

BADANIA WIDM ABSORPCYJNYCH W PÓLIZOLACYJNYM GaAs

¹⁾ Barbara Surma, Maria Gładysz, Stanisława Strzelecka,
Małgorzata Możdżonek

Badania widm absorpcyjnych półizolacyjnego GaAs otrzymanego metodą HPLEC i LPLEC wykonano metodą FTIR, w zakresie widmowym 1900-500 cm^{-1} . W pracy prezentowane są nieobserwowane dotychczas nowe linie absorpcyjne X1-1325 cm^{-1} , X2-1280 cm^{-1} , X3-1244 cm^{-1} mające charakter LVM, których obecność należy wiązać z występowaniem defektów strukturalnych oraz X4-1317,5 cm^{-1} i X5-1201,8 cm^{-1} związane z przejściami elektronowymi. Badania wpływu podświetlenia o energii $> 0,7$ eV sugerują, że linie X4 i X5 mogą być związane z przejściem elektronu ze stanu B' defektu $V_{\text{As}}-\text{O}$.

WSTĘP

W związkach półprzewodnikowych takich jak GaAs defekty oraz kompleksy wytworzone przez macierzyste atomy sieci i defekty związane z odchyleniami od stechiometrii mają duży wpływ na zmianę parametrów elektrycznych. Elektryczne i fotoelektryczne pomiary wykazały, że rodzaj tworzonych defektów zależy od metody otrzymywania kryształu [1-3].

Otrzymywanie półizolacyjnego arsenku galu możliwe jest dzięki procesowi samokompensacji wywołanemu generacją defektów strukturalnych zwanych centrami EL2. Centra te tworzą się w GaAs otrzymywanym metodą Czochralskiego spod topnika (LEC) wzrastającego z cieczy bogatej w arsen [1].

Akceptowana jest powszechnie opinia, że tworzy je defekt antystrukturalny AsGa będący głębokim, leżącym w pobliżu środka przerwy wzbronionej poziomem donorowym o energii aktywacji $E_i = E_c - 0,76$ eV [4], chociaż dopuszcza się,

¹⁾ Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

że defekt ten posiada złożoną mikrostrukturę, w wyniku której tworzy się pewna rodzina poziomów leżących w pobliżu środka przerwy wzbronionej. Koncentracja tego defektu zależy od stopnia stechiometrii cieczy i zmienia się od $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ do $1,7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ gdy zawartość atomów arsenu w cieczy zmienia się od 0.48 do 0.51 ułamka atomowego [5]. Koncentracja ta porównywalna jest z koncentracją płytkich resztkowych akceptorów, które tworzą atomy węgla, w wyniku czego otrzymujemy materiał półizolacyjny ($\rho \approx 10^6 - 10^8 \Omega \text{ cm}$). Mechanizm kompensacji jest w zasadzie znany a problem, który wymaga rozwiązania to powtarzalność procesów technologicznych.

Aktualnie technologicznie możliwy jest do uzyskania metodą Czochralskiego wysoko (HPLEC) i niskociśnieniową (LPLEC) arsenek galu o koncentracji resztkowych domieszek węgla [C] i krzemu [Si] poniżej $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. W takim materiale możliwe jest poprzez stosowanie odpowiednich obróbek termicznych uzyskanie zarówno materiału półizolacyjnego jak i niskorezystywnego [3]. Kompensację taką wyjaśnić można jedynie tworzeniem się różnego typu defektów generowanych przez macierzyste atomy sieci [3]. W metodzie Czochralskiego trudno jest kontrolować stechiometrię cieczy, z którego wzrasta kryształ. Zarówno ten czynnik jak i obróbka termiczna jaką przechodzi kryształ w procesie wzrostu powodują niepowtarzalność procesów technologicznych wynikającą z generacji różnego typu defektów. Dlatego problem, który jest intensywnie badany to morfologia i własności defektów punktowych w GaAs oraz wpływ parametrów technologicznych i obróbek termicznych na proces ich powstawania.

Niska koncentracja ładunku w półizolacyjnym GaAs jak również rozwój techniki pomiarowej widm absorpcyjnych (spektrofotometrii Fouriera) stwarzają dogodne warunki do badania defektów punktowych techniką absorpcji w podczerwieni. Zaletą tej techniki jest fakt, że dostarcza ona informacji nie tylko o koncentracji danego defektu ale również o strukturze danego centrum [6,7].

Celem tej pracy było zastosowanie metody absorpcji w podczerwieni do badania defektów w półizolacyjnym GaAs otrzymywanym wysoko i niskociśnieniową metodą Czochralskiego.

OPIS EKSPERYMENTU

Badano próbki pochodzące z 16 kryształów GaAs otrzymanych metodą HPLEC i LPLEC. Kryształy ciągnięte były w kierunku $\langle 100 \rangle$ z tygli kwarco-

wych lub pBN (pyrolitycznego azotku boru). Podstawowe parametry elektryczne i krystalograficzne podane są w tabeli 1.

Tabela 1. Podstawowe parametry elektryczne badanych kryształów.

Nr kryształu	Metoda wzrostu LEC	Rezystywność kryształu $\rho[\Omega\text{cm}]$	Koncentracja węgla $N_c[\text{cm}^{-3}]\times 10^{15}$
1801	LP	0.45	1.85
1802	LP	13.00	0.75
1805	HP	11.00	1.32
1815 I	LP	2.8×10^7	0.38
1815 IW		1.1×10^8	0.48
1815 II		1.3×10^7	4.00
1815 III		-	-
1829 I	LP:C	9.6×10^7	0.68
1829 IH		8.6×10^7	0.65
1829 II		9.1×10^7	7.35
1829 III		8.3×10^7	7.96
1822 IH	LP:C	1.9×10^7	2.50
1822 III		1.2×10^6	2.10
1830 IH	LP	8.93×10^6	0.99
1830 III		2.92×10^3	0.48
1834 I	LP:C	7.4×10^7	8.10
1834 II		8.4×10^7	16.00
1129 I	LP	7.1×10^6	5.70
1129 IH		7.0×10^6	8.30
1803 I	LP	9.7×10^4	2.20
1803 II		6.7×10^1	1.20
1823 I	HP:C	4.0×10^7	9.00
MSR 13	HP:Ga	9.7×10^3	1.24

Wszystkie kryształy otrzymywane były w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych. Do pomiaru widm absorpcyjnych używano próbek o grubości $d=2-5$ mm. Pomiar absorpcyjny wykonywano przy użyciu spektrofotometru Fouriera IFS 113v firmy Bruker w zakresie widmowym $1900-500$ cm^{-1} , w temperaturze $300-15$ K ze zdolnością rozdzielczą $0,5$ cm^{-1} . Badane próbki pochodziły zarówno z kryształów obrabianych jak i nie obrabianych termicznie po procesie wzrostu. Wyrzewanie kryształów prowadzono w temperaturze 900 °C przez 3 h, a następnie szybko lub wolno studzono. Koncentrację węgla w badanych próbkach określono z intensywności linii 582 cm^{-1} w 45 K zgodnie z zależnością $[C]=\alpha\Gamma\times 11,8\times 10^{16}$ cm^{-3} [10]. W opisie wyników eksperymentalnych stosowano następujące oznaczenia:

HP – metoda wysokociśnieniowa.

LP – metoda niskociśnieniowa.

LC – niska koncentracja węgla $<10^{15}$ cm^{-3} .

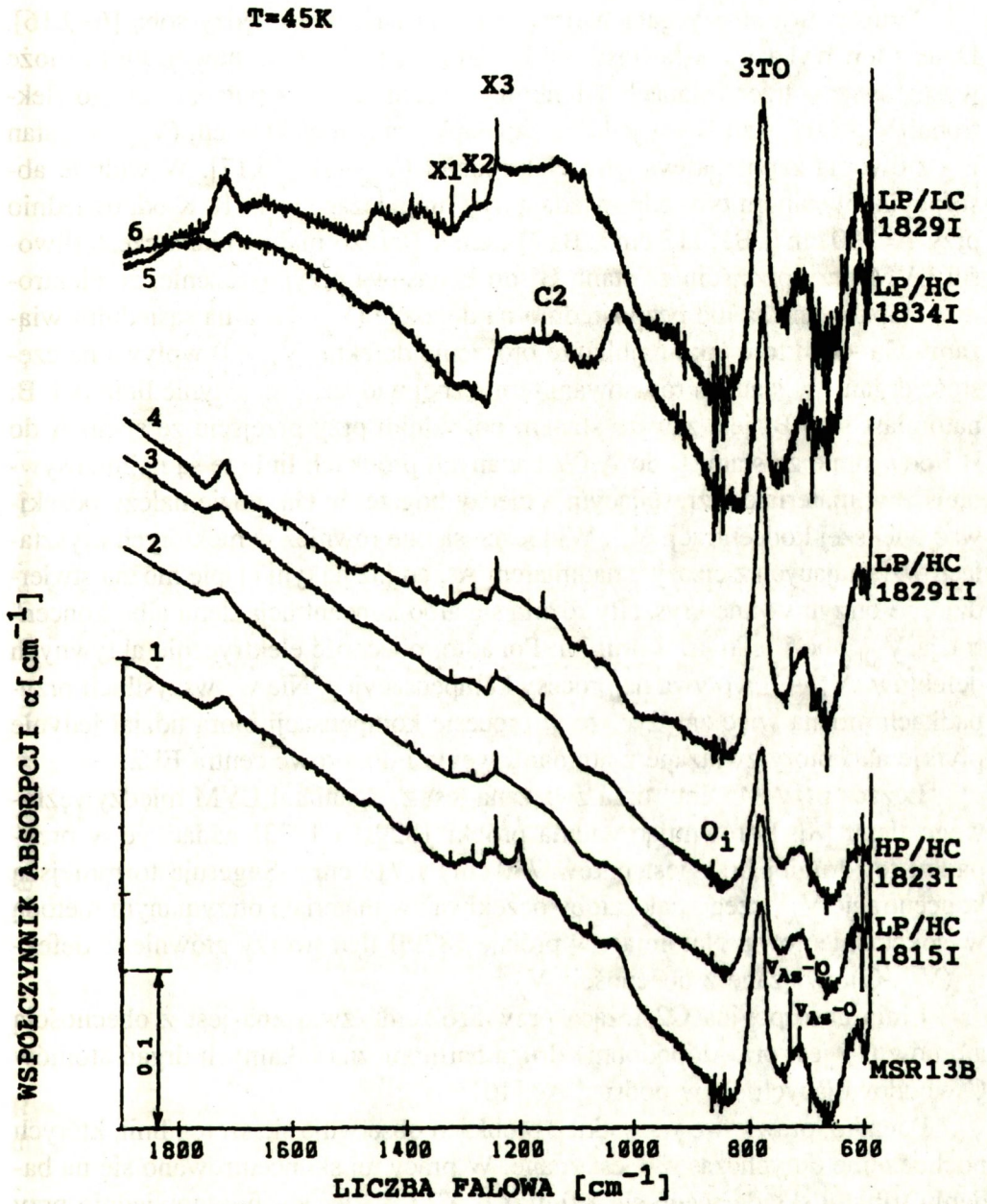
HC – wysoka koncentracja węgla $>8\times 10^{15}$ cm^{-3} .

Przeprowadzono również badanie wpływu podświetlenia światłem o energii fotonów $>0,7$ eV w dwojaki sposób: 1) poprzez standardową konfigurację – palnik Nersta + rozszczepiacz wiązki z KBr, 2) przez podświetlenie światłem lampy rtęciowej.

Schładzanie próbki w “ciemni” oznacza, że na próbkę nie padało promieniowanie o energii $>0,7$ eV. Uzyskano to stosując filtr Ge.

WYNIKI EKSPERYMENTALNE

Na Rys. 1 przedstawione jest widmo absorpcyjne w 45 K w zakresie $1900-500$ cm^{-1} dla kilku wybranych próbek. W widmie tym widocznych jest szereg linii absorpcyjnych, których obecność a także intensywność, jest różna w różnych próbkach. Szerokie pasmo absorpcyjne oznaczone jako 3TO i leżące przy 780 cm^{-1} jest trzecią harmoniczną drgań optycznych poprzecznych fononów sieciowych. Dwa piki leżące przy 730 cm^{-1} i 714 cm^{-1} pochodzą od lokalnych drgań (LVM) centrum znanego jako kompleks ($V_{\text{As}}-\text{O}$). Powstaje on w przypadku gdy atom tlenu wbudowuje się w pobliżu wakansu arsenowego V_{As} . Tlen zajmuje wówczas położenie w sieci, które jest przesunięte w kierunku $\langle 100 \rangle$ w stosunku do pozycji węglowej As. Defekt ten oznaczany jest jako (Ga-O-Ga) lub ($V_{\text{As}}-\text{O}$). W ten sposób tworzy się wiązanie atomu tlenu z dwoma najbliższymi atomami galu.



Rys. 1 Widmo absorpcyjne kilku wybranych próbek GaAs w zakresie widmowym 1900–500 cm⁻¹ w 45K;

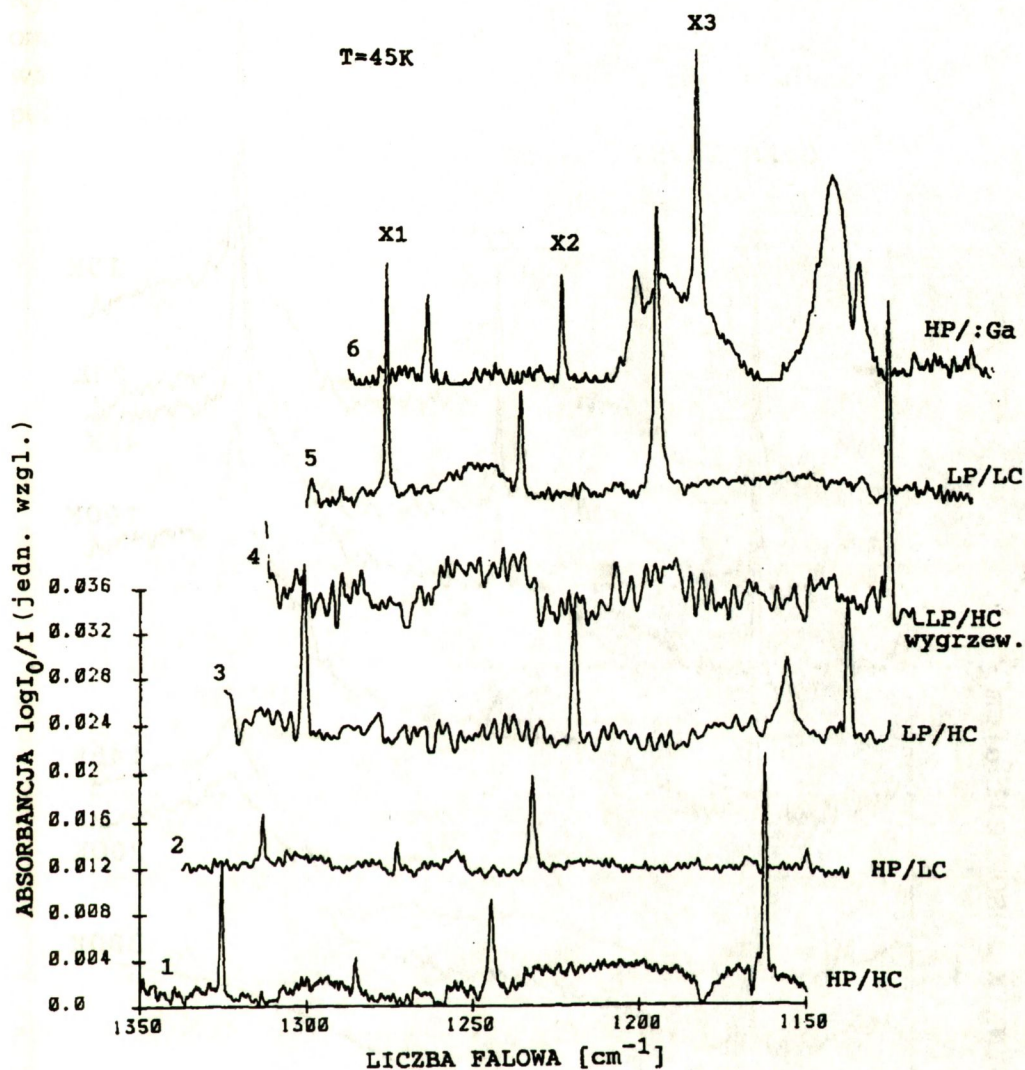
- | | | |
|------------------|-----------------|------------------|
| 1– MSR13B:Ga, | 2– 1815I LP/HC, | 3– 1823I HP/HC, |
| 4– 1829II LP/HC, | 5– 1834I LP/HC, | 6– 1829I LP/LC . |

Drugie dwa atomy galu tworzą wspólne wiązanie między sobą [6–9,16]. Defekt ten wykazuje własności podwójnej pułapki elektronowej, która może występować w trzech stanach ładunkowych: stan A – bez zapaupkowanego elektronu ($V_{As}-O$)⁰, stan B' – z jednym zapaupkowanym elektronem ($V_{As}-O$)¹, stan B – z dwoma zapaupkowanymi elektronami ($V_{As}-O$)² [16,17]. W widmie absorpcyjnym stanom tym odpowiadają trzy linie, leżące w T=10 K odpowiednio przy A=730 cm⁻¹, B'÷713 cm⁻¹, B÷714 cm⁻¹. Bardzo mała zmiana częstotliwości LVM przy przejściu ze stanu B' do B nasuwa przypuszczenie, że elektrony pułapkowane są nie bezpośrednio na defekcie ($V_{As}-O$) a na sąsiednim wiązaniu Ga–Ga, które jako najbliższe otoczenie defektu ($V_{As}-O$) wpływa na częstość drgań. W stanach równowagi termicznej widoczne są jedynie linie A i B, natomiast stan B' jest zawsze stanem pośrednim przy przejściu ze stanu A do B i odwrotnie ze stanu B do A. W badanych próbkach linie te są najintensywniejsze w materiale wzrastającym z cieczy bogatej w Ga, gdzie należy oczekiwać większej koncentracji V_{As} . Widoczne są one również w niektórych kryształach wzrastających z cieczy z nadmiarem As, co już na tym etapie można stwierdzić, że otrzymywane kryształy różnią się albo koncentracją tlenu albo koncentracją V_{As} albo i jednym, i drugim. Ponadto, obecność elektrycznie aktywnych defektów ($V_{As}-O$) wpływa na procesy kompensacyjne. Nie we wszystkich przypadkach można więc założyć, że w procesie kompensacji biorą udział jedynie płytkie akceptory związane z atomami węgla i donorowe centra EL2.

Leżąca przy 845 cm⁻¹ linia związana jest z drganiami LVM międzywęzłowego tlenu [8]. Porównując widma próbki 1829II i 1823I widać, że w przypadku tej drugiej brak jest pików 730 cm⁻¹ i 714 cm⁻¹. Sugeruje to mniejszą koncentrację V_{As} , czego należałoby oczekiwać w materiale otrzymanym metodą wysokociśnieniową. Natomiast w próbce 1829II tlen tworzy głównie w defekty ($V_{As}-O$) związane z obecnością V_{As} .

Linia absorpcyjna C2 leżąca przy 1162 cm⁻¹ związana jest z obecnością atomów C i jest prawdopodobnie drugą harmoniczną lokalnych drgań atomów C wbudowujących się w podsić As [10].

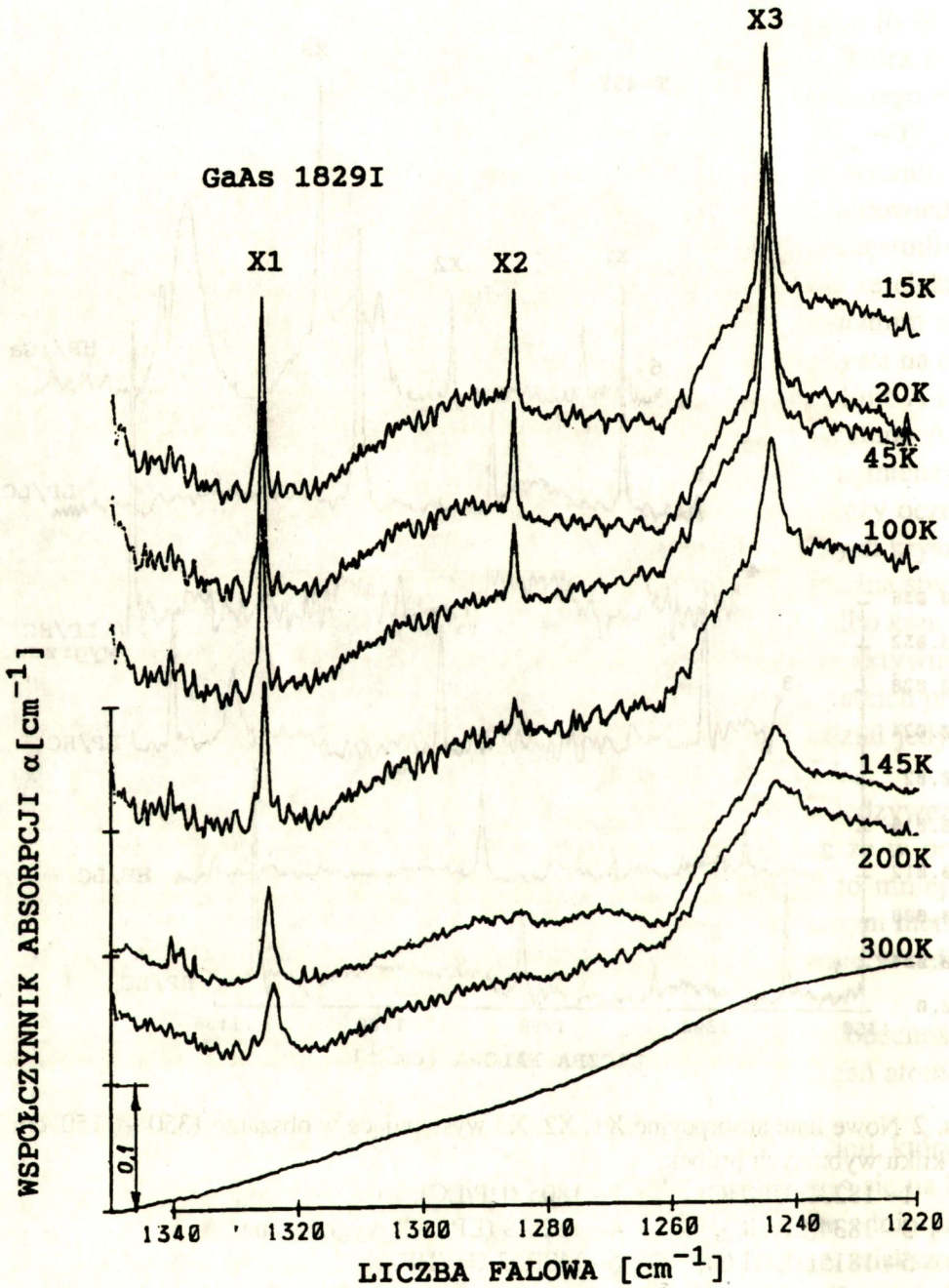
Ponadto, prawie we wszystkich próbkach obserwuje się szereg linii, których pochodzenie dotychczas nie jest znane. W pracy tej skoncentrowano się na badaniu tripletu składającego się z linii X1, X2 i X3 leżących odpowiednio przy $\nu_1=1325$ cm⁻¹, $\nu_2=1280$ cm⁻¹ i $\nu_3=1244$ cm⁻¹. Triplet ten występował w większości badanych kryształów (Rys. 2). Interesujący jest fakt, że odległość D pomiędzy liniami jest prawie jednakowa i wynosi odpowiednio 40 cm⁻¹ dla linii X1–X2 i 39 cm⁻¹ dla X2–X3.



Rys. 2 Nowe linie absorpcyjne X1, X2, X3 występujące w obszarze 1350 – 1150 cm^{-1} dla kilku wybranych próbek;

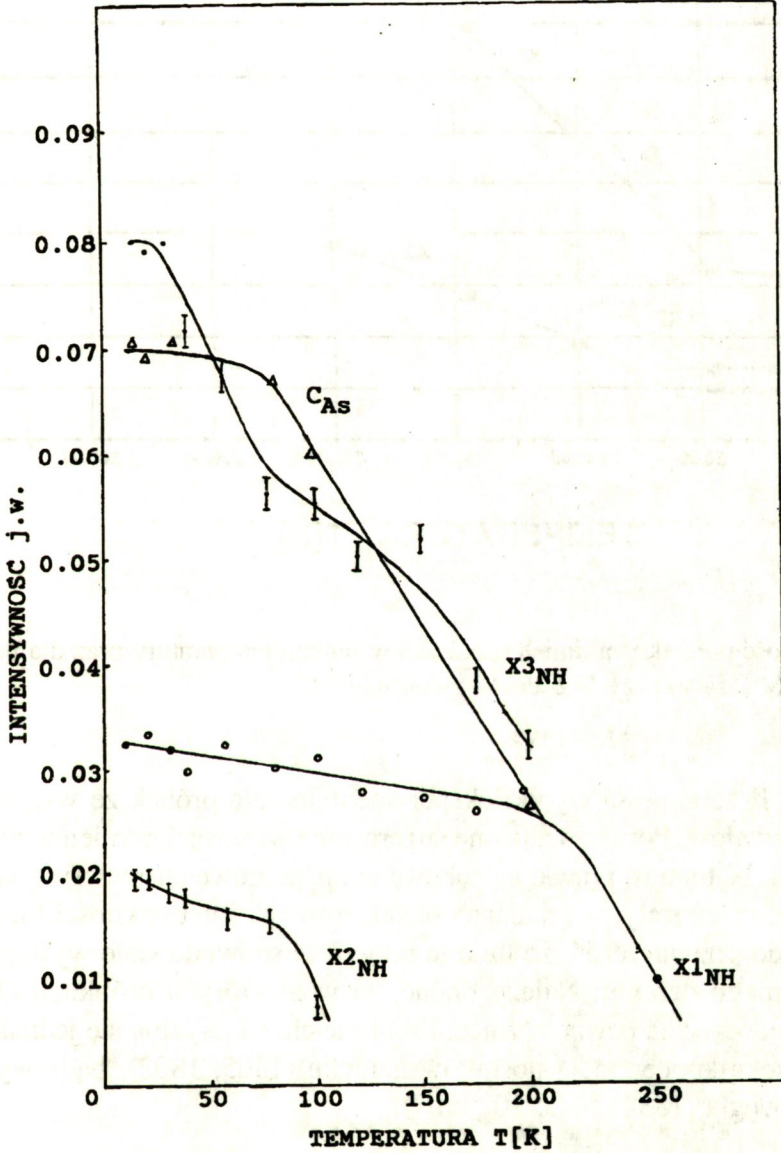
- | | |
|-------------------|-------------------------------|
| 1- 1823I (HP/HC), | 2- 1805 (HP/LC), |
| 3- 1834(LP/HC), | 4- 1828IS (LP/HC) wygrzewana, |
| 5- 1815I (LP/LC), | 6- MSR13:Ga (HP). |

Już wstępna analiza wyników eksperymentalnych (Rys. 2) wskazuje, że intensywność linii X1 nie koreluje z intensywnością linii X2 i X3, co sugeruje różne ich pochodzenie.

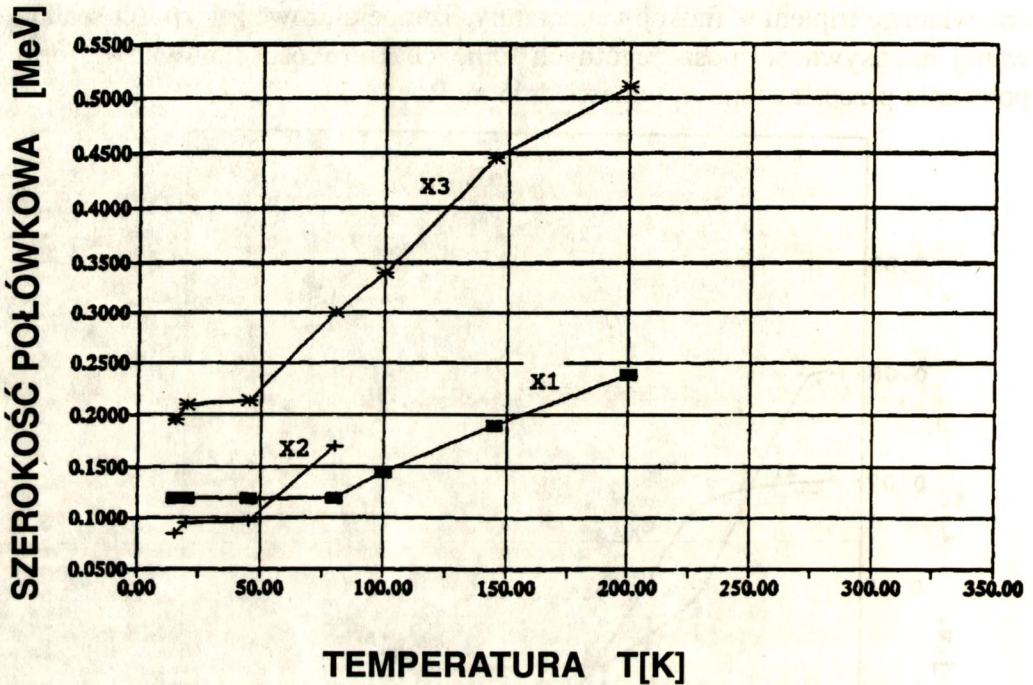


Rys. 3 Widmo absorpcyjne linii X1, X2, X3 w zakresie temp. 300–15 K dla próbki 1829I.

Rys.3 przedstawia zmiany zachodzące w widmie absorpcyjnym w obszarze omawianego tripletu w funkcji temperatury. Temperaturowe zależności scałkowanej intensywności poszczególnych linii, ich szerokości połówkowej oraz położenia przedstawione są odpowiednio na Rys. 4,5,6.

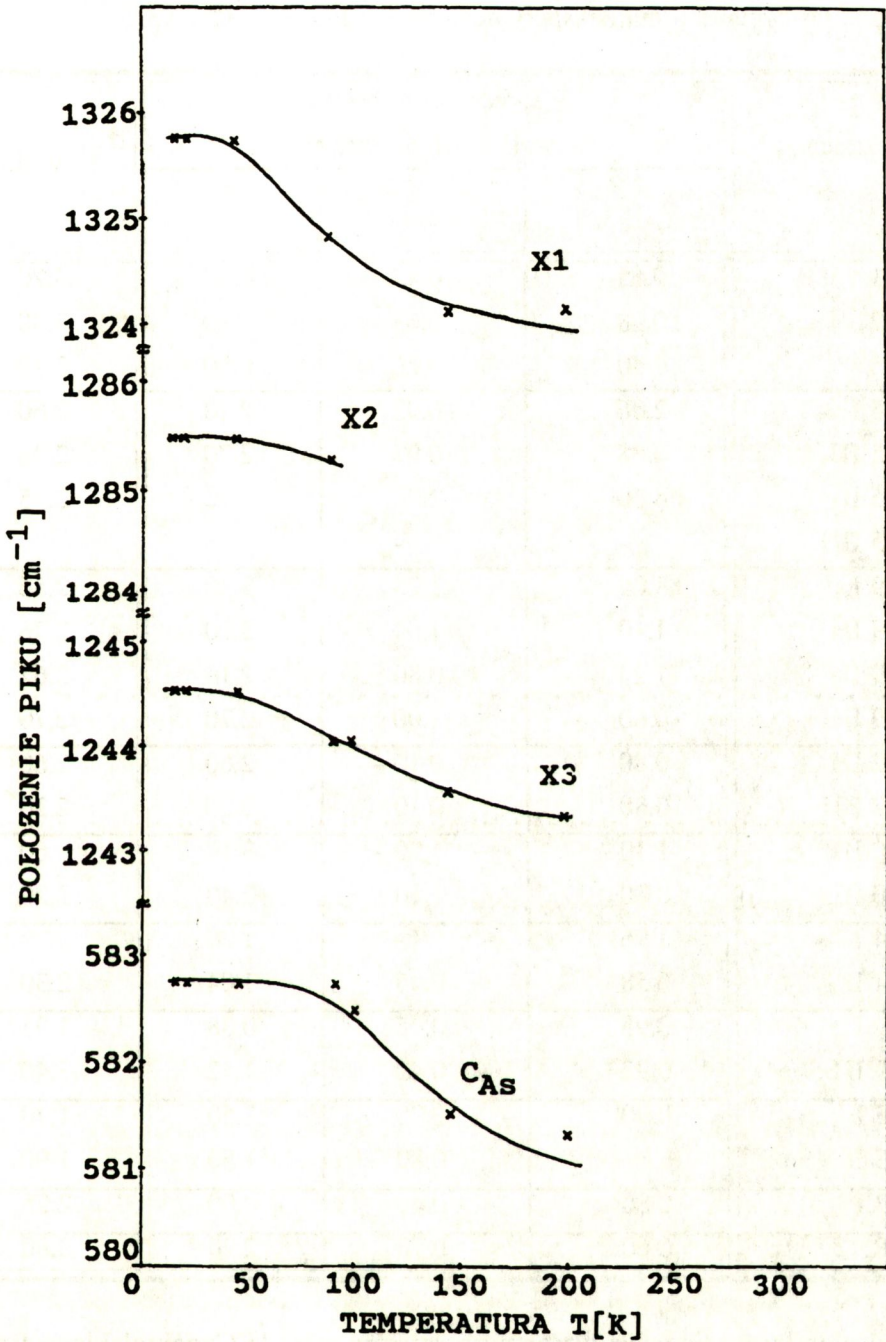


Rys. 4 Temperaturowa zależność scałkowanej intensywności I linii X1, X2, X3 oraz linii LVM leżącej przy 582 cm^{-1} i związanej z C_{As} .



Rys. 5 Szerokość połówkowa linii X1, X2, X3 w funkcji temperatury oraz dla porównania linii LVM leżącej przy 582 cm^{-1} i związanej z C_{As} .

W tabeli II zebrane są wyniki eksperymentalne dla próbek ze wszystkich badanych kryształów. Potwierdzają one sugerowane wcześniej odmienne pochodzenie linii X1. Natomiast prawie jednakowe temperaturowe charakterystyki linii X2 i X3 jak również stały, w granicach błędu, stosunek intensywności linii X3/X2 skłaniają do przypuszczeń, że linie te mogą być spowodowane występowaniem tego samego defektu. Należy dodać, że w niektórych próbkach (1834, 1805, 1802) widoczne są pewne różnice. Próbki te charakteryzują się jednak stosunkowo wysoką koncentracją nośników ładunku (1805, 1802), bądź wysoką koncentracją węgla (1834) ($>1,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$).



Rys. 6 Zmiana położenia linii X1, X2, X3 oraz linii LVM 582 cm^{-1} (C_{As}).

Tabela 2. Otrzymane wyniki eksperymentalne dla linii X1, X2 i X3.

Nr kryształu	Współczynnik absorpcji w 45 K α [cm ⁻¹] $\times 10^{-2}$			$\frac{\alpha_{X3}}{\alpha_{X2}}$ w 45 K
	X1	X2	X3	
1801	0.65	0.47	1.50	3.20
1802	0.98	0.63	2.10	3.30
1805	0.40	0.26	0.80	3.10
1815 I	2.06	0.92	2.40	2.60
1815 IH	0.88	0.97	2.70	2.78
1815 II	4.60	2.90	7.10	2.45
1815 III	-	-	-	-
1829 I	3.04	1.25	3.20	2.56
1829 IH	1.10	1.34	3.70	2.76
1829 II	1.23	0.80	2.10	2.62
1829 III	0.60	1.00	2.70	2.70
1822 IH	0.80	0.10	2.60	2.60
1822 III	0.80	0.10	2.20	2.20
1830 IH	1.10	1.20	3.10	2.60
1830 III	0.80	1.10	2.40	2.20
1834 I	1.96	-	1.20	-
1834 II	0.58	0.45	1.04	2.30
1129 I	0.95	0.45	0.88	1.95
1129 IH	0.92	0.42	1.42	3.40
1803 I	0.90	0.90	1.50	1.70
1803 II	-	0.80	1.50	1.90
1823 I	0.80	0.40	0.90	2.25
MSR 13	0.60	0.78	2.20	2.80

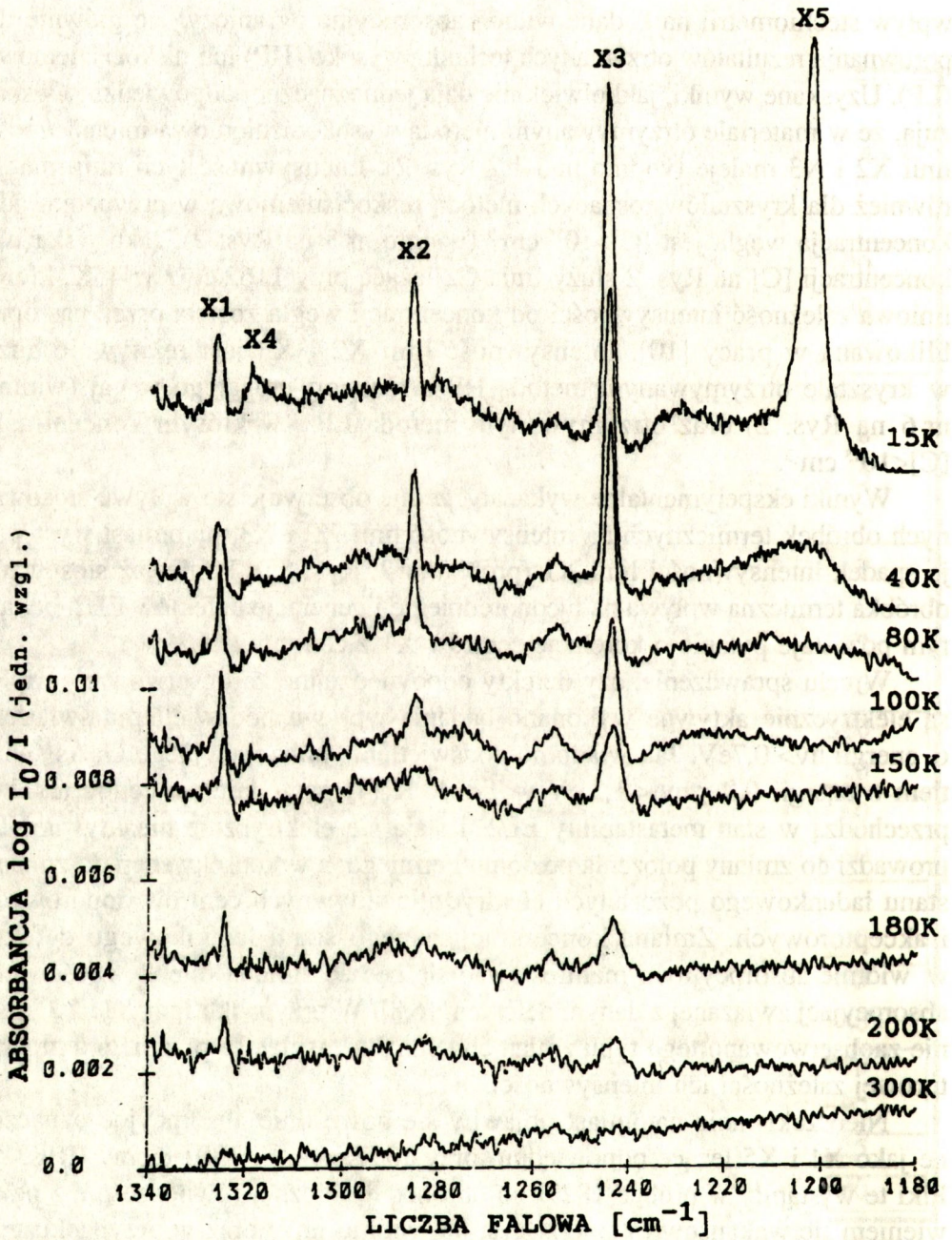
Jak wiadomo, podczas wzrostu kryształów metodą Czochralskiego trudno jest sterować parametrami kontrolującymi stechiometrię cieczy. Tak więc,

wpływ stechiometrii na badane widma absorpcyjne ograniczył się głównie do porównania rezultatów otrzymanych techniką wysoko (HP) lub niskociśnieniową (LP). Uzyskane wyniki, jakkolwiek nie dają jednoznacznej odpowiedzi to wskazują, że w materiale otrzymywanym metodą wysokociśnieniową intensywność linii X2 i X3 maleje (widmo nr 1 i 2 Rys. 2). Intensywność tych linii maleje również dla kryształów rosnących metodą niskociśnieniową w przypadku gdy koncentracja węgla jest $[C] > 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (widmo nr 3 na Rys. 2). Jako wskaźnik koncentracji $[C]$ na Rys. 2 służy linia C2 leżąca przy 1162 cm^{-1} w 45K, której liniowa zależność intensywności od koncentracji węgla została przez nas opublikowana w pracy [10]. Intensywność linii X2 i X3 jest relatywnie duża w kryształach otrzymywanym metodą HP z roztworu bogatego w gal (widmo nr 6 na Rys. 2) oraz otrzymywanym metodą LP, w którym koncentracja $[C] < 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

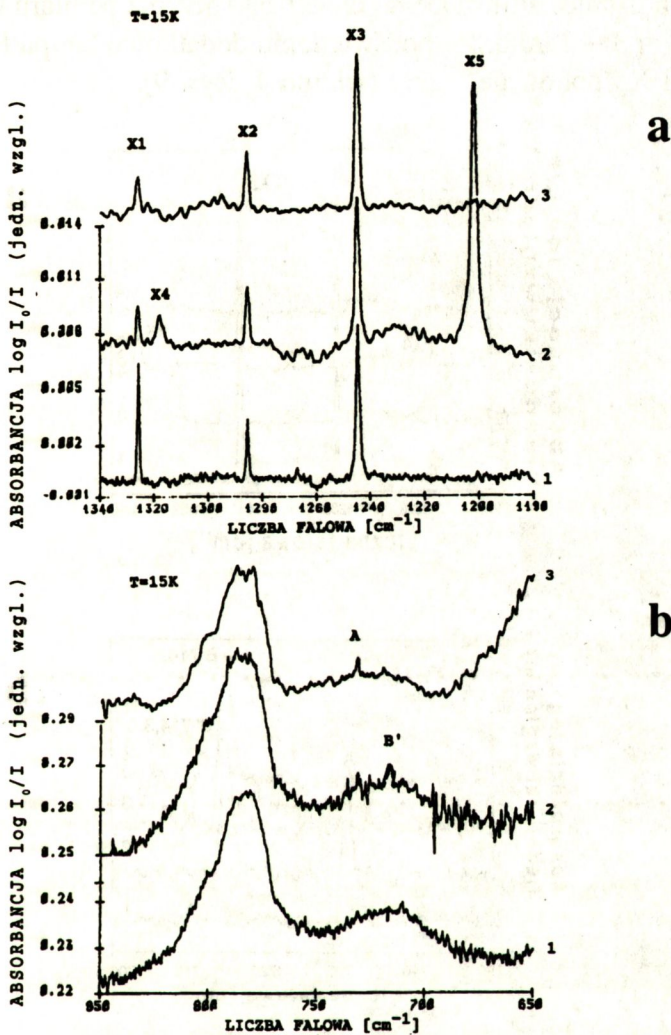
Wyniki eksperymentalne wykazały, że nie obserwuje się wpływu stosowanych obróbek termicznych na intensywność linii X2 i X3, natomiast występuje spadek intensywności linii X1 (próbka nr 2, Rys. 8a). Ponieważ stosowana obróbka termiczna wpływa na ujednorodnienie i generację defektów EL2, otwartym pozostaje pytanie o korelację centrów X1 z centrami EL2.

W celu sprawdzenia, czy defekty odpowiedzialne za obserwowany triplet są elektrycznie aktywne wykonano badania wpływu podświetlenia światłem o energii $h\nu > 0,7 \text{ eV}$. Jak wiadomo podświetlenie półizolacyjnego GaAs światłem o energii $0,9 < h\nu < 1,3 \text{ eV}$ w $T < 140 \text{ K}$ [4] powoduje, że centra (EL2[°]) przechodzą w stan metastabilny EL2* i stają się elektrycznie nieaktywne. To prowadzi do zmiany położenia poziomu Fermiego, a w konsekwencji do zmiany stanu ładunkowego pozostałych elektrycznie aktywnych centrów donorowych i akceptorowych. Zmiana koncentracji danego stanu ładunkowego defektu w widmie absorpcyjnym manifestować się będzie zmianą intensywności linii absorpcyjnej związanej z danym defektem [6,8]. W przypadku linii X1, X2 i X3 nie zaobserwowano tego typu zmian chociaż dyskusyjne są przebiegi temperaturowej zależności ich intensywności.

Nieoczekiwanie natomiast pojawiły się nowe linie absorpcyjne oznaczone jako X4 i X5 leżące odpowiednio przy $1317,5 \text{ cm}^{-1}$ i $1201,8 \text{ cm}^{-1}$ (Rys. 7). Piki te wystąpiły w próbce 1829I po obróbce termicznej równocześnie z pojawieniem się wakansów ($V_{\text{As}}-\text{O}$) (Rys. 8b, widmo nr 2) oraz w przypadku gdy próbka była oświetlana standardową wiązką promieniowania tzn. zawierającą niewielką intensywność promieniowania o energii $h\nu > 0,7 \text{ eV}$.



Rys. 7 Widmo absorpcyjne w obszarze $1350\text{--}1180\text{ cm}^{-1}$ w funkcji temperatury dla próbki 1829I po obróbce termicznej.

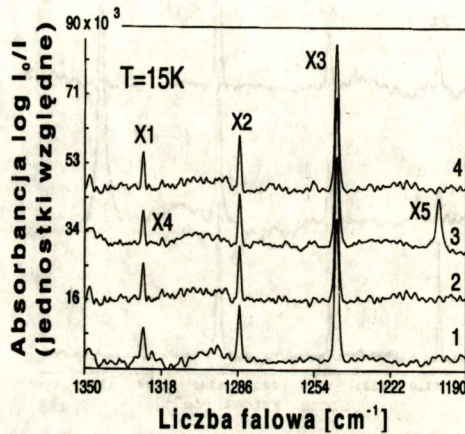


Rys. 8 Wpływ podświetlenia i obróbki termicznej na widmo a) w obszarze 1350 – 1180 cm⁻¹ b) w obszarze defektu V_{As}-O dla próbki 1829I.

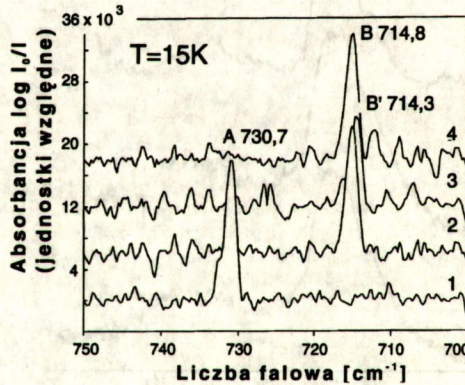
- 1/ niewygrzewana z podświetleniem (NH/L)
- 2/ wygrzewana z podświetleniem (H/L)
- 3/ wygrzewana bez podświetlenia (H/D)

Dla próbki chłodzonej z filtrem Ge ($h\nu < 0,7\text{eV}$) nie obserwuje się linii X4 i X5 (widmo nr 3, Rys. 8a). Gdy filtr Ge zostanie usunięty piki X4 i X5 pojawiają się dopiero z pewną stałą czasową (widmo nr 2 i 3, Rys. 9). W przypadku widma

nr 2 od chwili usunięcia filtru Ge do chwili zakończenia pomiaru upłynęło 6 min a dla widma nr 3 – 25min. Po podświetleniu dodatkowo lampą Hg przez okres 1 h piki X4 i X5 ponownie znikły (widmo 4, Rys. 9).



a



b

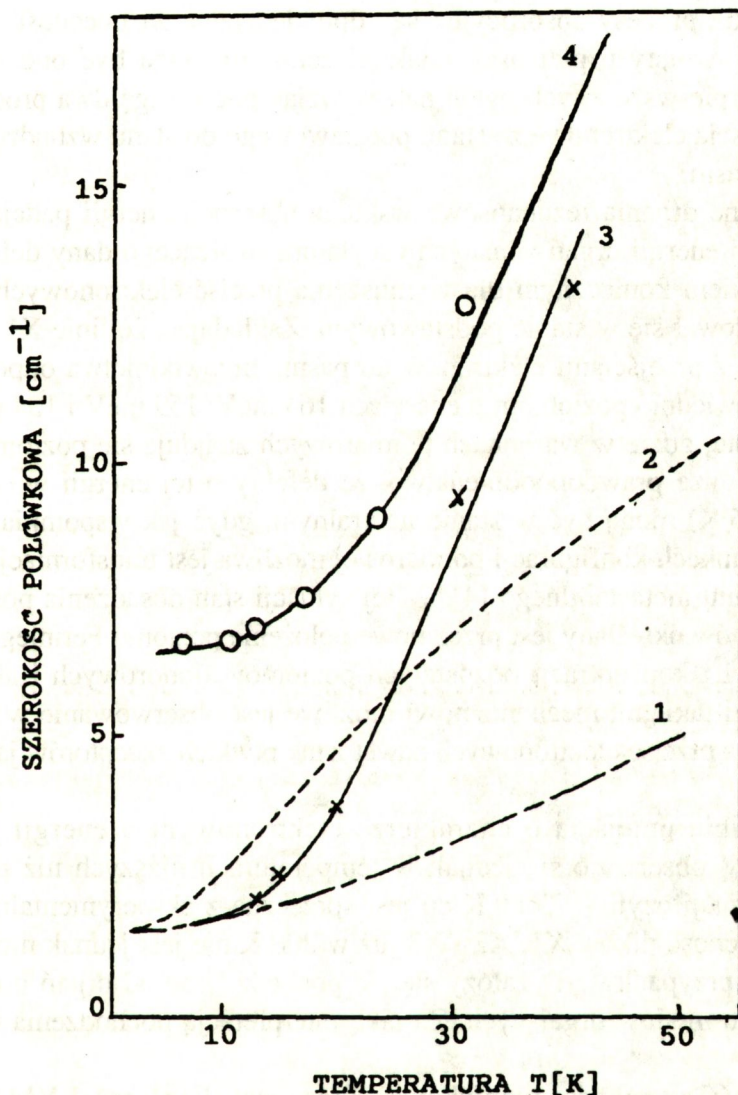
Rys. 9

a) Widmo absorpcyjne wygrzanej próbki 1829I w 15 K w zakresie 1350 – 1180 cm^{-1} w zależności od rodzaju podświetlenia:

- 1 - próbka chłodzona w ciemności (filtr Ge) $h\nu < 0,7 \text{ eV}$,
- 2 - próbka podświetlana przez 10 min światłem o energii $h\nu < 1,2 \text{ eV}$,
- 3 - próbka podświetlana przez 30 min światłem o energii $h\nu < 1,2 \text{ eV}$,
- 4 - próbka podświetlana przez 1 h światłem białym.

b) Wpływ podświetlenia na położenie linii LVM związanej z defektem ($V_{As}-O$) dla próbki 1829I w 15K. Oznaczenia widm takie same jak na Rys. 9a, pik A- 730 cm^{-1} , pik B'-713,3 cm^{-1} , pik B- 713,8 cm^{-1} .

Temperaturowa zależność intensywności linii X5 (Rys. 7) oraz szerokości półkowej (Rys. 10) sugerują, że obecność tej linii jest związana z przejściami elektronowymi a nie z lokalnymi drganiem sieci.



Rys. 10 Temperaturowa zależność szerokości półkowej piksu X5 (krzywa nr 3). Krzywa 1 i 2 teoretyczna zależność szerokości półkowej wyliczona ze wzoru (2) odpowiednio dla $E^*/k_B=50$, $E^*/k_B=20$ i $W_0=1,5 \text{ cm}^{-1}$. Uzyskane rezultaty porównywalne są z zależnością prezentowaną w pracy [15] (krzywa nr 4) dla innego typu defektów.

DYSKUSJA WYNIKÓW

Podstawowe pytania na jakie należy odpowiedzieć odnośnie linii X1, X2 i X3 to: jakie procesy absorpcyjne są odpowiedzialne za obecność tych linii tworzących swoisty triplet oraz z jakimi centrami mogą być one związane. Rozważając pierwsze z tych pytań należy wziąć pod uwagę dwa procesy:

– przejścia elektronowe ze stanu podstawowego do stanu wzbudzonego lub jednego z pasm,

– lokalne drgania rezonansowe wskutek absorpcji energii padającego fononu równej energii drgań własnych oscylatora tworzącego dany defekt.

Warunkiem koniecznym dla wymuszenia przejść elektronowych jest aby defekt znajdował się w stanie podstawowym. Zakładając, że linie X1, X2 i X3 są związane z przejściami elektronów do pasma przewodnictwa odpowiadałyby one odpowiednio poziomom o energiach 164 meV, 159 meV i 154 meV. Nie jest oczywiste, gdzie w warunkach pomiarowych znajduje się poziom Fermiego, ale jest duże prawdopodobieństwo, że defekty o tej energii w czasie pomiaru ($T=15$ K) mogą być w stanie neutralnym, gdyż jak wspomniano wcześniej w warunkach konfiguracji pomiarowej możliwa jest transformacja defektu EL2^o do stanu metastabilnego [4]. W tej sytuacji stan obsadzenia poszczególnych poziomów określany jest przez nowe położenie poziomu Fermiego zależne od obecności i koncentracji pozostałych poziomów donorowych i akceptorowych. Dzięki takiemu mechanizmowi możliwe jest obserwowanie w półprzewodniku GaAs przejść elektronowych nawet z tak płytkich akceptorów jak C i Zn [11].

Generalnie przejścia o charakterze elektronowym o energii jonizacji 160-150 meV obserwuje się jednak w temperaturach niższych niż termiczna energia jonizacji czyli w $T < 80$ K co jest sprzeczne z eksperymentalnymi wynikami. Obecność pików X1, X2 i X3 już w 200 K nie jest jednak niczym niezwykłym w przypadku gdy założy się, że pochodzą one od drgań o charakterze lokalnych modów drgających. Za taką interpretacją pochodzenia tych linii przemawia:

- wartość szerokości połówkowej, która jest dla drgań LVM w GaAs w 77 K rzędu $1-2 \text{ cm}^{-1}$,
 - temperaturowa zależność szerokości połówkowej linii (Rys. 5),
 - temperaturowa zależność położenia linii w funkcji temperatury (Rys. 6).
- Chociaż prezentowane temperaturowe zależności dla linii X1, X2 i X3

można wiązać z pochodzeniem typu LVM, to niewątpliwie dynamika oddziaływania z siecią defektu X1 jest inna niż w przypadku defektów X2 i X3, co sugeruje inne pochodzenie tych linii. Natomiast dla linii X2 i X3 większość wyników sugeruje wspólne ich pochodzenie. Zmiany stosunku intensywności linii X2 i X3 w niektórych próbkach można by wiązać z obecnością dwóch różnych stanów ładunkowych danego centrum, podobnie jak dla defektów ($V_{As}-O$). Obserwowanie zmian intensywności tych linii, winno wyjaśnić zmiany położenia poziomu Fermiego, czego nie potwierdzają jednak nasze wyniki uzyskane w wypadku podświetlenia.

Przy założeniu, że linie X1, X2 i X3 są pochodzenia LVM zaskakujące jest ich spektralne położenie. Zgodnie z teorią Thomas'a i Hopfielda [12], gdy atom o masie m_i zajmuje położenie węzłowe w sieci i zastępuje atom o masie m_s drgania lokalne (LVM) mogą pojawić się gdy $m_i < m_s$. Częstość tych drgań ω_L wyraża się wzorem

$$\omega_L = k \left(\frac{1}{m_i} + \frac{1}{M} \right) \quad (1)$$

gdzie: k – siła oscylatora,

M – masa atomów będących najbliższymi sąsiadami atomu wbudowującego się w sieć.

Drgania tego typu jak wynika z danych eksperymentalnych [12] występują w półprzewodnikach głównie przy liczbie falowej $< 700 \text{ cm}^{-1}$. Pojawienie się tego typu drgań przy wyższych częstotliwościach możliwe jest gdy w pozycję węzłową wbudowuje się atom o bardzo małej masie np. wodór [14] lub gdy siła oscylatora k będzie 2–3 razy większa niż normalnie, co jest mało prawdopodobne.

Występowanie drgań typu LVM przy wyższych częstotliwościach obserwowane jest jednak w przypadku gdy atom domieszki zajmuje pozycję międzywęzłową [13] lub drgania związane są z defektem o niższej symetrii np. C_{2V} [14]. Wydaje się, że linie X1, X2 i X3 mogą być związane właśnie z defektami mającymi charakter kompleksów a nie prostych defektów punktowych. Fakt występowania tych linii w półizolacyjnym materiale, gdzie koncentracja domieszek jest bardzo mała sugeruje, że są one związane raczej z defektami wytworzonymi przez macierzyste atomy sieci. Niższa intensywność linii X2 i X3 w kryształach otrzymanych metodą wysokociśnieniową (HP) oraz przy

koncentracji węgla (który wbudowuje się w podsięć arsenu) przekraczającej 10^{16} cm^{-3} , a wzrost w kryształach wzrastającym z cieczy bogatej w gal, wydaje się świadczyć o udziale V_{As} w tworzeniu kompleksu odpowiedzialnego za obecność tych linii.

Spadek intensywności linii X1 po procesie stosowanej obróbki termicznej świadczy, że defekt ten jest niestabilny termicznie. Ponieważ równocześnie w procesie tym generują się defekty EL2 dalszych badań wymaga sprawdzenie ewentualnej korelacji między tymi defektami. Równocześnie po procesie obróbki termicznej pojawiają się nowe linie X4 i X5. Fakt, że występują one w temperaturze $T < 40 \text{ K}$ (Rys. 7) sugeruje, że obecność tych linii związana jest z przejściami o charakterze elektronowym. Szerokość połówkowa wykazuje silną zależność temperaturową, co sugeruje silne oddziaływanie z siecią. Przeprowadzono próby porównania tej zależności z modelem krzywych konfiguracyjnych (CC), zgodnie z którym temperaturowa zależność wyrażona jest wzorem [15]

$$W = W_0 \left[\coth \left(\frac{E^*}{2 k_B T} \right) \right]^{1/2} \quad (2)$$

gdzie: W i W_0 – szerokość połówkowa odpowiednio w temperaturze T i 0 K ,
 E^* – energia modu drgającego dla stanu podstawowego.

Wyliczenia przeprowadzono dla $W_0 = 1.2 \text{ cm}^{-1}$ oraz dla $E^*/k_B = 20$ i 50 .

Zgodność krzywych teoretycznych z wynikami eksperymentalnymi nie jest zadawalająca. W przypadku defektu odpowiedzialnego za linie X5 oddziaływanie z siecią jest znacznie silniejsze niż wynikałoby to z modelu CC. Warto podkreślić fakt, że uzyskana przez nas zależność jest prawie identyczna z wynikami pracy [15] dla linii związanych z zupełnie innymi defektami (krzywa 4, Rys. 10). Defekty obserwowane w pracy [15] pojawiły się również po obróbce termicznej i charakteryzowały się obecnością w widmie trzech linii M1, M2 i M3 odległych od siebie odpowiednio o 9 meV i 5 meV . W naszym przypadku linia X4 odległa jest o $14,6 \text{ meV}$, co z dobrą zgodnością odpowiada odległości linii M1–M3. Zbliżone są również położenia linii M1 ($171,3 \text{ meV}$), X5 ($148,8 \text{ meV}$). Powyższe porównanie może nasuwać przypuszczenie o podobnej strukturze obu defektów i podobnym oddziaływaniu z siecią.

Ciekawie wygląda analiza wpływu podświetlenia na generację linii X5 i X4. Gdy próbka schładzana jest w ciemni a następnie w trakcie pomiaru pada światło o energii $< 0,7 \text{ eV}$ brak jest pików X5 i X4, a widoczna jest linia A defektu

($V_{As}-O$) (widmo nr1, Rys. 9a i 9b). Oznacza to, że defekt ($V_{As}-O$) jest w stanie ($V_{As}-O$)^o, czyli poziom Fermiego leży znacznie poniżej 0,6 eV od dna pasma przewodnictwa, co potwierdzają pomiary elektryczne (tabela 1). Gdy po usunięciu filtru Ge wykonujemy pomiar przez 6min (krótkie oświetlenie wiązką światła zawierającą $h\nu > 0,7\text{eV}$) pojawia się pik B ($714,8\text{ cm}^{-1}$). Następuje wówczas transformacja centrów EL2^o do stanu EL2⁺ a defekt ($V_{As}-O$) przechodzi ze stanu ($V_{As}-O$)^o → ($V_{As}-O$)². Jest to zgodne z własnościami centrum ($V_{As}-O$), które przy krótkoczasowym naświetlaniu energią $0,8 < h\nu < 1,5\text{ eV}$ przechodzi w półizolacyjnym GaAs w stan B [8,16]. Zwiększenie czasu naświetlania energią $h\nu > 0,7\text{ eV}$ prowadzi do ponownej transformacji centrów ($V_{As}-O$) ze stanu B → A. Dzieje się tak ponieważ promieniowanie o energii $0,7 < h\nu < 1,1\text{ eV}$ powoduje ponowną transformację centrów EL2 ze stanu EL2* do EL2^o a w konsekwencji zmianę położenia poziomu Fermiego. Transformacja centrów ($V_{As}-O$) do stanu A przechodzi jednak przez stan pośredni B' ($714,3\text{ cm}^{-1}$) i w widmie pojawia się pik X5. Następnie przy naświetlaniu próbki silną lampą rtęciową (zwiększa się w wiązce oświetlającej udział promieniowania o energii $0,9 < h\nu < 1,3\text{ eV}$) znów przeważa proces transformacji centrów EL2^o → EL2*. Ponownie pojawia się pik B ($714,8\text{ cm}^{-1}$) a znika linia X5 (widmo nr4, Rys. 9a i 9b). Z powyższej analizy wynika, że linia X5 może być wynikiem emisji optycznej elektronu ze stanu podstawowego centrum ($V_{As}-O$)¹ do stanu wzbudzonego. Energia przejść optycznych 149 meV jest nieco mniejsza energii termicznej jonizacji stanu B' wynoszącej 150 meV [8,16]. Przejścia optyczne ze stanu B' do stanu wzbudzonego nie były dotychczas publikowane. W celu bardziej jednoznacznej analizy obserwowanych zjawisk konieczne jest wykonanie badań z podświetleniem wiązką monochromatyczną (149 meV).

PODSUMOWANIE

Badania widm absorpcyjnych wykazały:

- że fourierowska spektroskopia absorpcyjna jest użyteczną metodą analizy procesów kompensacyjnych w GaAs,
- w badanych próbkach obserwowano szereg linii, których obecność nie była dotychczas publikowana,
- linie X1, X2 i X3 wydają się być związane z LVM przy czym linia X1 zdecydowanie związana jest z innym typem defektu niż linie X2 i X3. Położenie linii wskazuje, że defekty odpowiedzialne za te linie mają prawdopodobnie

nie symetrię niższą niż tetraedryczną Td czyli są kompleksami. Wpływ obróbki termicznej na intensywność linii X1 sugeruje że defekt ten tworzą macierzyste atomy sieci:

– większość wyników wydaje się sugerować, że linie X2 i X3 pochodzą od tego samego centrum, chociaż są i argumenty zaprzeczające temu stwierdzeniu;

– spadek intensywności linii X2 i X3 lub ich brak w kryształach otrzymanych metodą HP oraz w kryształach otrzymywanych metodą LP, ale przy koncentracji $[C] > 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, wydaje się sugerować, że w tworzeniu defektów odpowiedzialnych za te linie bierze udział V_{As} ;

– obserwowane po raz pierwszy linie absorpcyjne oznaczone jako X4 i X5 są raczej związane z przejściami elektronowymi przy czym oddziaływanie z siecią jest silniejsze niż wynika to z teorii modelu krzywych konfiguracyjnych;

– wstępnie, w oparciu o uzyskane rezultaty sugerujemy, że linia X5 związana jest z przejściem elektronu ze stanu podstawowego centrum ($V_{As}-O$) w stanie B' do stanu wzbudzonego tego centrum.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Holmes D.E., Chen R.T., Elliott K.R., Kirkpatrick C.G.: Stoichiometry-controlled compensation in liquid encapsulated Czochralski GaAs. Appl. Phys. Lett. 40, 1982, 46
- [2] Elliott K.R., Holmes D.E., Chen R.T., Kirkpatrick C.G.: Infrared absorption of the 78-meV acceptor in GaAs. Appl. Phys. Lett. 40, 1982, 898
- [3] Loo K D.C., Yu P.W., Theis W.M., Ford W., Mathur G., Sizelove J.R., Lee D.H., Li S.S.: Semiconducting/semi-insulating reversibility in bulk GaAs. Appl. Phys. Lett. 49, 1986, 1083
- [4] Fischer D.W.: Photon-induced recovery of photoquenched EL2 intracenter absorption in GaAs. Appl. Phys. Lett. 50, 1987, 1751
- [5] Sato T., Nakajima M., Fukuda T., Ishida K.: Stoichiometry dependence of electrical activation efficiency in Si implanted layers of undoped, semi-insulating GaAs. Appl. Phys. Lett. 49, 1986, 1599
- [6] Zhong X., Jiang D., Ge W., Ch. Song: Model study of the local vibration center related to EL2 levels in GaAs. Appl. Phys. Lett. 52, 1988, 628

- [7] Theis W.M., Bajaj K.K.:Direct evidence for the site of substitutional carbon impurity in GaAs. *Appl. Phys. Lett.* V41,1982,70
- [8] Schneider J., Dischler B., Seelewind H., Mooney P.M., Łagowski J., Matsui M., Beard D.R., Newman R.C.:Assessment of oxygen in gallium arsenide by infrared local vibrational mode spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* V54,1989,1442
- [9] Neild S.T., Skowroński M.:Signature of the gallium –oxygen– gallium defekt in GaAs by deep level transient spektroskopy measurements. *Appl. Phys. lett.* V58,1991,859
- [10] Surma B., Gładysz M., Możdzonek M., Gładki A.:Nowe linie absorpcyjne w półzłozacyjnym GaAs. ELTE'94
- [11] Wagner J., Seelewind H., Koidl P.:Optically induced far–infrared absorption from residual acceptors.*Appl. Phys. Lett.* V49, 1986,1080
- [12] Newman R.C., “Infrared studies of crystal defects”, edited by Taylor & Francis LTD,1973
- [13] Barker A.A. Jr, Berman R., Verleur H.W., Phys J.. *Chem. Solids* V34,1973,123
- [14] Clerjaud B., Gendron F., Krause M.:Electronic level of interstitial hydrogen in GaAs. *Phys. Rev. Lett.* V65,1990,1800
- [15] Suezawa M., Sumino K.:New optical absorption lines in heat–treated gallium arsenide. *J.Appl.Phys.* V73(2),1993,992
- [16] Alt H.Ch.:Negative–U properties of off–centre substitutional oxygen in gallium arsenide. *Semicond. Sci.Techn.* V6,1991,B121–B129
- [17] Skowroński M., Neild S.T., Kremer R.E.:Location of energy levels of oxygen–vacancy complex in GaAs. *Appl. Phys. Lett.* V57,1990,902