефекты имели положительное значение температуры инверсии, необходимо и достаточно, чтобы более глубокому состоянию соответствовало большее значение частотного фактора, т. е. если $E_{ab} > E_{ba}$, то $\nu_a > \nu_b$. Температурная инверсия изовалентных состояний может

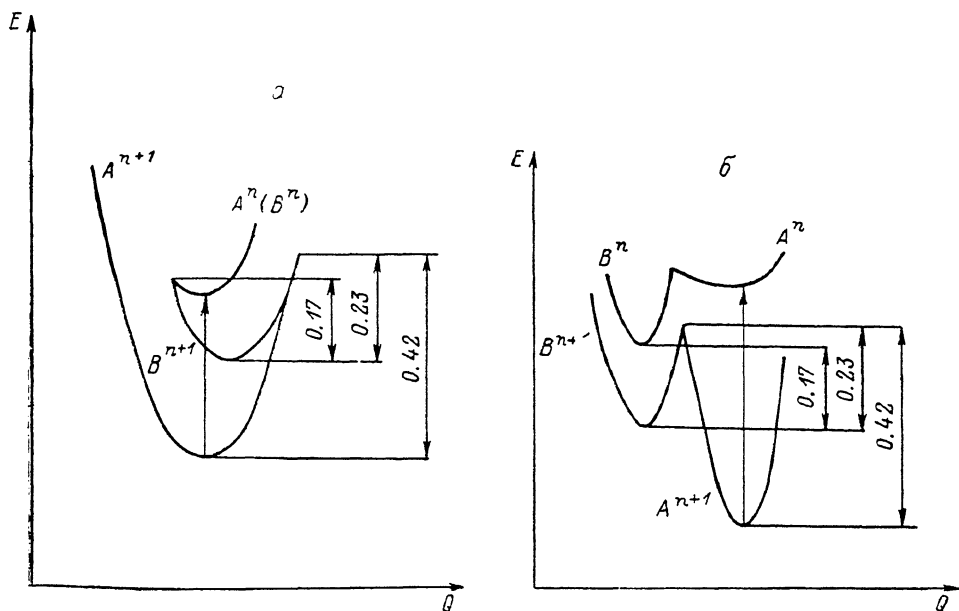


Рис. 4. Возможные варианты конфигурационно-координатных диаграмм дефекта EMI .

быть присуща и другим конфигурационно-бистабильным дефектам. Так, экспериментальные результаты для центра $Fe_{\cdot}-Al_{\cdot}$ в кремнии [3] позволяют предположить наличие температурной инверсии при $T=415$ К, т. е. и в этом случае, по-видимому, можно говорить о фазовом переходе второго рода.

Полученные экспериментальные данные позволяют построить конфигурационно-координатные диаграммы дефектов EMI , два из возможных вариантов которых представлены на рис. 4. Стрелкой показан оптический переход электрона при поглощении света. На рис. 4, а показан случай, когда центру без электрона соответствует одно состояние $A^n \equiv B^n$. На рис. 4, б показан случай отсутствия вырождения в A - и B -конфигурациях.

Л и т е р а т у р а

- [1] Levinson M., Stavola M., Benton J. L., Kimerling L. C. // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. N 10. P. 5848—5855.
- [2] Кучинский П. В., Ломако В. М., Шахлевич Л. Н. // Письма ЖЭТФ. 1986. Т. 43. В. 9. С. 423—425.
- [3] Chantre A., Bois D. // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. N 12. P. 7979—7988.
- [4] Levinson M., Stavola M., Besomi P., Bonner W. A. // Phys. Rev. B. 1984. V. 30. N 10. P. 5817—5821.
- [5] Иванюкович В. А., Карась В. И., Ломако В. М. // ПТЭ. 1988. № 1. С. 244—245.
- [6] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М., 1964. 568 с.

Научно-исследовательский институт
прикладных физических проблем
им. А. Н. Севченко
БГУ им. В. И. Ленина
Минск

Получена 28.07.1988
Принята к печати 19.09.1988