

07

Влияние ультразвуковой обработки на энергетический спектр электронных ловушек монокристаллов n -GaAs

© Ф.С. Габиров¹, Е.М. Зобов¹, М.Е. Зобов¹,
С.П. Крамынин¹, Е.Г. Пашук², Ш.А. Халилов²

¹ Институт физики им. Х.И. Амирханова ДНЦ РАН, Махачкала

² Дагестанский государственный университет, Махачкала

E-mail: zem_07@mail.ru

Поступило в Редакцию 13 апреля 2014 г.

Изучено влияние ультразвуковой обработки на фото-, термоэлектрические свойства монокристаллов n -GaAs, обусловленных электронными ловушками. Впервые показано, что ультразвуковая обработка приводит к изменению спектров фотопроводимости и термостимулированного тока в n -GaAs. Обсуждается возможный механизм воздействия ультразвуковой обработки на энергетический спектр электронных ловушек.

Важнейшие свойства полупроводниковых материалов и структур на их основе определяются наличием в кристаллах собственных и примесных точечных дефектов и их комплексов, играющих роль центров захвата (ловушек) и рекомбинации носителей заряда [1]. Для создания эффективных преобразователей солнечного излучения на основе широкодоступных полупроводниковых материалов необходимо разработать новые технологии инженерии дефектов, которые позволят эффективно управлять КПД и спектральным диапазоном fotocувствительности преобразователей.

Арсенид галлия обладает уникальными фотоэлектрическими свойствами, что позволило разработать на его основе приемники видимого и инфракрасного света и преобразователи солнечной энергии [2]. Однако, как и в других полупроводниковых материалах, в кристаллах GaAs при внешних воздействиях (температура, свет [3], электрическое поле, радиация и т.д.) протекают процессы, приводящие к изменению их фотоэлектрических свойств. В силу сложности физико-химических

процессов, протекающих с участием неравновесных носителей заряда и дефектов кристаллической решетки, механизмы деградации GaAs до конца не раскрыты. Следует отметить, что на формирование фотоэлектрических свойств оказывает влияние и неоднородное распределение по объему кристалла структурных, примесных дефектов их комплексов, порождающих макроскопические электрические и упругие поля. Последние способны влиять на процессы дрейфа, захвата и рекомбинации носителей заряда. Внешние воздействия способны изменять характер взаимодействия точечных и ассоциированных дефектов с внутренними электрическими и упругими полями кристаллической решетки полупроводника, что в свою очередь может сопровождаться процессами как распада комплексов, так и генерации новых дефектно-примесных ассоциатов. Поэтому исследования, направленные на установление роли внешних электрических и упругих полей на энергетический спектр электронных состояний, обусловленных дефектно-примесными центрами, являются актуальными.

Цель данной работы — исследование влияния ультразвукового воздействия на энергетический спектр электронных ловушек монокристаллов n -GaAs.

Исследованы специально нелегированные (с концентрацией фоновой примеси $N < 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) монокристаллы GaAs n -типа, имеющие при комнатной температуре удельное сопротивление $\sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$. Кристаллы с такими характеристиками используются для изготовления не только фотоэлементов [2], но и детекторов ядерного и рентгеновского излучения [4,5]. Размеры исследованных образцов $3 \times 2 \times 1 \text{ mm}$.

Воздействие ультразвуковых колебаний на монокристалл GaAs осуществлялось с помощью вибратора на основе пьезоэлемента (ПЭ) (рис. 1) в форме тонкого диска диаметром $D = 28 \text{ mm}$ и толщиной $h = 1.1 \text{ mm}$ из пьезокерамики ТБК-3, совершающего радиальные (контурные) колебания [6]. Выбор такого способа воздействия обусловлен тем, что для данной моды колебаний деформация практически одномерная (радиальная), а амплитуда относительной деформации (A_0) почти одинакова в разных точках поверхности.

Блок-схема установки для ультразвуковой обработки кристаллов, представленная на рис. 1, содержит генератор гармонического сигнала АНР-1105 с частотной модуляцией 1, усилитель мощности 2, дифференциальный усилитель 3, фазовый детектор 4 и мостовую схему возбуждения ПЭ ($C1, R1, R2$). Дифференциальный усилитель и фазовый детектор

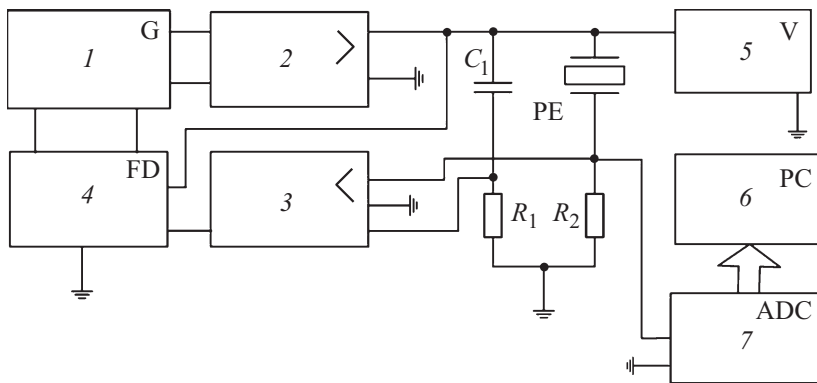


Рис. 1. Блок-схема установки для ультразвуковой обработки кристаллов.

образуют контур фазовой автоподстройки частоты генератора (ФАПЧ). Мостовая схема возбуждения выбрана для обеспечения максимальной и стабильной амплитуды колебаний ПЭ в течение эксперимента методом ФАПЧ [7]. Для контроля режима воздействия напряжение на ПЭ измеряется вольтметром ВЗ-38 5, а ток записывается в компьютер 6 с помощью аналого-цифрового преобразователя (АЦП) 7.

Дифференциальный усилитель собран на быстродействующем операционном усилителе, фазовый детектор состоит из сдвоенного компаратора напряжений, логического элемента и фильтра нижних частот [8], усилитель мощности представляет собой истоковый повторитель на двух мощных комплементарных полевых транзисторах, собранный по обычной схеме [8]. В качестве АЦП использовали АЦП/ЦАП 14/2 [9].

Амплитуда относительной деформации пьезоэлемента A_0 может быть рассчитана по соотношению, полученному аналогично хорошо известной формуле Маркса [10]:

$$A_0 = \frac{2S_{11}I_p}{\pi^2 D^2 d_{31} f_0} = K_p I_p, \quad (1)$$

где S_{11} — модуль упругой податливости, d_{31} — пьезоэлектрический модуль, f_0 — резонансная частота, I_p — ток, протекающий через ПЭ при резонансе. Входящие в (1) параметры ПЭ были определены экспериментально по стандартной методике „резонанса-антирезонанса“ [10].

Амплитудно-частотные характеристики (АЧХ) ПЭ были измерены с помощью компьютерного измерителя АЧХ на базе АЦП/ЦАП 14/2. Полученное таким образом значение $K_p = 0.0012$. При токе $I_p \sim 2$ А ПЭ разрушались, по этой причине максимальный I_p был ограничен значением 0.5 А и интервал A_0 составил $10^{-6} - 6 \cdot 10^{-4}$. Наибольшую трудность в реализации данной методики ультразвукового воздействия вызывает стабилизация температуры образца. Для этого образец приклеивался к поверхности вибратора в точке $r = 7$ мм с помощью клея БФ6 и помещался в термостат, в котором он обдувался потоком воздуха. Стабилизация тока через ПЭ с помощью ФАПЧ позволила поддерживать температуру образца постоянной в пределах 1°C . Монокристалл арсенида галлия подвергался УЗ-воздействию на частоте 111.5 kHz в течение 124 min при напряжении на ПЭ $U_p = 8$ В, токе $I_p = 0.28$ А и температуре 42°C . После воздействия он снимался с вибратора путем выдержки в этиловом спирте.

Фотопроводимость (ФП) монокристаллов GaAs до и после ультразвуковой обработки исследовалась в спектральном диапазоне $h\nu \approx 0.4 - 1.8$ eV методом синхронного детектирования при напряжениях на образцах в области линейности вольт-амперных характеристик „темнового“ тока ($V = 5 - 15$ В). Контакты к образцам были получены вплавлением индия к наибольшим граням кристалла. Регистрация сигналов ФП на частоте модуляции осуществлялась селективным нановольтметром UNIPAN-233. Измерения „темновой“ проводимости и спектров термостимулированного тока (ТСТ) и ФП проводились в температурном диапазоне $T = 90 - 350$ К.

Спектры ФП монокристаллов GaAs, измеренные при 295 и 90 К представлены на рис. 2. Они имеют сложную структуру. Полоса ФП с максимумом в области $h\nu_{\max} \approx 1.0$ eV и красной границей $h\nu_{ir} \approx 0.76$ eV (на рис. 2 спектр I и I') обычно приписывается характерным для GaAs электронным ловушкам EL2-центрам. По оценкам различных авторов глубина уровня этой электронной ловушки колеблется в пределах $E_c - (0.72 - 0.85)$ eV [1-4]. Данная ловушка в GaAs контролирует не только генерационно-рекомбинационные процессы, но и процессы переноса носителей заряда в детекторах ядерного излучения [4].

„Визитной карточкой“ EL2-центра является его способность переходить в метастабильное состояние EL2*. Переход $EL2 \rightarrow EL2^*$ в результате облучения образцов GaAs светом из области примесного

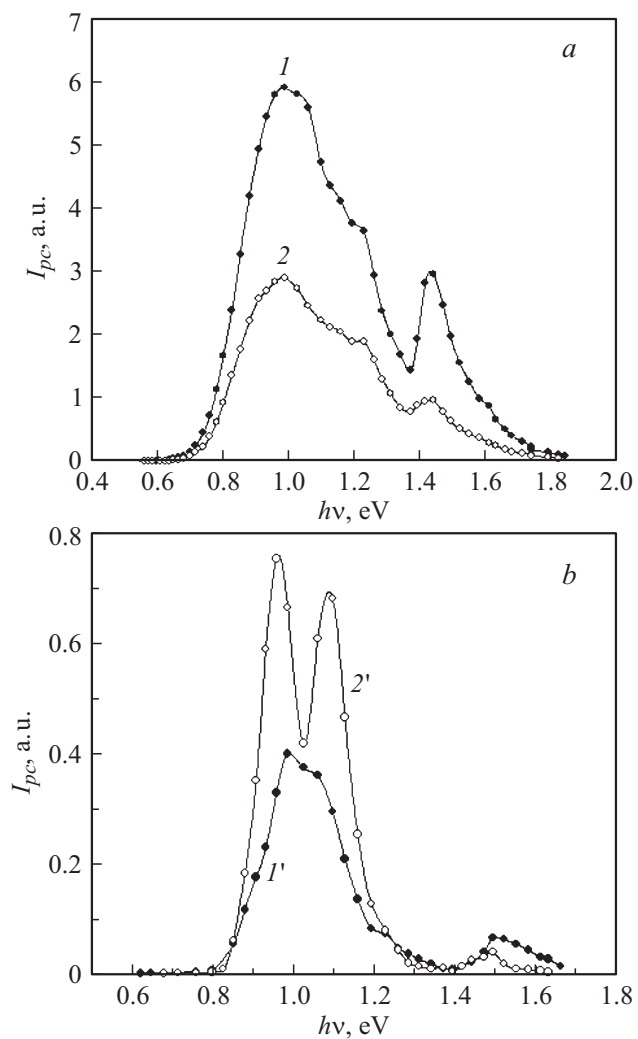


Рис. 2. Спектры фотопроводимости монокристаллов GaAs: *a* — при $T = 295$ К; *b* — при $T = 90$ К; *1, 1'* — исходные образцы; *2, 2'* — после обработки ультразвуком.

поглощения ($h\nu \cong 1.1-1.25$ eV) или „белым“ светом при температуре $T < 130$ сопровождается уменьшением интенсивности фотопроводимости, фотоемкости, люминесценции и сигнала ЭПР [3–9]. Трансформация $EL2 \rightarrow EL2^*$, по мнению Баграева Н.Т. [14], связана с переходом атома As из галлиевого узла в тетраэдрическое междоузлие, что должно сопровождаться перестройкой энергетического спектра электронных состояний, локализованного в запрещенной зоне GaAs.

С целью выяснения стабильности EL2-центров, ответственных за фотопроводимость монокристаллов n -GaAs в нашем случае (рис. 2, спектр I и I'), были проведены эксперименты по охлаждению образцов от комнатных до низких (90 К) температур при освещении как интегральным светом лампы накаливания, так и монохроматическим светом $h\nu \cong 1.15$ eV. Уменьшения величины фоточувствительности и спектрального состава фотопроводимости не обнаружено. Следовательно, в исследованных нами монокристаллах центры фоточувствительности, которые мы связываем с электронными ловушками EL2, не способны к трансформации $EL2 \rightarrow EL2^*$.

Исследования температурной зависимости „темнового“ тока (кривая I) и термостимулированного тока (кривые 2,3 на рис. 3) обнаруживают присутствие в кристаллах n -GaAs не только EL-2, которая вследствие ее термической ионизации проявляется в температурном диапазоне $T > 250$ К, но и более мелких электронных ловушек. Термическая ионизация последних происходит в температурном диапазоне $T < 250$ К. Оценка их характеристических параметров показывает, что в энергетическом спектре электронных состояний им соответствуют уровни в интервале энергий $E_c = 0.1-0.5$ eV. Данные ловушки, несмотря на свою донорную природу, имеют малые сечения захвата электронов $S_t \cong 10^{-18}-10^{-23}$ cm², вследствие чего процессы повторного захвата электронов на них затруднены. Скорее всего, эти ловушки имеют и малое сечение захвата фотона и поэтому не проявляются на спектрах ФП, а следовательно, могут быть отнесены к центрам захвата β -типа [1].

Электронные ловушки с уровнями в интервале энергий $E_c = 0.1-0.5$ eV наблюдались в GaAs многими авторами. Бланк и др. [20] предположили, что пики ТСТ в температурном диапазоне 100–250 К обусловлены „спаренными и неспаренными дефектами“.

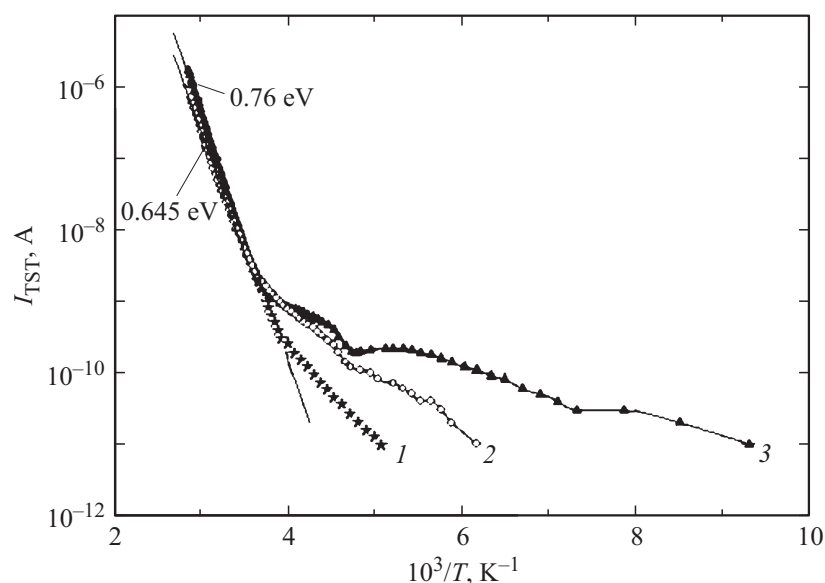


Рис. 3. Температурная зависимость „темнового“ тока (I) и спектры ТСТ в монокристаллах n -GaAs до (3) и после их обработки ультразвуком (2).

Сравнительный анализ спектров ФП и ТСТ монокристаллов n -GaAs до и после их ультразвуковой обработки позволил установить следующие закономерности:

- ультразвуковая обработка приводит к понижению фоточувствительности кристаллов при $T = 295$ К (рис. 2) как в собственной, так и в примесной области поглощения света;
- при $T \cong 90$ К полоса примесной ФП с $h\nu_{\max} \approx 1.0$ eV расщепляется на две узкие хорошо разрешенные полосы $h\nu_{\max} \approx 0.95$ eV и $h\nu_{\max} \approx 1.125$ eV с минимумом $h\nu_{\min} \approx 1.025$ eV (рис. 2, *b*, спектр 2);
- ультразвуковая обработка приводит к изменению энергетического спектра электронных ловушек β -типа (рис. 3, ср. кривые 3 и 2).

Возвращаясь к EL-2 центрам, следует отметить, что физико-химическая природа этого центра однозначно не установлена. Авторы обзорной работы [13] отмечают взаимосвязь EL2-центра с антиструктурным дефектом As_{Ga}^0 , который может входить в состав комплексов

$\text{As}_{\text{Ga}}\text{As}_i$ [19], $\text{As}_{\text{Ga}}\text{As}_{\text{Ga}}$ [21] или более сложных кластеров из атомов мышьяка [21]. Модель авторов [22] привлекательна тем, что она позволяет объяснить наличие в GaAs семейства близко расположенных уровней EL2-центра, глубина залегания которого обычно колеблется в пределах $E_c = 0.72\text{--}0.86\text{ eV}$. В работе [12] допускается связь этой ловушки с комплексом, в который входит As_{Ga}^0 и какой-то точечный дефект или примесь.

Если исходить из ассоциативной физико-химической природы EL2-центра, то следует предположить, что ультразвуковая обработка монокристаллов $n\text{-GaAs}$ в нашем случае приводит к частичному распаду комплексов, связанных с антиструктурными дефектами, частичному изменению спектра электронных состояний ловушек, вследствие чего полоса ФП с $h\nu_{\text{max}} \approx 1.0\text{ eV}$ (рис. 2, *b*, спектр 2') „расщепляется“ на две полосы.

Ультразвуковая обработка кристаллов GaAs приводит к трансформации спектра электронных состояний, ответственных не только за фотопроводимость монокристаллов $n\text{-GaAs}$, но и за ту часть энергетического спектра, которая обусловлена ловушками β -типа (ср. кривые 3 и 2 на рис. 3).

Таким образом, проведенные исследования показывают, что ультразвуковая обработка ($f = 111.5\text{ KHz}$ в течение 124 min при напряжении на ПЭ $U_p = 8\text{ V}$, токе $I_p = 0.28\text{ A}$ и температуре 42°C) приводит к изменению структуры энергетического спектра электронных состояний ловушек, роль которых играют дефектно-примесные состояния кристаллической решетки $n\text{-GaAs}$, что позволяет управлять фото- и термоэлектрическими свойствами данного материала.

Данную работу авторы посвящают памяти ушедшего из жизни старшего товарища и коллеги Габирова Фазиля Сейфулаевича.

Список литературы

- [1] Рывкин С.М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. М.: Физматлит, 1963. 494 с.
- [2] Андреев В.М., Грилихес В.А., Румянцев В.Д. Фотоэлектрическое преобразование концентрированного солнечного излучения. Л.: Наука, 1989. 310 с.
- [3] Габиров Ф.С., Зобов Е.М. // Неорганические материалы. 2013. Т. 49. № 8. С. 810–813.

- [4] *Вербицкая Е.М., Еремин В.К., Иванов А.М.* и др. // ФТП. 2004. Т. 38. В. 4. С. 490–497.
- [5] *Ахмедулин Р.А., Дворянкин В.Ф., Дикаев Ю.М., Кудряшов А.А.* // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. В. 1. С. 34–37.
- [6] *Мэзон У.* Пьезоэлектрические кристаллы и их применения в ультразвуковой акустике / Пер. с англ. Под ред. А.В. Шубникова и С.Н. Ржевкина. М.: ИЛ, 1952. 447 с.
- [7] *Донской А.В., Келлер О.К., Кратыш Г.С.* Ультразвуковые электротехнологические установки. 2-е изд. Л.: Энергоиздат, 1982. 208 с.
- [8] *Хоровиц П., Хилл У.* Искусство схемотехники: В 3 т. Т. 3 / Пер. с англ. 4-е изд. перераб. и доп. М.: Мир, 1993. 367 с.
- [9] Проспект изделий компании „Электронные технологии и метрологические системы“ (<http://www.zetlab.ru>).
- [10] *Marx J.* // Rev. Sci. Instr. 1951. V. 22. N 7. P. 503–509.
- [11] *Шарапов В.М., Мусиенко В.П., Шарапова Е.В.* Пьезоэлектрические датчики / Под ред. В.М. Шарапова. М.: Техносфера, 2006. 623 с.
- [12] *Литвинова М.Б.* // ФТП. 2004. Т. 38. В. 1. С. 44–48.
- [13] *Георгобиани А.Н., Тугияну И.М.* // ФТП. 1988. Т. 22. В. 1. С. 3–15.
- [14] *Баграев Н.Т.* // ЖЭТФ. 1991. Т. 100. В. 4(10). С. 1378–1391.
- [15] *Hoan Young Cho, Eun Kyu Kim, Suk-Ki Min* // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. N 14. P. 10376–10379.
- [16] *Manasreh M.O., Fiacher D.W., Mitchel W.C.* // Phys. St. Sol. B. 1989. V. 154. N 11. P. 11–41.
- [17] *Vicent G., Bois D., Chantre A.* // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. N 5. P. 3645–3649.
- [18] *Wagner J., Van Vechten J.A.* // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. P. 1330–1339.
- [19] *Stievenard D., Van Bardeleben H.J.* // Rev. Phys. Appl. 1988. V. 23. N 5. P. 803–807.
- [20] *Blanc J., Bube R.Y., Weisberg L.R.* // J. Phys. Chem. Solids. 1964. V. 25. P. 225.
- [21] *Meyer B.K., Spaeth J.-M.* // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1985. V. 18. N 4. P. L99–L103.
- [22] *Ikoma T., Mochizuki Ya.* // Japan. J. Appl. Phys. 1985. V. 24. N 12. P. L935–L937.