



Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych



Roman Kozłowski

Niestacjonarna spektroskopia fotoprądowa o dużej rozdzielczości jako nowa metoda badania centrów defektowych w półprzewodnikach wysokorezystywnych

Rozprawa doktorska

Promotor:
Doc. dr hab. inż. Paweł Kamiński

Warszawa 2001 r.

<http://rcin.org.pl>

Praca częściowo finansowana przez Komitet Badań Naukowych
(projekt badawczy nr 7 T08A 002 16 – PROMOTORSKI p.t.:
*Niestacjonarna spektroskopia fotoprądowa o dużej rozdzielczości jako nowa metoda
badania centrów defektowych w półprzewodnikach wysokorezystywnych*)

SPIS TREŚCI

1. Wstęp	4
2. Centra defektowe w półprzewodnikach wysokorezystywnych	8
2.1. Centra wzrostowe w półizolujących kryształach GaAs	8
2.2. Centra radiacyjne w Si	13
3. Metody badania centrów defektowych w półprzewodnikach wysoko- rezystywnych.....	18
3.1. Metoda elektronowego rezonansu spinowego	18
3.2. Metoda anihilacji pozytonów	21
3.3. Metoda termicznie stymulowanego prądu	25
3.4. Metoda niestacjonarnej spektroskopii fotoprądowej	28
4. Niestacjonarna spektroskopia fotoprądowa o dużej rozdzielczości.....	35
4.1. Opis układu pomiarowego	35
4.2. Opracowanie procedur wyznaczania parametrów centrów defektowych.....	39
4.2.1. Opracowanie procedury wyznaczania energii aktywacji i pozornego przekroju czynnego na wychwyty nośników ładunku	39
4.2.2. Opracowanie procedury wyznaczania koncentracji centrów defektowych ..	41
4.2.3. Ocena poprawności procedur wyznaczania parametrów centrów defektowych.....	46
4.2.4. Energetyczne rozkłady koncentracji centrów defektowych	49
5. Badanie centrów defektowych w półizolujących kryształach GaAs.....	52
5.1. Struktura defektowa litych monokryształów GaAs.....	52
5.1.1. Charakterystyka próbek.....	52
5.1.2. Identyfikacja centrów defektowych	56
5.1.3. Wpływ technologii otrzymywania monokryształów na właściwości i koncentrację centrów defektowych.....	64
5.1.4. Ujemna amplituda niestacjonarnego przebiegu fotoprądu.....	79
5.1.5. Wpływ centrów defektowych na ruchliwość nośników ładunku	81
5.2. Struktura defektowa warstw osadzanych metodą niskotemperaturowej epitaksji z wiązek molekularnych.....	85
6. Badanie centrów defektowych w krzemie napromieniowanym neutronami.....	92
6.1. Charakterystyka próbek	92
6.2. Identyfikacja centrów radiacyjnych.....	94
6.3. Wpływ właściwości monokryształów krzemu na radiacyjne zmiany struktury defektowej.....	102
6.4. Wpływ dawki neutronów na strukturę defektową monokryształów krzemu.....	110
7. Podsumowanie	116
Summary.....	121
Literatura	127

Załącznik 1

Porównanie wykresów Arrheniusa dla centrów defektowych wykrytych w GaAs metodą HRPITS i metodą DLTS

Załącznik 2

Rozkłady energetyczne koncentracji centrów defektowych w litych kryształach GaAs wyznaczone metodą HRPITS

Załącznik 3

Porównanie wykresów Arrheniusa dla centrów defektowych wykrytych w krzemie metodą HRPITS i metodą DLTS

1. Wstęp

Półprzewodniki wysokorezystywne pełnią bardzo ważną rolę w rozwoju nowoczesnych przyrządów elektronicznych. Monokrystaliczne płytki GaAs i InP o właściwościach półizolujących stosowane są jako podłoża dla superszybkich układów cyfrowych oraz monolitycznych układów mikrofalowych i układów optoelektronicznych. Podłoża te umożliwiają bowiem wzrost warstw czynnych układów scalonych o zbliżonych parametrach sieciowych i porównywalnych współczynnikach rozszerzalności termicznej. Wysokorezystywne warstwy epitaksjalne GaAs, osadzone metodą niskotemperaturowej epitaksji z wiązek molekularnych, stosowane są jako warstwy buforowe w mikrofalowych układach scalonych. Z kolei, wysokorezystywny krzem stosowany jest do wytwarzania detektorów promieniowania jądrowego.

Parametry elektryczne półizolujących materiałów podłożowych typu $A^{III}B^V$ silnie zależą od koncentracji rodzimych defektów punktowych takich jak luk, atomów międzywęzłowych, defektów antystrukturalnych i ich kompleksów oraz od koncentracji atomów zanieczyszczeń (Cu, Fe, S, Si, C), a także od koncentracji ich kompleksów z defektami rodzimymi. Na koncentrację tych defektów silnie wpływają warunki monokryształizacji materiałów oraz warunki obróbki termicznej monokryształów. Z kolei, struktura defektowa wysokorezystywnych warstw epitaksjalnych GaAs otrzymywanych metodą epitaksji z wiązek molekularnych (warstwy LT GaAs) zależy przede wszystkim od temperatury wzrostu oraz od stosunku ciśnień cząstkowych As_4 do Ga w wiązce molekularnej. Krzem stosowany do wytwarzania detektorów promieniowania jądrowego poddawany jest oddziaływaniu cząstek elementarnych o dużej energii, w wyniku którego generowane są defekty radiacyjne. Koncentracja centrów radiacyjnych zależy głównie od rodzaju i energii cząstek, ich dawki oraz od koncentracji atomów domieszki oraz od koncentracji atomów tlenu i węgla w materiale wyjściowym. Tak więc, struktura defektowa półprzewodników wysokorezystywnych jest bardzo złożona, zależy od wielu czynników i nie została dotychczas w pełni poznana. Badania centrów defektowych w tych materiałach mają zatem duże znaczenie poznawcze i praktyczne. Badania te prowadzone są obecnie za pomocą wielu zaawansowanych technik pomiarowych. Oprócz niestacjonarnej spektroskopii fotoprądowej (PITS), metody termicznie stymulowanego prądu, oraz metody polegającej na pomiarze temperaturowej zależności współczynnika Halla, do badania centrów defektowych w półprzewodnikach wysokorezystywnych stosowana jest spektroskopia absorpcyjna w podczerwieni, metoda fotoluminescencji, metoda

elektronowego rezonansu spinowego oraz metoda anihilacji pozytonów. Każda z tych metod ma swoje ograniczenia, spowodowane wykorzystywanym zjawiskiem fizycznym i zastosowaną aparaturą, w wyniku których otrzymywany jest częściowy obraz struktury defektowej. W przypadku metody PITS ograniczenia te dotyczą rozdzielczości metody, identyfikacji centrów defektowych oraz wyznaczania ich koncentracji.

W rozprawie założono realizację dwóch celów. Pierwszym celem było opracowanie procedury umożliwiającej wyznaczanie energii aktywacji i pozornego przekroju czynnego pułapek poprzez analizę temperaturowych zmian zarejestrowanych cyfrowo niestacjonarnych przebiegów fotoprądu, opracowanie procedury identyfikacji pułapek oraz opracowanie procedury wyznaczania ich koncentracji. W wyniku realizacji tych zadań powstała cyfrowa niestacjonarna spektroskopia fotoprądowa o dużej rozdzielczości (HRPITS). Drugim celem rozprawy było określenie za pomocą metody HRPITS wpływu warunków technologicznych na strukturę defektową półizolujących monokryształów GaAs i warstw LT GaAs, a także określenie wpływu dawki neutronów oraz właściwości wyjściowych monokryształów krzemu na parametry centrów radiacyjnych i mechanizmy ich generacji.

Szczegółowe uzasadnienie przyjętych w rozprawie celów badawczych przedstawiono w rozdziałach 2 i 3. W rozdziale 2.1 scharakteryzowano na podstawie danych literaturowych obecny stan wiedzy dotyczącej centrów wzrostowych w półizolujących kryształach GaAs (SI GaAs). Pokazano, że większość pułapek w półizolujących kryształach GaAs nie została dotychczas zidentyfikowana. Fakt ten spowodowany jest w znacznym stopniu brakiem metody umożliwiającej wyznaczanie w tych kryształach koncentracji pułapek w zakresie poniżej $1,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Ponadto, stwierdzono brak szczegółowych danych wiążących koncentrację wzrostowych defektów punktowych w półizolujących kryształach GaAs z technologią ich wytwarzania. Rozdział 2.2 zawiera opis struktury defektowej krzemu powstającej wskutek napromieniowania cząstkami elementarnymi. Pokazano, że centra radiacyjne generowane wskutek napromieniowania szybkimi neutronami badane były dotychczas głównie w materiale poddanym obróbce termicznej po napromieniowaniu. Fakt ten wskazuje, że nie jest poznana struktura defektowa wysokorezystywnego krzemu bezpośrednio po napromieniowaniu neutronami. W szczególności brak jest zależności określających wpływ dawki neutronów na koncentrację centrów radiacyjnych w krzemie o różnej zawartości tlenu i węgla. Rozdział 3 poświęcono metodom badania centrów defektowych w półprzewodnikach wysokorezystywnych, a w szczególności

metodzie niestacjonarnej spektroskopii fotoprądowej (PITS) i wynikiem badań centrów defektowych uzyskanych dotychczas tą metodą. Stwierdzono, że istniejącym dotychczas ograniczeniem metody PITS jest brak możliwości wyznaczania koncentracji pułapek. Ponadto, ilość wykrywanych pułapek można zwiększyć poprzez rozszerzenie zakresu okien szybkości emisji, w których analizowane są temperaturowe zmiany zaników fotoprądu. Stwierdzono również, że do identyfikacji pułapek można wykorzystać wyniki badań centrów defektowych uzyskane innymi metodami, a w szczególności wyniki badań defektów punktowych w półizolującym GaAs otrzymane metodą anihilacji pozytonów oraz wyniki dotychczasowych badań centrów defektowych w niskorezystywnym GaAs i centrów radiacyjnych w niskorezystywnym krzemie, otrzymane metodą niestacjonarnej spektroskopii pojemnościowej (DLTS).

W rozdziale 4 przedstawiono opis układu pomiarowego służącego do badania centrów defektowych metodą niestacjonarnej spektroskopii fotoprądowej o dużej rozdzielczości oraz opracowane procedury wyznaczania energii aktywacji, pozornego przekroju czynnego na wychwyty nośników ładunku i koncentracji centrów defektowych.

Rozdział 5 zawiera wyniki systematycznych badań punktowych defektów wzrostowych w litych monokryształach SI GaAs i w warstwach LT GaAs. Do badania struktury defektowej SI GaAs wykorzystano próbki pochodzące z monokryształów otrzymanych metodą Czochralskiego z hermetyzacją cieczową (LEC) oraz próbki z monokryształu otrzymanego metodą pionowego przesuwu gradientu temperatury (VGF). Dzięki dużej rozdzielczości metody HRPITS wykryto ponad trzydzieści pułapek i przeprowadzono ich identyfikację. Wykresy Arrheniusa dla wykrytych pułapek w zestawieniu z wykresami Arrheniusa dla znanych pułapek w niskorezystywnym GaAs przedstawiono w Załączniku 1. Energetyczne rozkłady koncentracji centrów defektowych w litych monokryształach SI GaAs przedstawiono w Załączniku 2. Na podstawie tych rozkładów porównano strukturę defektową niedomieszekowanych kryształów otrzymanych metodą LEC i VGF oraz określono wpływ warunków obróbki termicznej na strukturę defektową kryształów SI GaAs otrzymanych metodą LEC. Określono również wpływ koncentracji centrów defektowych na ruchliwość nośników ładunku. W przypadku warstw LT GaAs wyznaczono wpływ temperatury ich osadzania na koncentrację punktowych defektów wzrostowych.

Rozdział 6 dotyczy badania centrów radiacyjnych w wysokorezystywnym krzemie napromieniowanym szybkimi neutronami. Centra radiacyjne badano bezpośrednio po

napromieniowaniu w próbkach pochodzących z monokryształów otrzymanych metodą Czochralskiego oraz metodą beztyglową o zawartości tlenu w zakresie od $2,0 \times 10^{15}$ do $8,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ i zawartości węgla w przedziale od $1,0 \times 10^{15}$ do $8,0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Dawka neutronów o energii 1 MeV zmieniała się w zakresie od $1,0 \times 10^{14}$ do $6,75 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Wykryto i zidentyfikowano ponad dwadzieścia centrów radiacyjnych. Wykresy Arrheniusa dla tych centrów w zestawieniu z wykresami Arrheniusa dla centrów radiacyjnych w niskorezystywnym krzemie, otrzymanych na podstawie pomiarów metodą DLTS, przedstawiono w Załączniku 3. Określono zależności koncentracji centrów radiacyjnych od dawki neutronów oraz od koncentracji atomów tlenu i węgla w materiale wyjściowym.

Rozdział 7 stanowi podsumowanie wyników badań centrów defektowych przeprowadzonych metodą niestacjonarnej spektroskopii fotoprądowej o dużej rozdzielczości w litych monokryształach SI GaAs, w warstwach LT GaAs oraz w wysokorezystywnym krzemie napromieniowanym neutronami. W rozdziale tym zamieszczono również wykaz publikacji w czasopismach o zasięgu międzynarodowym i wystąpień konferencyjnych, gdzie prezentowane były ważniejsze rezultaty rozprawy.

2. Centra defektowe w półprzewodnikach wysokorezystywnych

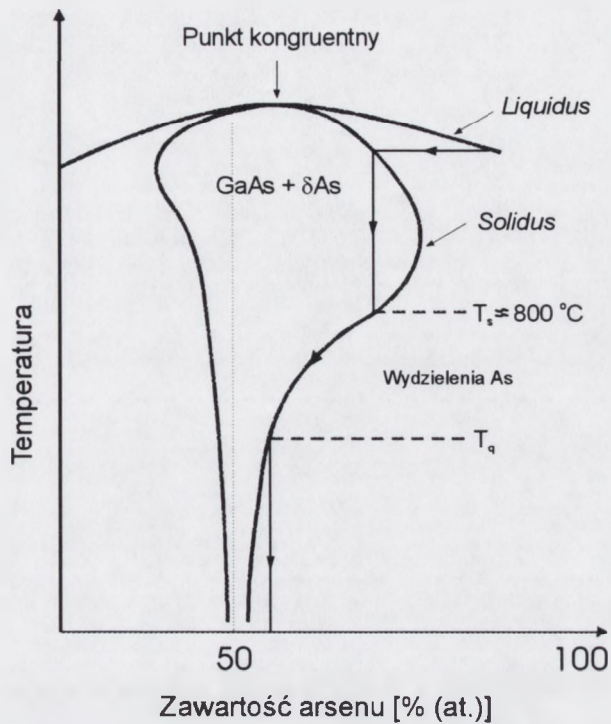
2.1. Centra wzrostowe w półizolujących kryształach GaAs

Struktura defektowa półizolujących kryształów GaAs, determinująca ich właściwości elektryczne, zależy jest głównie od warunków procesu krystalizacji. Obecnie można wyróżnić pięć metod otrzymywania litych monokryształów GaAs: metodę krystalizacji poziomej Bridgmana (Horizontal Bridgman - HB), metodę poziomego przemieszczania frontu krystalizacji (Horizontal Gradient Freeze - HGF), metodę pionowego przemieszczania frontu krystalizacji (Vertical Gradient Freeze - VGF), niskociśnieniową metodę Czochralskiego z zastosowaniem hermetyzacji cieczonej (Low Pressure Liquid Encapsulated Czochralski - LP-LEC) oraz wysokociśnieniową metodę Czochralskiego z zastosowaniem hermetyzacji cieczonej (High Pressure Liquid Encapsulated Czochralski - HP-LEC). Spośród tych metod do wytwarzania półizolujących kryształów GaAs stosowane są metody HP-LEC, LP-LEC i VGF [1].

Początkowo właściwości półizolujące kryształów GaAs uzyskiwano dzięki domieszkowaniu chromem. Koncentracja atomów chromu, które stanowią głębokie centra akceptorowe, wynosiła zazwyczaj około $2,0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ i była tak dobrana, aby możliwa była kompensacja płytkich centrów donorowych związanych z zanieczyszczeniami (Si, S). Obecnie standardowym sposobem otrzymywania właściwości półizolujących jest wzrost kryształów z cieczy zawierającej nadmiar arsenu w stosunku do składu stechiometrycznego (do 4% at.) [1,2]. Wpływ wielkości odchylenia od stechiometrii na strukturę defektową GaAs określa kształt obszaru homogeniczności na wykresie fazowym układu Ga-As pokazany na rys. 2.1. Widoczny na tym rysunku punkt kongruentny przesunięty jest w stronę nadmiaru arsenu.

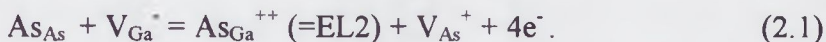
Dominującymi defektami punktowymi powstającymi w krzepnącym GaAs są międzywęzłowe atomy arsenu (As_i) [2,3]. W wyniku dalszego chłodzenia następuje przesylenie materiału defektami punktowymi i tworzą się pętle dyslokacyjne. Następnie, powstające naprężenia termiczne powodują rozprzestrzenianie się dyslokacji w kryształach poprzez proces poślizgu i wspinania. Wskutek ruchu dyslokacji generowane są dodatkowe międzywęzłowe atomy arsenu, które gromadzą się wokół dyslokacji i tworzą klastry blokujące dalszy ruch dyslokacji. W temperaturach nieco powyżej temperatury T_s (rys. 2.1) tworzy się sieć dyslokacji dekorowanych międzywęzłowymi atomami arsenu oraz w obszarach wokół dyslokacji generowane są antystrukturalne atomy arsenu (As_{Ga}) – centra EL2. W temperaturach niższych od temperatury T_s ,

powstają wydzielenia arsenu skupionego wokół linii dyslokacji. Tak więc, dyslokacje stanowią centra zarodkowania wydzieleni arsenu [2,4].



Rys. 2.1. Schematyczny wykres fazowy Ga-As ilustrujący zakres rozpuszczalności Ga i As w fazie stałej GaAs.

Zgodnie z modelem termochemicznym zaproponowanym przez Łagowskiego *at al.* [5] centra EL2, będące izolowanymi defektami antystrukturalnymi As_{Ga} generowane są w wyniku reakcji:



Stosując prawo działania mas do reakcji (2.1) otrzymamy wyrażenie określające koncentrację centrów EL2:

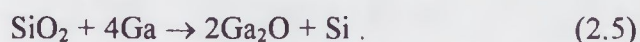
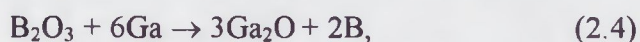
$$[As_{Ga}(=EL2)] = K \times [V_{Ga}] / ([V_{As}] \times n^4) \quad (2.2)$$

w którym K jest stałą równowagi reakcji zależną od temperatury, zaś n jest koncentracją elektronów. Należy dodać, że centra EL2 mogą powstawać również w wyniku bezpośredniej reakcji międzywęzłowych atomów arsenu (As_i) z lukami galowymi (V_{Ga}). Centra EL2 są głębokimi centrami donorowymi, występującymi w dwóch stanach ładunkowych $EL2^{0/+}$ i $EL2^{+}/^{++}$, którym odpowiadają poziomy energetyczne zlokalizowane odpowiednio przy $E_c - 0,75$ eV i $E_v + 0,52$ eV.

W celu uzyskania materiału o wysokiej rezystywności pomiędzy koncentracją płytkich donorów N_D , koncentracją płytkich akceptorów N_A i koncentracją głębokich donorów N_{DD} powinny być spełnione następujące zależności:

$$N_A > N_D \text{ i } N_{DD} > (N_A - N_D) \quad (2.3)$$

Płytkami donorami najczęściej występującymi w SI GaAs są atomy krzemu (Si_{Ga}) i siarki, których koncentracja może wynosić od 10^{14} do 10^{16} cm^{-3} [1]. Poziomy energetyczne związane z tymi zanieczyszczeniami położone są w odległości 0,002-0,006 eV od dna pasma przewodnictwa [6]. Źródłem atomów krzemu są elementy kwarcowe używane w procesie syntezy i monokryształizacji, zaś źródłem atomów siarki są śladowe ilości tego pierwiastka w arsenie oraz w odczynnikach chemicznych. Z kolei, płytkami akceptorami determinującymi stopień kompensacji materiału są atomy węgla wprowadzające poziomy energetyczne położone przy $E_v+0,026 \text{ eV}$ [7,8]. Koncentracja atomów węgla w typowych kryształach GaAs otrzymywanych metodą LEC wynosi około $2,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ [1,8]. Źródłem tych atomów są najczęściej elementy grafitowe urządzenia do monokryształizacji. Atomy te mogą być również celowo wprowadzane ze źródła gazowego w postaci CO_2 [9]. Rodzimyimi akceptorami są antystrukturalne atomy galu (Ga_{As}), które obserwowane są głównie w kryształach otrzymanych metodą LEC z nadmiarem galu. Występują one w dwóch stanach ładunkowych $\text{Ga}_{\text{As}}^{0\cdot}$ i $\text{Ga}_{\text{As}}^{-\cdot}$, którym odpowiadają poziomy energetyczne $E_v+0,077 \text{ eV}$ i $E_v+0,203 \text{ eV}$ [1,10]. W pobliżu tych poziomów energetycznych zlokalizowane są również poziomy $E_v+0,072 \text{ eV}$ i $E_v+0,188 \text{ eV}$ wprowadzane przez atomy boru w podsieci arsenu odpowiednio w stanie ładunkowym $\text{B}_{\text{As}}^{0\cdot}$ i $\text{B}_{\text{As}}^{-\cdot}$ [10]. Należy dodać, że poziom $E_v+0,188 \text{ eV}$ przypisywany jest również kompleksom $\text{B}_{\text{As}}+\text{Si}_{\text{Ga}}$ [10]. W szczególności, duża koncentracja atomów boru ($\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) może występować w kryształach otrzymywanych metodą LEC. Źródłem tych atomów jest B_2O_3 stosowany do hermetyzacji stopionego GaAs w procesie monokryształizacji [7,11]. Stwierdzono, że zarówno koncentracja atomów boru jak i atomów krzemu w kryształach GaAs zależy od wilgotności B_2O_3 mierzonej zawartością grup [OH]. Zaobserwowano, że zastosowanie B_2O_3 o dużej wilgotności ($> 1000 \text{ ppm [OH]}$) powoduje znaczne zmniejszenie koncentracji atomów boru i krzemu [7]. Atomy te wprowadzane są bowiem w wyniku redukcji B_2O_3 oraz materiału tyglowego SiO_2 zgodnie z reakcjami:



W przypadku dużej wilgotności B_2O_3 zamiast cząsteczek B_2O_3 i SiO_2 reakcji redukcji poddawane są cząsteczki wody, co przeciwdziała zanieczyszczeniu kryształu atomami boru i krzemu. Najbardziej skutecznym sposobem zmniejszenia zawartości krzemu w kryształach GaAs jest jednak zastosowanie tygli z pirolitycznego azotku boru (pBN).

Centrami kompensującymi w półizolujących kryształach GaAs są również luki galowe (V_{Ga}) i luki arsenowe (V_{As}). Jak wykazały badania przeprowadzone metodą

anihilacji pozytonów, koncentracja luk, w zależności od warunków wzrostu kryształu, może zawierać się w przedziale od $1,0 \times 10^{15}$ do $5,0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [12,13]. Luki galowe są wyłącznie centrami akceptorowymi i mogą występować w czterech stanach ładunkowych: $V_{\text{Ga}}^{+/0}$, $V_{\text{Ga}}^{0/-}$, V_{Ga}^{-2-} i $V_{\text{Ga}}^{2-/3-}$, którym odpowiadają poziomy energetyczne $E_v+0,13 \text{ eV}$, $E_v+0,25 \text{ eV}$, $E_v+0,39 \text{ eV}$ i $E_v+0,57 \text{ eV}$ [12,14]. Należy dodać, że dotychczas eksperymentalnie obserwowany był tylko poziom $E_v+0,57 \text{ eV}$ [15,16,17], zaś pozostałe zostały wyznaczone jedynie teoretycznie [14]. Obliczenia teoretyczne wykazały również [14,18], że luki arsenowe (V_{As}) mogą występować w czterech stanach ładunkowych: $V_{\text{As}}^{0/+}$, $V_{\text{As}}^{-/0}$, $V_{\text{As}}^{2-/}$ i $V_{\text{As}}^{3-/2-}$, z którymi związane są poziomy energetyczne położone odpowiednio w odległości 0,83 eV, 1,04 eV, 1,15 eV i 1,26 eV od wierzchołka pasma walencyjnego. Z drugiej strony, wyniki otrzymane dotychczas metodą anihilacji pozytonów wskazują na obecność dwóch poziomów energetycznych położonych przy $E_c-0,05 \text{ eV}$ i $E_c-0,14 \text{ eV}$ odpowiadających centrom $V_{\text{As}}^{-/0}$ i $V_{\text{As}}^{0/+}$ [12]. Wyznaczone eksperymentalnie koncentracje luk $V_{\text{As}}^{-/0}$ zawierają się w przedziale od $1,0 \times 10^{15}$ do $1,0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [13].

Ważną grupę defektów w kryształach SI GaAs stanowią kompleksy złożone z defektów rodzimych. Powstają one w wyniku oddziaływania pomiędzy defektami zachodzącego podczas chłodzenia kryształów lub podczas ich obróbki termicznej [19]. Najprostszymi kompleksami są luki podwójne $V_{\text{As}}-V_{\text{Ga}}$, z którymi związana są pułapki elektronowe $E_c-0,23 \text{ eV}$, $\sigma_a=3,0 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ obserwowane dotychczas metodą DLTS w niskorezystywnym GaAs [20]. Z kolei, centra EL6 ($E_c-0,35 \text{ eV}$, $\sigma_a=1,5 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$ [21,22], występujące wraz z centrami EL2 zarówno w kryształach niskorezystywnych jak i w kryształach półizolujących, identyfikowane są jako kompleksy $\text{As}_{\text{Ga}}-V_{\text{As}}$ [23,24]. Ponadto, w kryształach SI GaAs mogą powstawać kompleksy takie jak: $\text{As}_{\text{Ga}}-V_{\text{Ga}}$, $\text{As}_{\text{Ga}}-\text{As}_i$ i $\text{As}_{\text{Ga}}-V_{\text{Ga}}-V_{\text{As}}$ [19,20], których stany energetyczne nie zostały dotychczas jednoznacznie określone.

Defektami silnie wpływającymi na parametry elektryczne SI GaAs są atomy zanieczyszczeń takich jak żelazo, miedź i tlen, tworzące głębokie poziomy energetyczne w przerwie zabronionej. Dostają się one do kryształu w sposób niezamierzony w procesie wzrostu. Koncentracja tych atomów zależna jest od czystości Ga i As, czystości materiałów pomocniczych (np. B_2O_3 , SiO_2) i odczynników chemicznych oraz od metody monokrystalizacji. Koncentracja atomów Cu i Fe określana w SI GaAs metodą spektrometrii mas jonów wtórnych (SIMS) i metodą spektroskopii masowej ze źródłem jarzeniowym (GDMS) zazwyczaj zawiera się w przedziale od $5,0 \times 10^{14}$ do $5,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ [1,7,19]. Koncentracja atomów tlenu jest natomiast znacznie większa

i może wynosić około $1,0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [1,7,19]. Atomy żelaza są głębokimi akceptorami, z którymi związany jest poziom energetyczny położony w odległości (0,52-0,59) eV od wierzchołka pasma walencyjnego [1,25]. Należy dodać, że współczynnik segregacji żelaza w GaAs jest bardzo mały i wynosi około $2,0 \times 10^{-3}$ [6], co powoduje większą zawartość żelaza końcowej części kryształu. Równie małym współczynnikiem segregacji w GaAs ($\sim 2,0 \times 10^{-3}$) charakteryzuje się także miedź [6] i podobnie jak w przypadku żelaza zwiększona koncentracja atomów miedzi występuje na końcu kryształu. Obecność miedzi manifestuje się poprzez dwie pułapki akceptorowe $\text{Cu}_{\text{Ga}}^{0/}$ i $\text{Cu}_{\text{Ga}}^{+/-}$, położone odpowiednio przy $E_v+0,13 \text{ eV}$ i $E_v+0,44 \text{ eV}$ [26]. Atomy miedzi mogą też tworzyć kompleksy z lukami arsenowymi $\text{Cu}_{\text{Ga}}\text{-V}_{\text{As}}$, którym przypisany jest poziom energetyczny $E_v+0,51 \text{ eV}$ [27]. Koncentracja atomów tlenu w kryształach SI GaAs otrzymywanych metodą LEC zależna jest od zawartości cząsteczek wody w B_2O_3 oraz od cząstkowego ciśnienia tlenu w gazie stanowiącym atmosferę ochronną w komorze roboczej (azot, argon). Obecność atomów tlenu w kryształach powoduje powstawanie donorowych par $\text{O}_i\text{-V}_{\text{As}}$ (centra oc O_{As}), którym przypisane są dwie pułapki elektronowe położone przy $E_c-0,14 \text{ eV}$ i $E_c-0,58 \text{ eV}$ [28,29]. Z atomami tlenu związane są prawdopodobnie również pułapki HL9 ($E_v+0,69 \text{ eV}$) [19,25].

Wyniki dotychczasowych badań wskazują, że większość pułapek w półizolujących kryształach GaAs nie została dotychczas zidentyfikowana. Brak tej identyfikacji w znacznym stopniu spowodowany jest brakiem metody umożliwiającej wyznaczenie koncentracji pułapek w zakresie poniżej $1,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Należy jednak dodać, że w literaturze opisane są sporadyczne próby określenia koncentracji pułapek w SI GaAs. W pracy [12] określono metodą termicznie stymulowanego prądu (TSC) wartości koncentracji czterech pułapek: T_2 (0,63 eV), T_3 (0,50 eV), T_5 (0,35 eV) i T_6^* (0,15 eV) występujących w półizolujących kryształach GaAs otrzymanych metodami VGF, HP-LEC i LP-LEC. W zależności od metody krystalizacji wartości koncentracji pułapek T_2 , T_3 , T_5 i T_6^* wynosiły odpowiednio: $(1,0\text{-}2,5) \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, $(2,7\text{-}7,8) \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $(1,1\text{-}4,4) \times 10^{15}$ i poniżej $3,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Z kolei, w pracy [30] przedstawiono wartości koncentracji centrów EL6 wyznaczone metodą niestacjonarnej spektroskopii fotoprądowej (PITS). Pokazano, że koncentracja tych centrów może zmieniać się wzdłuż średnicy płytki w zakresie od $2,0 \times 10^{14}$ do $7,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Dotychczas nie otrzymano jednak zależności pomiędzy właściwościami elektrycznymi SI GaAs a koncentracją poszczególnych centrów defektowych w zakresie poniżej $1,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Brak jest również szczegółowych danych dotyczących wpływu metody

monokryształizacji oraz wpływu warunków obróbki termicznej na koncentrację występujących w Si GaAs centrów defektowych.

2.2. Centra radiacyjne w Si

Napromieniowanie krzemu cząstkami o dużej energii powoduje powstawanie nierównowagowych defektów punktowych, takich jak: luki i atomy międzywęzłowe (pary Frenkela), kompleksy złożone z luk oraz atomów domieszek i zanieczyszczeń, pary międzywęzłowych i podstawieniowych atomów zanieczyszczeń, a także powstawanie skupisk tych defektów, tworzących obszary o silnym nieuporządkowaniu sieci krystalicznej [31-35]. Czynnikiem niezbędnym do utworzenia większości kompleksów jest proces migracji składników par Frenkela na duże odległości w kryształ. Należy dodać, że koncentracja par Frenkela zależy od dawki i temperatury napromieniowania. Drugim czynnikiem wpływającym na powstawanie kompleksów jest koncentracja atomów domieszek i zanieczyszczeń biorących udział w reakcjach z lukami i międzywęzłowymi atomami krzemu. Międzywęzłowe atomy krzemu reagują również z atomami domieszek położonymi w węzłach sieci krystalicznej, powodując ich przechodzenie w pozycje międzywęzłowe. Jednocześnie, międzywęzłowe atomy domieszek mogą stanowić centra anihilacji luk.

Wpływ dawki na efektywność procesu powstawania kompleksów w Si jest zróżnicowany. W szczególności, w zakresie dużych dawek przyrosty koncentracji kompleksów spowodowane wzrostem dawki mogą być niewielkie. Zjawisko to może być wywołane zbyt małą koncentracją domieszki w stosunku do szybkości generacji par Frenkela, termiczną dysocjacją kompleksów lub wychwytem luk przez międzywęzłowe atomy domieszki [36].

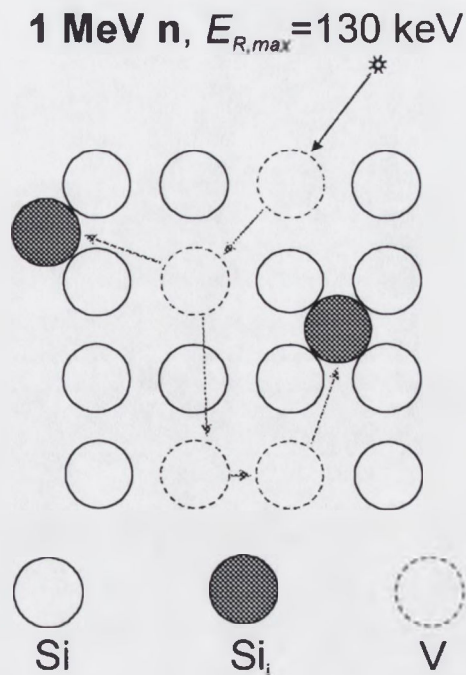
Najszerzej zbadana została dotychczas struktura defektowa krzemu napromieniowanego elektronami [37-41]. Dla dawek poniżej $1,0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ bombardowanie krzemu elektronami o energii w zakresie 1-3 MeV powoduje przede wszystkim powstawanie par Frenkela oraz kompleksów z udziałem luk i zanieczyszczeń. Jak wykazały badania przeprowadzone metodą elektronowego rezonansu spinowego (ESR) szybkość wprowadzania par Frenkela jest niewielka i wynosi około $0,03 \text{ cm}^{-1}$. Wartość ta wskazuje, że większość tych par rekombinuje bezpośrednio po napromieniowaniu. Jednocześnie, następuje szybkie spowalnianie elektronów wskutek przekazywania energii elektronom istniejącym w materiale. Tak więc, głębokość wnikania elektronów do krzemu wynosi około 1 mm. Stwierdzono, że szybkość wprowadzania luk podwójnych, wynosząca dla energii 1,5 MeV około 0,01

cm^{-1} , jest o rząd wielkości mniejsza od szybkości wprowadzania kompleksów złożonych z luki i atomu tlenu (centra A) oraz kompleksów złożonych z luki i atomu fosforu (centra E). Zmiany rezystywności krzemu po napromieniowaniu elektronami są na tyle małe, że możliwe jest badanie centrów radiacyjnych bezpośrednio po napromieniowaniu metodą DLTS. Wyniki badań tych centrów, zarówno w domieszkowanym fosforem krzemie typu n, jak i w domieszkowanym borem krzemie typu p, przedstawione są w pracach [31,42]. Otrzymane rezultaty wskazują, że w wyniku napromieniowania elektronami powstaje wiele defektów punktowych. Do najbardziej znanych należą centra A (VO , $E_c-0,18$ eV) i centra E (VP , $E_c-0,44$ eV), które zanikają po wygrzewaniu w temperaturze odpowiednio 350 °C i 150 °C. Stabilnymi defektami są również luki podwójne, występujące w trzech stanach ładunkowych V_2^{+0} ($E_v+0,21$ eV), V_2^{-0} ($E_c-0,39$ eV) i $\text{V}_2^{-/-}$ ($E_c-0,23$ eV) [42], które przestają być obserwowane po wygrzewaniu w temperaturze powyżej 300 °C. Należy dodać, że w materiale o koncentracji fosforu poniżej $1,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ koncentracja centrów A bezpośrednio po napromieniowaniu wynosi $1,2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ i jest o ponad rząd wielkości większa od koncentracji luk podwójnych i centrów E [42]. Pojedyncze luki, występujące w dwóch stanach ładunkowych V^{+0} ($E_v+0,05$ eV) i V^{++} ($E_v+0,13$ eV), są defektami niestabilnymi, zanikającymi w temperaturze $170-220$ K [31]. Z drugiej strony, donorowe kompleksy złożone z międzywęzłowego atomu węgla i międzywęzłowego atomu tlenu (C_iO_i , $E_v+0,36$ eV) są bardzo stabilne i ulegają rozpadowi w temperaturze 400 °C [42]. Oddzielną klasę defektów stanowią bistabilne kompleksy C_iC_s i C_iP_s [42,43]. Pary C_iC_s mogą występować w dwóch konfiguracjach atomowych A i B i być zarówno donorami, jak i akceptorami [42,44]. Tworzą one następujące centra defektowe: $\text{C}_i\text{C}_s(\text{A})^{0+}$ ($E_v+0,09$ eV), $\text{C}_i\text{C}_s(\text{B})^{0+}$ ($E_v+0,05$ eV), $\text{C}_i\text{C}_s(\text{A})^{0-}$ ($E_c-0,17$ eV) i $\text{C}_i\text{C}_s(\text{B})^{0-}$ ($E_c-0,11$ eV), które rozpadają się w temperaturze powyżej 225 °C. Należy podkreślić, że stwierdzono silną zależność koncentracji centrów $\text{C}_i\text{C}_s(\text{A})^{0+}$, mierzoną intensywnością sygnału ESR, od dawki elektronów w zakresie od $2,0 \times 10^{16}$ do $1,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ [43]. Zaobserwowano, że w zakresie dawek $(2-5) \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ koncentracja tych centrów trzykrotnie wzrasta, zaś całkowicie zanika dla dawki $1,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Jednocześnie, koncentracja luk podwójnych (V_2^{+0}) czterokrotnie wzrasta w zakresie dawek $(2-10) \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ i łagodnie maleje ze wzrostem dawki od $1,0 \times 10^{17}$ do $1,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ [43]. Kompleksy C_iP_s stanowią podgrupę multistabilnych defektów złożonych z międzywęzłowego atomu węgla i donorowego atomu z piątej grupy układu okresowego pierwiastków ($\text{C}_i\text{D}_s^{\text{V}}$) [45]. Podobnie jak pary C_iC_s kompleksy te występują w dwóch konfiguracjach atomowych A i B. Wysokość

bariery energetycznej pomiędzy tymi konfiguracjami może przyjmować jednak trzy wartości: 0,54 eV, 0,66 eV i 0,78 eV, które określają trzy rodzaje bistabilności oznaczane odpowiednio symbolami I, II i III [45]. W konfiguracji IA poziomy energetyczne związane z parami $C_iP_s^{-/0}$ i $C_iP_s^{+/0}$ zlokalizowane są odpowiednio przy $E_c-0,38$ eV i $E_v+0,48$ eV [45]. Z kolei, w konfiguracji IB pary $C_iP_s^{-/0}$ i $C_iP_s^{0/+}$ wprowadzają poziomy energetyczne położone odpowiednio przy $E_c-0,07$ eV i $E_c-0,39$ eV [45]. Poziomy energetyczne związane z tymi parami w konfiguracji IIA obserwowane są przy $E_c-0,26$ eV i $E_c-0,57$ eV [45]. Ponadto, emisja elektronów z par $C_iP_s^{0/+}$ w konfiguracji IIB i III zachodzi odpowiednio z poziomów $E_c-0,32$ eV i $E_c-0,23$ eV [45].

Struktura defektowa krzemu napromieniowanego szybkimi neutronami, w szczególności w aspekcie defektów punktowych, jest w znacznie mniejszym stopniu poznana niż w przypadku krzemu napromieniowanego elektronami. Fakt ten spowodowany jest znacznie większym zróżnicowaniem tej struktury wskutek wielokrotnie silniejszych uszkodzeń sieci krystalicznej. Oddziaływanie neutronu o energii 1 MeV z siecią krystaliczną krzemu zilustrowano schematycznie na rys. 2.2. Energia przekazywana w wyniku zderzenia neutronu z atomem krzemu może sięgać 130 keV i jest o trzy rzędy wielkości większa niż w przypadku elektronu. W rezultacie rozgałęzionej kaskady zderzeń atomów krzemu tworzy się blisko 1000 par Frenkela w obszarze około 0,1 μm [34]. Tak więc, wynikiem końcowym kaskadowego oddziaływania neutronów na sieć krystaliczną Si są oprócz izolowanych defektów punktowych również defekty trójwymiarowe w postaci lokalnych skupisk defektów punktowych (klastrów) i obszarów nieuporządkowanych [31,34,46].

Jednym ze skutków radiacyjnych uszkodzeń sieci spowodowanych napromieniowaniem szybkimi neutronami jest również silny wzrost rezystywności krzemu, który zależy od dawki neutronów, koncentracji domieszek i stopnia kompensacji w materiale wyjściowym, a także od zawartości międzywęzłowych atomów tlenu. Należy podkreślić, że mniejszy przyrost rezystywności obserwowany jest dla materiałów o dużej zawartości tlenu ($> 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) [47]. Przykładowo, rezystywność krzemu o koncentracji tlenu około $1,0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ wskutek napromieniowania dawką neutronów równą $2,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ może wzrosnąć z 20 Ωcm do około 10000 Ωcm .



Rys. 2.2. Ilustracja procesu powstawania luk (V) i atomów międzywęzłowych (Si_i) w wyniku kaskady zderzeń atomów krzemu wskutek napromieniowania neutronami o energii 1 MeV.

Wzrost rezystywności spowodowany jest głównie przemieszczaniem się atomów domieszki z pozycji węzłowych w nieaktywne elektrycznie pozycje międzywęzłowe oraz powstawaniem radiacyjnych centrów akceptorowych [47].

W materiale o rezystywności powyżej 100 Ωcm, stosowanym do wytwarzania detektorów cząstek elementarnych, centra defektowe generowane wskutek napromieniowania neutronami badane były przede wszystkim metodą termicznie stymulowanego prądu (TSC) i metodą DLTS [48-50]. Należy podkreślić fakt, że metodą TSC badano centra defektowe w materiale bezpośrednio po napromieniowaniu jak i w materiale poddanym izotermicznemu wygrzewaniu przez 10 dni w temperaturze 80 °C [48]. Metodą DLTS natomiast badano centra defektowe wyłącznie w materiale wygrzewanym [48]. W wyniku badań metodą TSC nie określono ilościowych zależności pomiędzy dawką neutronów a koncentracją centrów defektowych, jak również wpływu właściwości materiału wyjściowego na parametry centrów defektowych bezpośrednio po napromieniowaniu. Jak wskazują widma TSC przedstawione w pracy [48,51], bezpośrednio po napromieniowaniu materiału o początkowej rezystywności 3 kΩcm dawką neutronów równą $1,0 \times 10^{13}$ cm⁻² obserwowane są następujące centra defektowe: E(34K, $E_c-0,079$ eV, $\sigma_n=1,69 \times 10^{-14}$ cm²), C_iC_s(B)⁻⁰ ($E_c-0,110$ eV, $\sigma_n=3,0 \times 10^{-15}$ cm²), VO_i⁻⁰ ($E_c-0,176$ eV, $\sigma_n=1,44 \times 10^{-14}$ cm²).

cm^2), $\text{C}_i\text{C}_s(\text{A})^{-/0}$ ($E_c-0,171$ eV, $\sigma_n=1,44 \times 10^{-14}$ cm^2), $\text{V}_2^{+/0}$ ($E_v+0,200$ eV, $\sigma_p=8,0 \times 10^{-16}$ cm^2), $\text{V}_2^{-/-}$ ($E_c-0,224$ eV, $\sigma_n=7,0 \times 10^{-16}$ cm^2), H (116K, $E_v+0,285$ eV, $\sigma_p=4,1 \times 10^{-15}$ cm^2), $\text{C}_i\text{O}_i^{+/0}$ ($E_v+0,360$ eV, $\sigma_p=2,43 \times 10^{-15}$ cm^2) i $\text{V}_2^{-/0}$ ($E_c-0,424$ eV, $\sigma_n=2,1 \times 10^{-15}$ cm^2). Należy zauważyć, że centra E(34 K) i H(116 K) nie zostały zidentyfikowane. Stwierdzono również, że w wyniku izotermicznego wygrzewania do 10 dni w temperaturze 80 °C koncentracja centrów E(34K), $\text{C}_i\text{C}_s(\text{B})^{-/0}$, $\text{VO}_i^{-/0}$, $\text{C}_i\text{C}_s(\text{A})^{-/0}$ i $\text{V}_2^{-/-}$ nie zmienia się [51]. Jednocześnie, w niewielkim stopniu wzrasta koncentracja centrów $\text{V}_2^{+/0}$, $\text{C}_i\text{O}_i^{+/0}$ i $\text{V}_2^{-/0}$, natomiast silnie rośnie koncentracja centrów H(116K) [51]. Metodą DLTS badano radiacyjne centra defektowe powstałe bezpośrednio po napromieniowaniu krzemu o rezystywności 3 Ωcm dawką neutronów około $2,0 \times 10^{11}$ cm^2 [48]. Wykryto następujące centra defektowe: E (35K, $E_c-0,077$ eV, $\sigma_n=2,0 \times 10^{-13}$ cm^2), E (40K, $E_c-0,079$ eV, $\sigma_n=1,68 \times 10^{-14}$ cm^2), $\text{C}_i^{-/0}$ ($E_c-0,114$ eV, $\sigma_n=5,9 \times 10^{-16}$ cm^2), $\text{C}_i\text{C}_s(\text{B})^{-/0}$, $\text{C}_i\text{C}_s(\text{A})^{-/0}$, $\text{VO}_i^{-/0}$, $\text{V}_2^{-/-}$, $\text{C}_i^{+/0}$ ($E_v+0,284$ eV, $\sigma_p=4,28 \times 10^{-15}$ cm^2), $\text{C}_i\text{O}_i^{+/0}$ i $\text{V}_2^{-/0}$. Zaobserwowano, że koncentracja poszczególnych centrów defektowych w różny sposób zmienia się w funkcji czasu przechowywania próbek w temperaturze pokojowej. Najsilniej maleje koncentracja centrów $\text{C}_i^{-/0}$ i $\text{C}_i^{0/+}$, które całkowicie zanikają po 170 dniach. W tym czasie o około 25% maleje również koncentracja centrów $\text{V}_2^{-/0}$, zaś koncentracja centrów $\text{VO}_i^{-/0}$ nie ulega zmianie. Z drugiej strony, o rząd wielkości wzrasta koncentracja centrów $\text{C}_i\text{O}_i^{+/0}$, dwukrotnie wzrasta koncentracja centrów $\text{C}_i\text{C}_s(\text{A})^{-/0}$ oraz o 50% wzrasta koncentracja centrów $\text{V}_2^{-/-}$. Jednocześnie, koncentracja centrów E(35K) najpierw rośnie, osiągając maksimum po jednym dniu, a następnie maleje i całkowicie zanika po 30 dniach [47,48].

Centra radiacyjne w Si napromieniowanym szybkimi neutronami obserwowane są również metodą spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni. Stwierdzono, że linie absorpcyjne występujące przy 830 cm^{-1} , 887 cm^{-1} i 884 cm^{-1} związane są odpowiednio z następującymi kompleksami złożonymi z luk i atomów tlenu: VO (centra A), VO_2 i V_3O [53]. Centra VO_2 powstają w wyniku reakcji przyłączenia do centrów A międzywęzłowego atomu tlenu ($\text{VO} + \text{O}_i \rightarrow \text{VO}_2$), zaś centra V_3O mogą powstawać wskutek reakcji centrów A z lukami podwójnymi (V_2) [53]. Należy dodać, że klastry luk mogą oprócz luk podwójnych zawierać także między innymi luki potrójne (V_3), luki poczwórne (V_4) oraz aglomeraty złożone z pięciu luk (V_5) [33,53].

3. Metody badania centrów defektowych w półprzewodnikach wysokorezystywnych

Badanie głębokich centrów defektowych w materiałach wysokorezystywnych ($\rho > 10^5 \Omega\text{cm}$) jest znacznie trudniejsze niż w materiałach o niskiej rezystywności. W przypadku tych ostatnich szeroko stosowana jest bowiem niestacjonarna spektroskopia pojemnościowa (DLTS). Głębokie centra defektowe w tych materiałach wypełniane są swobodnymi nośnikami ładunku, poprzez impulsową zmianę napięcia polaryzacji złącza n⁺/p, p⁺/n lub diody Schottky'ego. W celu określenia ich parametrów analizuje się zmianę stałej czasowej relaksacyjnego przebiegu pojemności wywołanego termiczną emisją nośników ładunku wychwyconych przez centra defektowe. Zastosowanie metody DLTS do badania głębokich centrów defektowych w materiałach półizolujących nie jest możliwe, ponieważ w materiałach tych koncentracja głębokich centrów defektowych jest o kilka rzędów wielkości większa od koncentracji swobodnych nośników ładunku. Charakteryzacja struktury defektowej wysokorezystywnych materiałów półprzewodnikowych prowadzona jest więc z zastosowaniem wielu innych zaawansowanych technik pomiarowych. Badania te prowadzone są najczęściej metodą polegającą na pomiarze temperaturowej zależności współczynnika Halla, metodą niestacjonarnej spektroskopii fotoprądowej (PITS – Photoinduced Transient Spectroscopy), metodą termicznie stymulowanego prądu (TSC – Thermally Stimulated Current), metodą niskotemperaturowej absorpcji w podczerwieni (FTIR – Fourier Transform Infrared Absorption), metodą fotoluminescencji (PL – Photoluminescence), metodą elektronowego rezonansu spinowego (ESR – Electron Spin Resonance) i metodą anihilacji pozytonów (PA – Positron Annihilation)]. Poniżej opisano niektóre z tych metod, najczęściej stosowane do badania centrów defektowych w materiałach półprzewodnikowych o dużej rezystywności.

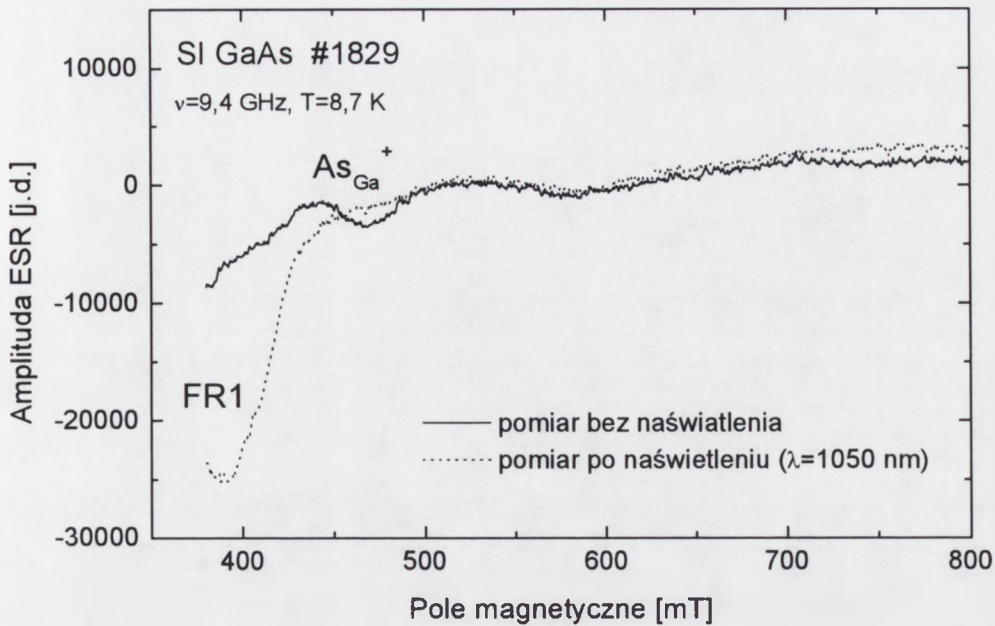
3.1. Metoda elektronowego rezonansu spinowego

Metoda elektronowego rezonansu spinowego (ESR) od wielu lat jest stosowana do charakteryzacji defektów punktowych w kryształach półprzewodnikowych [31,44,54]. W metodzie tej wykorzystuje się zjawisko rezonansowej absorpcji promieniowania mikrofalowego. Zachodzi ono w wyniku przejść elektronów paramagnetycznych, których wypadkowy spin elektronowy jest różny od zera, pomiędzy poziomami energetycznymi rozszczepionymi w zewnętrznym polu magnetycznym. Metodą ESR można więc obserwować jedynie te defekty punktowe, których wypadkowy spin

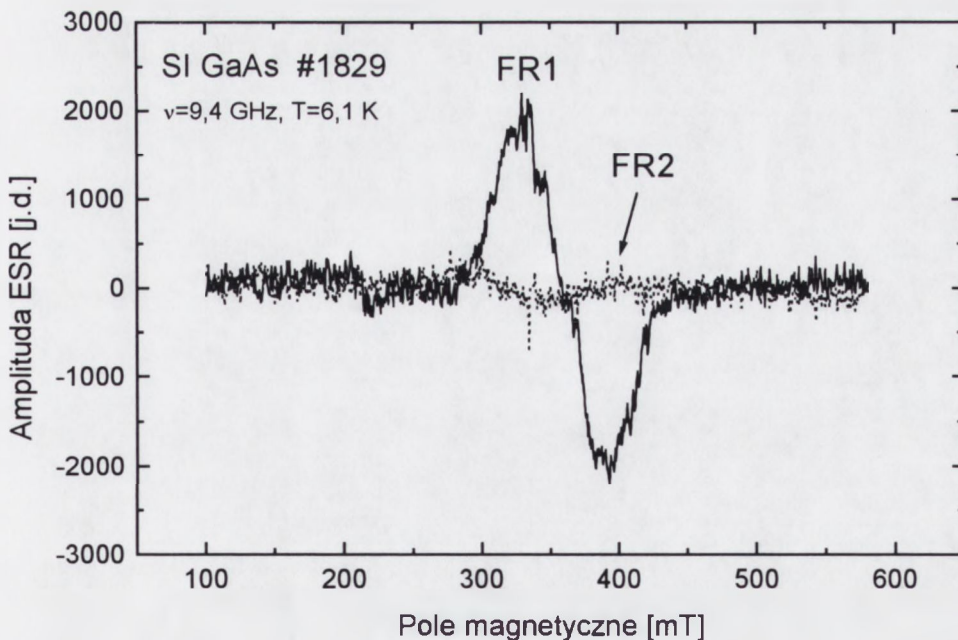
elektronowy jest różny od zera. Elektrony paramagnetyczne w kryształach poddane są wielu oddziaływaniom, które można opisać Hamiltonianem spinowym w postaci [55]:

$$H = \beta SgH + SDS + SAI . \quad (3.1)$$

Pierwszy wyraz w wyrażeniu (3.1) opisuje oddziaływanie spinu elektronu z zewnętrznym polem magnetycznym (efekt Zeemana), drugi wyraz opisuje oddziaływanie spinu elektronu z polem krystalicznym (oddziaływanie spin-spin), zaś ostatni wyraz opisuje oddziaływanie spinu elektronu ze spinem jądra własnego lub ze spinem jądra atomów sąsiednich. W wyniku pomiaru otrzymujemy widmo ESR, które składa się zazwyczaj z kilku linii absorpcji rezonansowej związanych z obecnością defektów punktowych w kryształach. Na podstawie ilości linii i występujących między nimi zależności kątowych można metodą ESR określić konfigurację atomową defektów, ich stan ładunkowy oraz symetrię ich najbliższego otoczenia, a także oszacować ich koncentrację. Na rysunku 3.1 przedstawiono widma ESR dla niedomieszkowanego Si GaAs z widoczną czwartą linią dla As_{Ga}^+ oraz linią charakterystyczną dla centrów FR1. Pomiary widm przedstawionych na rys. 3.1 zostały przeprowadzone w temperaturze 8,7 K za pomocą istniejącego w ITME spektrometru ESR typu ESP-300 firmy Bruker pracującego w paśmie X (9,4 GHz). Oprócz centrów FR1, metodą ESR obserwowane są również w kryształach GaAs centra FR2 [55]. Widmo ESR ilustrujące linie związane z defektami FR1 i FR2 przedstawiono na rys. 3.2. Dotychczas nie ustalono identyfikacji chemicznej defektów FR1 i FR2. Stwierdzono jednak, że defekty te występują w półizolujących kryształach GaAs, zarówno niedomieszkowanych jak i domieszkowanych chromem, otrzymywanych z tygli kwarcowych [56]. Wartości energii aktywacji tych centrów, wyznaczone metodą termicznie stymulowanego prądu, wynoszą odpowiednio 0,17 eV i 0,26 eV. Jednocześnie maksima w widmie fotoluminescencji związane z centrami FR1 i FR2 obserwowane są odpowiednio dla energii 1,35 eV i 1,25 eV. Należy dodać, że pomiary widm ESR przeprowadzone w paśmie Q (34 GHz) ujawniły obecność akceptorowych centrów FR3 [57] charakteryzujących się energią aktywacji $E_v+0,08$ eV.



Rys. 3.1 Widma ESR otrzymane dla próbki SI GaAs #1829 z widoczną czwartą linią charakterystyczną dla antystrukturalnych atomów arsenu As_{Ga}^+ oraz linią związaną z centrami FR1. Linia ciągła i linia przerywana ilustruje widmo zmierzone odpowiednio przed naświetleniem i po naświetleniu próbki promieniowaniem o długości fali $\lambda=1050$ nm.



Rys. 3.2 Widma ESR dla próbki SI GaAs #1829 z widocznymi liniami charakterystycznymi dla defektów FR1 i FR2.

Centra te nie są jednak związane z antystrukturalnymi atomami galu (Ga_{As}) ani też z metastabilnymi właściwościami centrów EL2 (As_{Ga}) [57]. Wartości energii aktywacji centrów FR1 i FR3 wskazują natomiast, że centra te mogą być przypisane defektom $\text{B}_{\text{As}}^{0/-}$ i $\text{B}_{\text{As}}^{-/+}$, powstałym w wyniku zanieczyszczenia borem [58,59].

Metoda ESR jest również szeroko stosowana do badania defektów radiacyjnych w krzemie. Metodą tą zidentyfikowano luki w różnych stanach ładunkowych oraz określono konfiguracje kompleksów powstałych wskutek wzajemnego oddziaływania luk oraz oddziaływania luk z atomami domieszek i zanieczyszczeń [31,44]. W widmach ESR stwierdzono występowanie linii związanych z lukami podwójnymi V_2^+ , V_2^0 , V_2^- i V_2^{--} , a także linii przypisanych między innymi parom VO^- , VO^0 , VP , VAs i VB . Za pomocą metody ESR określono również konfigurację defektów międzywęzłowych takich jak C_i^+ , C_i^- , Si_i^0 , Si_i^+ i Si_i^{++} . Stwierdzono, że zmianie stanu ładunkowego $\text{Si}_i^{0/+}$ odpowiada poziom energetyczny pokrywający się z wierzchołkiem pasma walencyjnego ($E_c - 1,2$ eV), zaś zmiana stanu ładunkowego $\text{Si}_i^{+ / ++}$ zachodzi poprzez poziom $E_c - 0,4$ eV [31].

3.2. Metoda anihilacji pozytonów

Technika anihilacji pozytonów jest czułą metodą wykrywania luk w kryształach półprzewodnikowych [60-63]. Służy ona zarówno do wykrywania luk powstających w procesie wzrostu kryształów, jak i luk powstających wskutek napromieniowania kryształów cząstkami elementarnymi. W procesie wygrzewania kryształów generowane radiacyjnie luki łączą się, tworząc kompleksy złożone z wielu luk (między innymi: luki podwójne, luki potrójne, luki poczwórne). Kompleksy te tworzą trójwymiarowe aglomeracje [31]. Kinetyka procesu anihilacji pułapkowanych pozytonów umożliwia oszacowanie koncentracji luk oraz rozmiarów tych aglomeracji.

Pomiar czasu życia pozytonów polega na rejestracji przesunięcia czasowego między impulsami promieniowania gamma o energii 1,275 MeV, a impulsami fotonów powstałych w wyniku anihilacji pozytonów o energii 0,51 MeV. Źródłem pozytonów jest izotop $^{22}\text{NaCl}$ naparowany na folię aluminiową. Dwie próbki, wraz z umieszczonym między nimi źródłem pozytonów, znajdują się w kriostacie optycznym umożliwiającym oświetlanie próbek. Żądana długość fali promieniowania emitowanego przez lampę halogenową wybierana jest za pomocą monochromatora. Pomiar czasu życia pozytonów wykonywany jest zazwyczaj w funkcji temperatury w przedziale od

20 do 300 K. Zdeterminowana aparaturą pomiarową graniczna wartość czasu życia pozytonów zawiera się w przedziale od 100 ps do 280 ps [12,64].

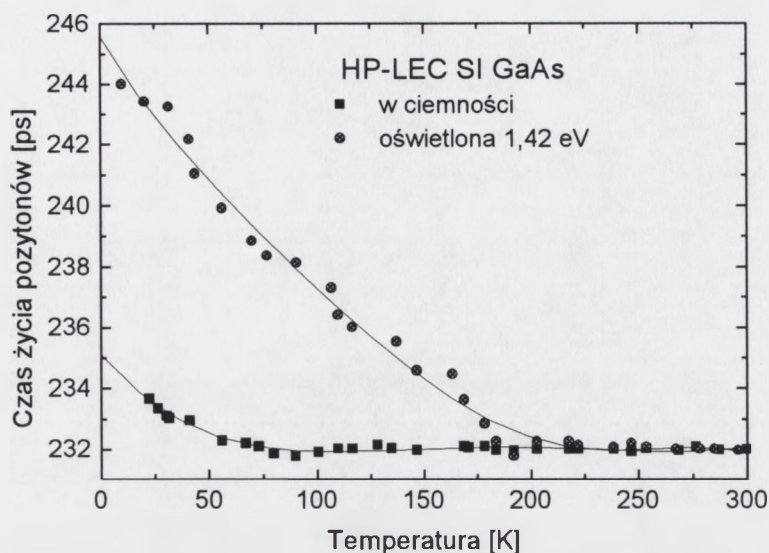
W doskonałym kryształach półprzewodnika istnieją tylko pozytony swobodne, których czas życia wynosi τ_b . W przypadku kryształu rzeczywistego pozytony są pułapkowane przez zlokalizowane stany energetyczne związane z neutralnymi lub ujemnie zjonizowanymi lukami. Wskutek obecności luk czas życia pozytonów w kryształach rzeczywistych τ_v jest znacznie dłuższy od τ_b . Koncentracja defektów punktowych wychwytyjących pozytony może być wyznaczona na podstawie pomiaru współczynnika wychwyty $k = c\mu/N$, który jest wprost proporcjonalny do koncentracji defektów c i współczynnika efektywności pułapkowania μ oraz odwrotnie proporcjonalny do koncentracji macierzystych atomów kryształu N [12]. W przypadku luk neutralnych współczynnik μ nie zależy od temperatury, zaś dla luk naładowanych ujemnie współczynnik μ maleje ze wzrostem temperatury od wartości około $2,0 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$ w temperaturze 20 K do wartości o rząd wielkości mniejszej w temperaturze 300 K. Współczynnik efektywności pułapkowania dla luk naładowanych dodatnio jest o kilka rzędów wielkości mniejszy od wartości podanych powyżej wskutek odpychania coulombowskiego. W konsekwencji pozytony mogą nie być pułapkowane i ich czas życia może być zbliżony do τ_b .

Zgodnie z przyjętym modelem pułapkowania pozytonów, średni czas życia pozytonów jest sumą czasu życia swobodnych pozytonów, czasu życia pozytonów wychwyconych przez luki oraz czasu życia pozytonów wychwyconych przez ujemne jony domieszek i zanieczyszczeń ($\tau_{st} = \tau_b$) [12]:

$$\tau_{av} = \eta_b \tau_b + \sum_{i=1}^k \eta_{vi} \tau_{vi} + \eta_{st} \tau_b \quad (3.2)$$

Współczynniki η_b , η_{vi} i η_{st} oznaczają odpowiednio udział pozytonów swobodnych, udział pozytonów wychwyconych przez luki oraz udział pozytonów wychwyconych przez ujemne jony domieszek i zanieczyszczeń w procesie anihilacji. W praktyce mierzony jest średni czas życia pozytonów τ_{av} w funkcji temperatury. Wzrost τ_{av} powyżej τ_b wskazuje na występowanie w próbce luk. Jeżeli luki te znajdują się w ujemnym stanie ładunkowym, to średni czas życia wzrasta ze spadkiem temperatury. Metodą anihilacji pozytonów wykryto w kryształach SI GaAs luki arsenowe w dwóch stanach ładunkowych V_{As}^{-0} , $V_{As}^{0/+}$, które wprowadzają odpowiednio poziomy energetyczne $E_c - 0,05 \text{ eV}$ i $E_c - 0,14 \text{ eV}$ [12,13,61,62]. Technika tą obserwowane były również luki galowe (V_{Ga}) oraz antystrukturalne atomy arsenu (As_{Ga}) i galu (Ga_{As}).

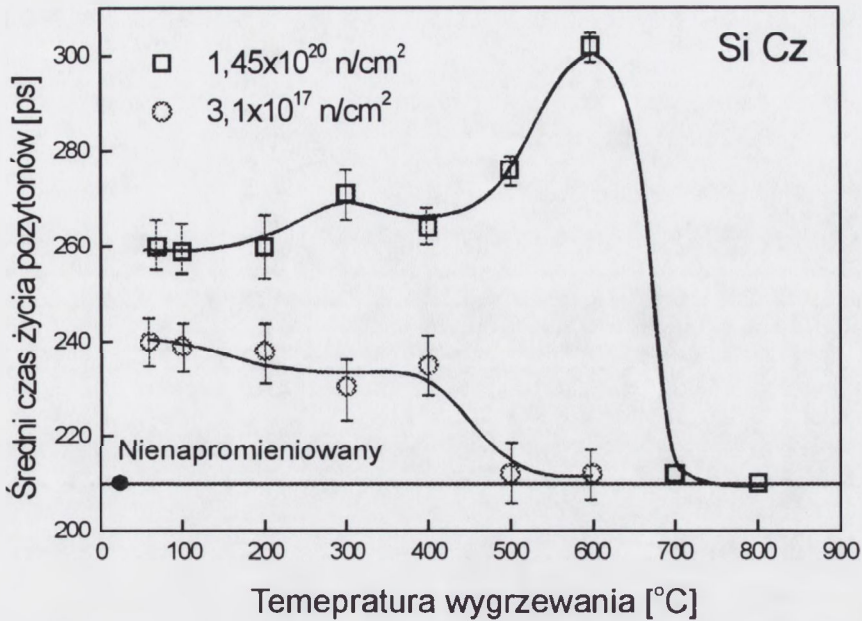
Zmiany średniego czasu życia pozytonów w funkcji temperatury w kryształach SI GaAs przedstawiono przykładowo na rys. 3.3 [12].



Rys. 3.3. Temperaturowe zależności średniego czasu życia pozytonów wyznaczone bez oświetlenia i po oświetleniu próbki kryształu SI GaAs otrzymanego wysokociśnieniową metodą Czochralskiego [12].

Przedstawione zależności spowodowane są obecnością luk galowych i luk arsenowych. Luki galowe wychwytyją pozytony zarówno bez oświetlenia próbki jak i po jej oświetleniu fotonami o energii 1,42 eV. Należy jednak zauważyć, że proces wychwytu pozytonów w oświetlanej próbce jest znacznie bardziej efektywny. Fakt ten wskazuje, że anihilacja pozytonów wywołana jest obecnością pojedynczych luk V_{Ga} i V_{As} [12]. Luki arsenowe w próbce nie oświetlonej naładowane są dodatnio i nie wychwytyją pozytonów. W zakresie temperatur od 20 K do 80 K pod wpływem oświetlenia część luk arsenowych zostaje zapełniona elektronami i bierze udział w procesie pułapkowania pozytonów. W temperaturach powyżej 80 K duża szybkość termicznej emisji elektronów z luk arsenowych powoduje, że ich udział w procesie pułapkowania pozytonów szybko maleje [12].

Zmiany średniego czasu życia pozytonów, zmierzonego w temperaturze pokojowej w próbkach kryształu Si Cz napromieniowanych szybkimi neutronami i wygrzewanych w różnych temperaturach, ilustruje rys. 3.4 [64].



Rys. 3.4. Porównanie zmian średniego czasu życia pozytonów w funkcji temperatury wygrzewania dla dwóch dawek szybkich neutronów zastosowanych do napromieniowania próbek Si Cz [64].

Wyniki przedstawione na rys. 3.4 wskazują, że średni czas życia pozytonów silnie zależy od struktury defektowej krzemu. Identyfikacja poszczególnych defektów wymaga jednak zastosowania modelu, umożliwiającego określenie składowych średniego czasu życia pozytonów odpowiadających tym defektom. Zgodnie z modelem przyjętym przez autorów pracy [64], w przypadku mniejszej dawki neutronów ($3,1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) powstają dwa rodzaje defektów. Pierwszą grupę defektów stanowią pary złożone z luk i atomów tlenu (VO^-) oraz luki podwójne (V_2), których koncentracje wskutek wygrzewania maleją odpowiednio w zakresie temperatur od 100 °C do 300 °C. Do drugiej grupy defektów należą kompleksy $\text{V}(\text{O})_2$ i kompleksy V_2O , których koncentracje maleją ze wzrostem temperatury od 400 °C do 500 °C. W przypadku większej dawki neutronów ($1,45 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2}$) generowane są pary VO^- i VO^0 , których koncentracja maleje po wygrzewaniu w temperaturze niższej od 400 °C. Jednocześnie powstają kompleksy V_2O , których koncentracja rośnie po wygrzewaniu w zakresie temperatur 200-350 °C, natomiast maleje po wygrzewaniu temperaturze ~ 400 °C. Z kolei defektami, których koncentracja maleje w przedziale temperatur 500-600 °C mogą być kompleksy $\text{V}_2(\text{O})_2$. Defektami charakterystycznymi dla dużej dawki neutronów są kompleksy V_4O lub $\text{V}_4(\text{O})_2$, których koncentracja wzrasta wskutek wygrzewania w zakresie temperatur 400-600 °C, a następnie silnie maleje po

wygrzewaniu w temperaturze powyżej 600 °C. Defekty te powstają prawdopodobnie w wyniku rozpadu kompleksów V_2O i $V_2(O)_2$ [64].

3.3. Metoda termicznie stymulowanego prądu

Metoda termicznie stymulowanego prądu (TSC), zwana również metodą termicznie stymulowanego przewodnictwa, już w latach 1960-1970 była stosowana do określania głębokich poziomów energetycznych w półprzewodnikach wysokorezystywnych. Polega ona na zapelnianiu pułapek nośnikami ładunku, które realizowane jest w niskiej temperaturze (np. 20 K lub 77K), a następnie pomiarze natężenia prądu wywołanego termiczną emisją nośników ładunku podczas grzania próbki. Zapelnianie pułapek nadmiarowymi nośnikami ładunku odbywa się poprzez oświetlenie próbki fotonami o energii zbliżonej do szerokości przerwy zabronionej materiału. Prąd związany z termiczną emisją nośników ładunku mierzony jest na tle zmian prądu ciemnego w funkcji temperatury. W przypadku krzemu i GaAs o dużej rezystywności zjawisko to ogranicza możliwość detekcji sygnału TSC do temperatury 200-250 K. Obecnie przebiegi TSC rejestrowane są w postaci cyfrowej i analizowane z zastosowaniem technik komputerowych [65,66].

Poszczególne pułapki manifestują się w przebiegach TSC w postaci maksimów, których położenie na osi temperatury zależy od szybkości grzania próbki. Pole powierzchni ograniczone każdym z maksimów jest proporcjonalne do koncentracji poszczególnych pułapek. Zakładając, że w kryształach występuje M rodzajów pułapek, model pozwalający na wyznaczenie ich parametrów oparty jest o rozwiązanie następującego równania:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n}{\tau_n} - \sum_{i=1}^M \frac{dn_i}{dt} \quad , \quad (3.3)$$

w którym dn_i/dt można przedstawić w postaci:

$$\frac{dn_i}{dt} = n(N_{Ti} - n_{Ti})c_{ni} - n_{Ti}N_c c_{mi} \exp\left(-\frac{E_{ai}}{kT}\right) \quad . \quad (3.4)$$

W równaniach (3.3) i (3.4) τ_n oznacza czas życia elektronów, n – koncentrację swobodnych elektronów, N_{Ti} – koncentrację i -tych pułapek, n_{Ti} – koncentrację i -tych pułapek obsadzonych elektronami, c_{ni} – współczynnik wychwytu elektronów, zaś E_{ai} oznacza energię aktywacji i -tych pułapek. W praktyce, energia aktywacji pułapek wyznaczana jest na podstawie wykresu Arrheniusa opisanego zależnością [12]:

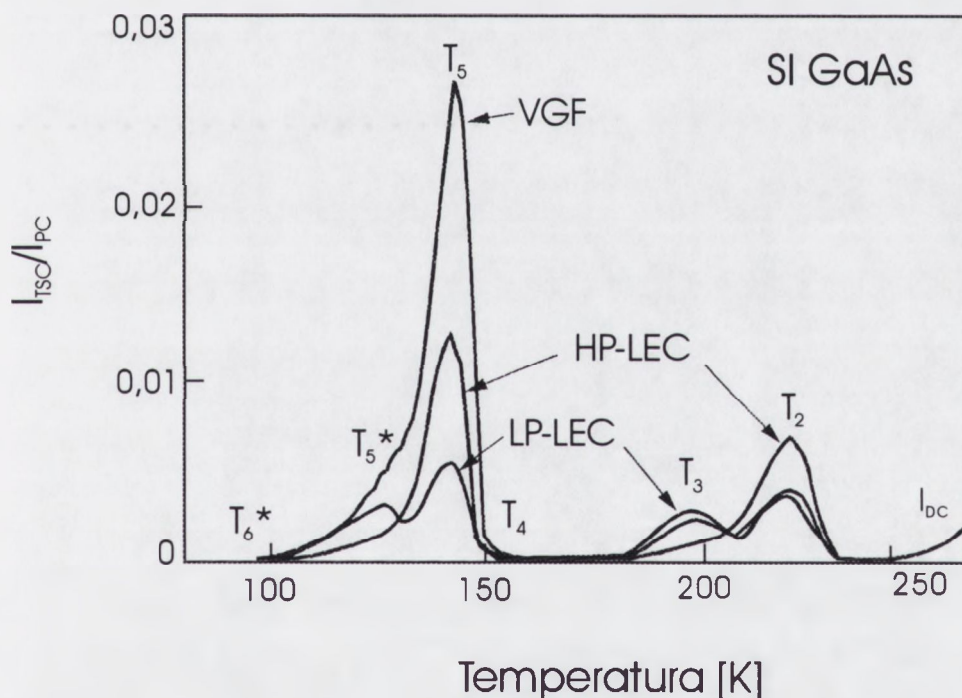
$$\frac{E_{ai}}{k_B T_{mi}} = \ln\left(T_{mi}^4 / \beta\right) + \ln\left(C_{mai} \sigma_{ai} / E_{ai}\right) \quad , \quad (3.5)$$

w której T_{mi} jest temperaturą maksimum w przebiegu TSC dla i -tej pułapki, β - szybkością grzania próbki, C_{mat} - stałą materiałową, k_B - stałą Boltzmana, zaś σ_{ai} jest pozornym przekrojem czynnym na wychwytywanie nośników ładunku. Koncentrację pułapek N_{Ti} można określić w oparciu o wielkość ładunku związanego gęstością nośników uwolnionych z pułapki [12]:

$$N_{Ti} = A / eVW \quad , \quad (3.6)$$

gdzie A jest polem powierzchni ograniczonym maksimum TSC, e - ładunkiem elementarnym, V - objętością próbki oraz W - wzmocnieniem sygnału TSC.

W ostatnich latach metoda termicznie stymulowanego prądu była dość szeroko stosowana do badania defektów wzrostowych w półzolującym GaAs i defektów radiacyjnych w wysokorezystywnym Si. Na rysunku 3.5 przedstawiono przebiegi TSC ilustrujące wpływ metod wytwarzania na strukturę defektową SI GaAs [12,67].

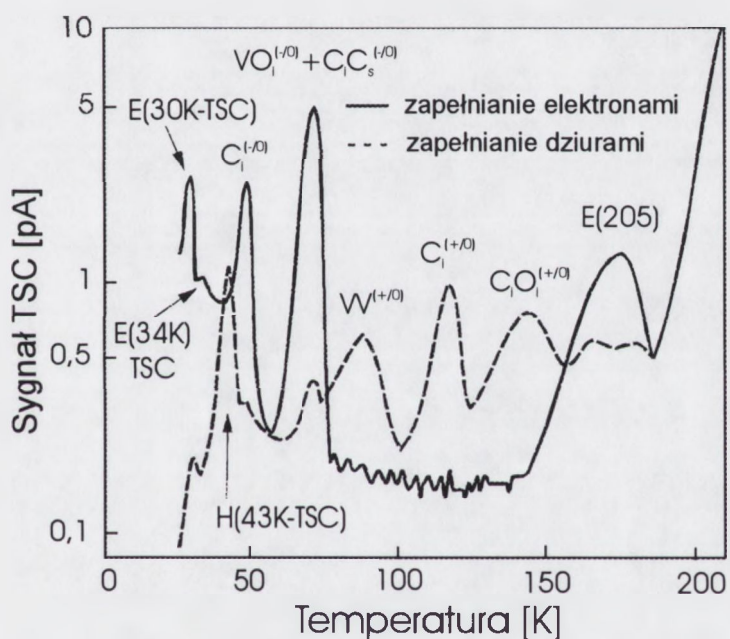


Rys. 3.5. Porównanie przebiegów termicznie stymulowanego prądu dla SI GaAs otrzymanego metodą VGF, LP-LEC i HP-LEC. Przebiegi te znormalizowane zostały w stosunku do amplitudy fotoprądu generowanego strumieniem fotonów o energii 1,13 eV. Szybkość grzania próbek wynosiła 0,3 K/s [12,67].

Wyniki przedstawione na rys. 3.5 wskazują, że we wszystkich rodzajach materiału wykryto sześć pułapek oznaczonych jako T_2 , T_3 , T_4 , T_5 , T_5^* i T_6^* . Wartości energii aktywacji wyznaczone dla pułapek T_2 , T_3 , T_5 i T_6^* wynoszą odpowiednio: 0,63 eV, 0,50 eV, 0,35 eV i 0,15 eV. Dominującymi pułapkami we wszystkich rodzajach SI GaAs są pułapki T_5 , których koncentracje w materiałach VGF, LP-LEC i HP-LEC

wynoszą odpowiednio $4,4 \times 10^{15}$, $1,1 \times 10^{15}$ i $2,4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ [12,67]. Pułapki te, których wartości energii aktywacji i pozornego przekroju czynnego na wychwytywanie elektronów zbliżone są do wartości centrów EL6, identyfikowane są jako kompleksy defektów rodzimych, zawierających luki arsenowe V_{As} [12,67]. Z kolei, centra T2, których koncentracja wrasta ze wzrostem nadmiaru atomów arsenu w kryształach, związane są z antystrukturalnymi atomami arsenu As_{Ga} [12,67]. Pułapki T6*, o koncentracji poniżej $3,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, przypisane zostały lukom arsenowym $V_{As}^{0/+}$ [12,67].

Przykładem zastosowania metody TSC do badania centrów radiacyjnych w krzemie typu n o rezystywności $3 \text{ k}\Omega\text{cm}$ napromieniowanym neutronami są przebiegi przedstawione na rys. 3.6 [68].



Rys. 3.6. Przebiegi termicznie stymulowanego prądu po zapełnieniu pułapek elektronami i dziurami dla detektora krzemowego typu p^+/n napromieniowanego dawką neutronów $1,0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ o energii 1 MeV [68].

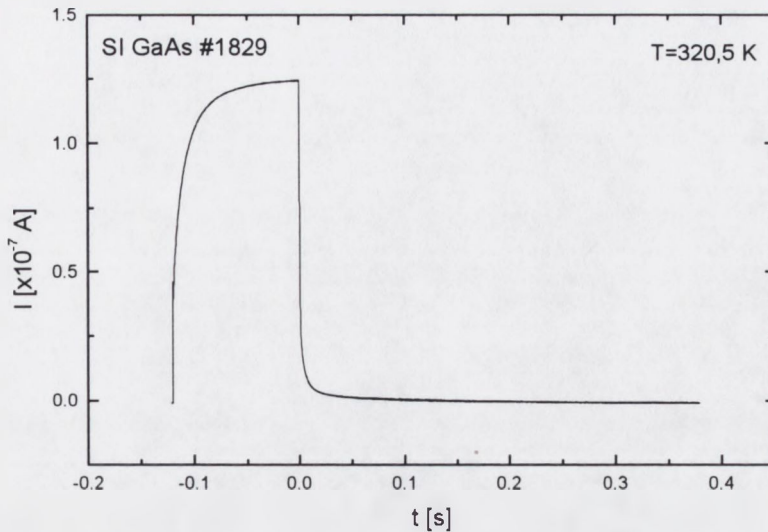
Przebiegi te uzyskano dla próbek w postaci złącz p^+/n , których obszar typu n oświetlano światłem czerwonym. W przypadku oświetlania próbki przy napięciu wstecznym równym 100 V w temperaturze 20 K, centra defektowe zapełniano dziurami unoszonymi w kierunku warstwy p^+ przez pole elektryczne. Z drugiej strony, w przypadku oświetlenia próbki w tej temperaturze przy zerowym napięciu polaryzacji, a następnie wyłączeniu oświetlenia przy jednoczesnej zmianie napięcia wstecznego do 100 V, centra defektowe zapełniano elektronami. W wyniku termicznej emisji elektronów obserwowane są płytkie pułapki E(30K) i E(34K), międzywęzłowe atomy węgla (C_i^{-0}), pary złożone z luk i międzywęzłowych atomów tlenu ($VO_i^{-/0}$) oraz pary

złożone z międzywęzłowych i podstawieniowych atomów węgla ($C_i C_s^{-0}$) i pułapki E(205K) identyfikowane jako luki podwójne (V_2^{-0}). Z kolei, w wyniku termicznej emisji dziur obserwowane są płytkie pułapki H(43K), luki podwójne (V_2^{+0}), międzywęzłowe atomy węgla (C_i^{+0}) oraz pary złożone z międzywęzłowych atomów węgla i międzywęzłowych atomów tlenu ($C_i O_i^{+0}$).

Wadą metody termicznie stymulowanego prądu jest jej niska rozdzielczość, umożliwiająca wykrywanie kilku centrów defektowych. Wynika ona z jednokrotnego zapelniania centrów defektowych w temperaturze znacznie niższej od temperatury, w której następuje emisja nośników ładunku. Opublikowane ostatnio prace wskazują [65,66], że rozdzielczość metody TSC może być zwiększona poprzez zastosowanie nowego algorytmu obliczeniowego. Algorytm ten został zastosowany do analizy przebiegów TSC w półzolejącym GaAs i umożliwił wyodrębnienie w tych przebiegach jedenastu składowych związanych z termiczną emisją nośników ładunku z różnych centrów defektowych [65,66]. Należy dodać, że metoda TSC z jednej strony nie wymaga stosowania wzmacniaczy prądowych o krótkich czasach narastania sygnału (1 μ s–1 ms), z drugiej zaś jest bardziej czuła na szumy.

3.4. Metoda niestacjonarnej spektroskopii fotoprądowej

Metoda niestacjonarnej spektroskopii fotoprądowej (PITS) została opracowana w latach 1978-1979 niezależnie przez Hurtesa *et al.* [69] i Fairmana *et al.* [70] w celu badania głębokich poziomów defektowych w półzolejących kryształach GaAs. Metoda ta polega na zapelnianiu pułapek nośnikami ładunku generowanymi za pomocą impulsów optycznych i pomiarze parametrów określających kinetykę fotoprądu wywołanego ich termiczną emisją. Kinetyka fotoprądu dotyczy dwóch zjawisk: szybkości narastania fotoprądu po włączeniu oświetlenia oraz szybkości zaniku fotoprądu po wyłączeniu źródła światła. Rysunek 3.7 ilustruje niestacjonarny przebieg fotoprądu w niedomieszkowanym kryształ SI GaAs powstały wskutek impulsu światła czerwonego o energii 1,9 eV. Szybkość narastania i amplituda fotoprądu po włączeniu oświetlenia jest wypadkową działania kilku mechanizmów: optycznej generacji par elektron-dziura, wychwytu nadmiarowych nośników ładunku przez centra defektowe, rekombinacji nadmiarowych nośników ładunku oraz optycznej i termicznej emisji nośników ładunku z centrów defektowych [19].



Rys. 3.7. Niestacjonarny przebieg fotoprądu w SI GaAs, zarejestrowany w temperaturze 320,5 K, wywołany impulsem światła czerwonego o energii 1,9 eV.

Wpływ szybkości generacji par elektron-dziura oraz czasu życia i ruchliwości nośników ładunku na amplitudę fotoprądu w stanie ustalonym omówiony zostanie szczegółowo w rozdziale 4.2.2. Zanik fotoprądu po wyłączeniu oświetlenia złożony jest ze składowej związanej z rekombinacją nadmiarowych nośników ładunku [19] oraz składowej związanej z termiczną emisją nośników ładunku wychwyconych przez centra defektowe. Przy założeniu, że procesy wychwyty i emisji można opisać modelem Shockley'a-Reada-Halla (SRH), zaniki fotoprądu spowodowane termiczną emisją elektronów lub dziur z centrów defektowych można przedstawić w postaci wyrażenia będącego sumą funkcji eksponencjalnych:

$$I(t, T) = \sum_{i=1}^M K_i(T) e^{-e_{ni}(T)t}, \quad (3.7)$$

w którym M jest liczbą centrów defektowych, K_i jest parametrem proporcjonalnym do koncentracji i -tych centrów defektowych i zależnym od właściwości materiału oraz warunków oświetlenia i polaryzacji próbki, zaś e_{ni} jest szybkością emisji elektronów z i -tych centrów defektowych. Należy zwrócić uwagę na fakt, że w równaniu (3.7) szybkość emisji jest zarówno parametrem funkcji wykładniczej, jak i czynnikiem w wyrażeniu przed funkcją wykładniczą. Innymi słowy szybkość emisji wpływa na stałą czasową oraz amplitudę zaników fotoprądu. Fakt ten powoduje, że analiza zaników fotoprądu w celu wyznaczenia właściwości i koncentracji centrów defektowych jest trudniejsza niż w przypadku relaksacyjnych przebiegów pojemności, których amplituda

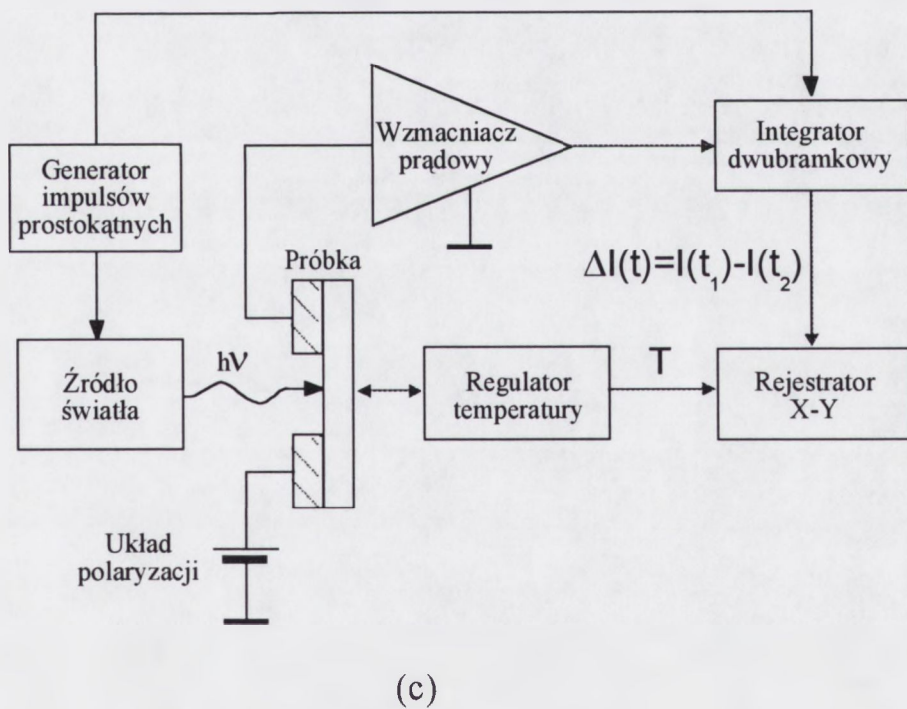
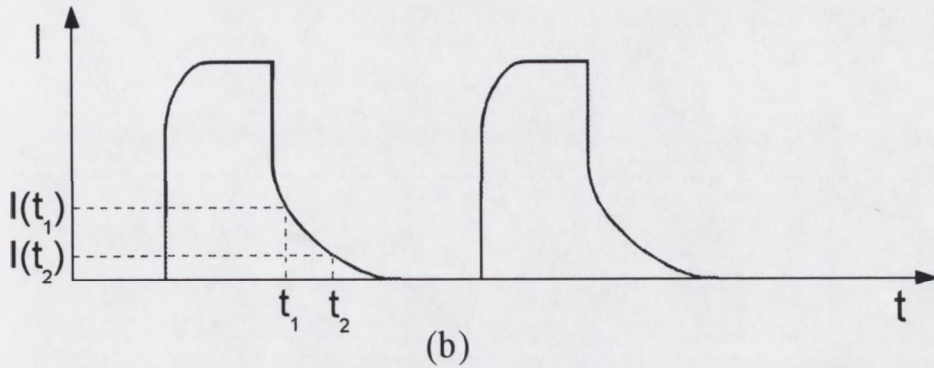
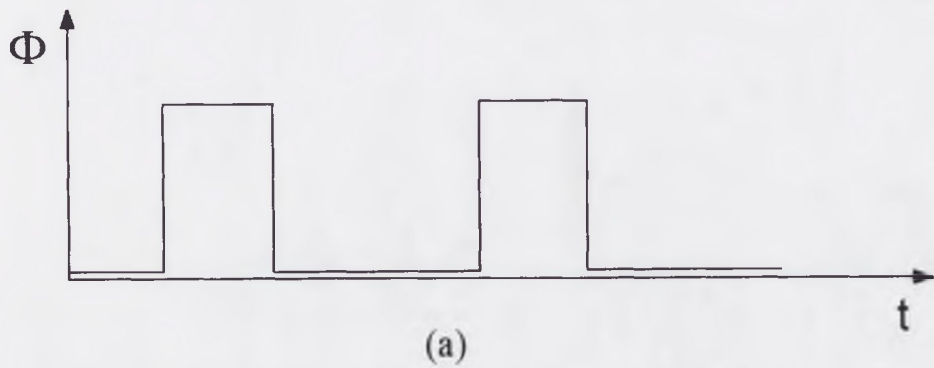
nie zależy od szybkości emisji [19]. Współczynnik K_i , występujący w równaniu (3.7) przed funkcją wykładniczą, określa ładunek uwalniany w jednostce czasu z i -tych centrów defektowych dla jednostkowej szybkości emisji. Współczynnik ten można określić równaniem:

$$K_i(T) = n_{Ti} \mu_{ni}(T) \tau_{ni}(T) C_{eff}(T) qE \quad , \quad (3.8)$$

w którym n_{Ti} jest koncentracją elektronów uwolnionych z i -tych centrów defektowych, μ_{ni} - ruchliwością elektronów, τ_{ni} - czasem życia elektronów, zaś C_{eff} - efektywnym przekrojem obszaru czynnego, równym iloczynowi głębokości wnikania światła i szerokości próbki. Przy założeniu, że wszystkie i -te centra są zapełniane elektronami, n_{Ti} równa jest koncentracji i -tych centrów defektowych N_{Ti} .

Główną zaletą metody niestacjonarnej spektroskopii fotoprądowej, w porównaniu do metody termicznie stymulowanego prądu, jest możliwość zapełniania centrów defektowych nośnikami ładunku oraz możliwość pomiaru sygnału wywołanego ich termiczną emisją w tej samej temperaturze. Temperaturowe zmiany stałej czasowej niestacjonarnych przebiegów fotoprądu pozwalają na określenie zależności szybkości emisji nośników ładunku w funkcji temperatury. Na podstawie tej zależności, przedstawianej w postaci wykresu Arrheniusa, wyznaczana jest energia aktywacji centrów defektowych oraz ich pozorny przekrój czynny na wychwytywanie nośników ładunku. W pracach Hurtesa *et al.* [69] i Fairmana *et al.* [70] temperaturowe zależności szybkości emisji określone były poprzez analizę zmian stałej czasowej niestacjonarnych przebiegów fotoprądu wykonywaną za pomocą dwubramkowego integratora. Umożliwiał on próbkowanie sygnału fotoprądu w dwóch punktach czasowych t_1 i t_2 oraz rejestrowanie różnicy jego amplitud w tych punktach w funkcji temperatury. W wyniku otrzymywano widmo PITS dla szybkości emisji nośników ładunku określonej oknem czasowym t_1 i t_2 . Zasadę działania metody PITS ilustruje schematycznie rys. 3.8. W układzie pomiarowym zastosowanym przez Hurtesa *et al.* [69] analizowane były zaniki fotoprądu generowanego wskutek oświetlenia próbki fotonami o energii 1,96 eV. Układ ten, zastosowany do badania struktury defektowej buforowych warstw epitaksjalnych otrzymanych metodą epitaksji z fazy gazowej, umożliwił wykrycie czterech pułapek o energii aktywacji 0,32 eV, 0,58 eV, 0,8 eV i 0,9 eV.

W pracy Fairmana *et al.* [70] badano centra defektowe zarówno w buforowych warstwach epitaksjalnych GaAs, jak i w półizolującym podłożu, oświetlając próbki



Rys. 3.8. Ilustracja zasady działania metody PITS. Kształt impulsu optycznego (a), niestacjonarny przebieg fotoprądu (b) i schemat typowego układu pomiarowego do rejestracji widm PITS metodą analogową (c).

fotonami o energii nieco większej lub nieco mniejszej od szerokości przerwy zabronionej w GaAs. Parametry centrów defektowych wyznaczano na podstawie temperaturowych zmian stałej czasowej narastania i zaniku fotoprądu. Temperaturę zmieniano w zakresie 60-400 K, zaś czas próbkowania wynosił od 0,27 do 18 ms. W wyniku przeprowadzonych badań w warstwach buforowych wykryto cztery pułapki o energii aktywacji w zakresie od 0,3 do 0,88 eV, natomiast w podłożu wykryto sześć pułapek od 0,11 do 0,88 eV [70]. Przykładami zastosowania analogowej metody PITS do badania centrów defektowych są prace [19,46,71-74]. W pracy [71] przedstawiono wyniki dotyczące centrów defektowych w SI GaAs:Cr. Widma PITS otrzymano dla $t_2/t_1=3$, przy czym czas próbkowania t_1 zmieniał się w przedziale od 7 do 35 ms. Warunki te pozwalały na rejestrowanie widm w zakresie szybkości emisji od 35 do 175 s^{-1} . W rezultacie wykryto pięć pułapek o energii aktywacji od 0,3 do 0,8 eV. Zastosowanie analogowej metody PITS do badania centrów defektowych w wysokorezystywnym Si po transmutacji neutronowej opisano w pracy [46]. Dawka neutronów termicznych wynosiła $9,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, zaś dawka szybkich neutronów była równa $9,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Widma PITS, otrzymane dla szybkości emisji od 5 do 550 s^{-1} , umożliwiły wykrycie czterech pułapek o energii aktywacji 0,15 eV, 0,41 eV, 0,47 eV i 0,50 eV. W pracy [72] badano głębokie poziomy defektowe w SI GaAs domieszkowanym miedzią. Wykryto siedem centrów defektowych o energii aktywacji 0,15 eV, 0,19 eV, 0,20 eV, 0,40 eV, 0,43 eV, 0,51 eV i 0,58 eV. Stwierdzono, że pułapka 0,51 eV związana jest z kompleksem $\text{Cu}_{\text{Ga}}\text{V}_{\text{As}}$. Nowym elementem metody PITS, zaproponowanym w pracy [74], jest możliwość selektywnego zapełniania pułapek elektronowych i dziurowych za pomocą złącza Schottky'ego wytworzonego na górnej powierzchni próbki i kontaktu omowego naporowanego na jej dolną powierzchnię. Na przykładzie widm rejestrowanych dla czasów próbkowania $t_1=10$ ms i $t_2=50$ ms pokazano, że wskutek zmiany kierunku polaryzacji próbki w widmach PITS możliwe jest wyeksponowanie maksimum wywołanych termiczną emisją elektronów lub dziur. Zastosowanie metody PITS do badania wzrostowych centrów defektowych w niedomieszkowanych oraz domieszkowanych chromem półizolujących kryształach GaAs przedstawiono w pracy [19]. Pułapki zapełniano poprzez oświetlanie próbek fotonami o energii 1,34 eV. Czas trwania impulsów optycznych wynosił 2 ms, zaś okres ich powtarzania równy był 50 ms. Widma PITS, rejestrowane dla szybkości emisji od 20 do 2000 s^{-1} , ujawniły występowanie w SI GaAs:Cr siedmiu pułapek o energii aktywacji w zakresie od 0,20 eV do 0,88 eV, natomiast w kryształach niedomieszkowanych umożliwiły wykrycie ośmiu pułapek o energii aktywacji od 0,20

eV do 0,81 eV. W pracy [73] przedstawiono wyniki badań centrów defektowych w niedomieszkowanych krysztalach GaAs otrzymane w wyniku zastosowania selektywnego zapełniania pułapek. Nadmiarowe nośniki ładunku generowane były poprzez oświetlenie próbki fotonami o energii 1,32 eV lub 1,96 eV. Widma PITS, rejestrowane dla szybkości emisji w zakresie od 5 s^{-1} do 1500 s^{-1} , pozwoliły na wykrycie trzech pułapek dziurowych o energii aktywacji 0,28 eV, 0,42 eV i 0,66 eV oraz dwóch pułapek elektronowych o energii aktywacji 0,22 eV i 0,53 eV.

Pierwszą próbę zastosowania techniki cyfrowej do badania centrów defektowych metodą PITS przedstawiono w pracy [75]. W opracowanym układzie pomiarowym zastosowano 12-bitowy przetwornik analogowo-cyfrowy umożliwiający próbkowanie niestacjonarnych przebiegów fotoprądu z częstotliwością 15 kHz. Pomiar tych przebiegów wykonywany był z krokiem 0,5 K w zakresie temperatur 45-300 K i polegał na rejestrowaniu na twardym dysku komputera 500 uśrednionych próbek zaniku fotoprądu dla każdej temperatury. Widma PITS obliczano w oknach czasowych określonych stosunkiem $t_1/t_2=2$ dla t_1 w przedziale od 70 μs do 5,6 ms, co odpowiada zakresowi szybkości emisji 250-20000 s^{-1} . Zastosowana metoda pomiarowa umożliwiła wykrycie w krysztalach CdS dziewięciu pułapek o energii aktywacji w przedziale od 0,019 do 0,206 eV. W przypadku GaAs metodą tą wykryto trzy pułapki o energii aktywacji 0,14 eV, 0,31 eV i 0,55 eV [75]. Pokazano, że dla pułapki 0,14 eV wielkość maksimum w widmie PITS zmienia się wzdłuż średnicy płytki w korelacji z gęstością dyslokacji. Wyniki badań centrów defektowych w GaAs przeprowadzonych z zastosowaniem cyfrowej metody PITS przedstawiono również w pracy [76]. Do cyfryzacji zaników fotoprądu wykorzystano 12-bitowy przetwornik analogowo-cyfrowy umożliwiający próbkowanie tych zaników z częstotliwością 18 kHz. Na podstawie widm PITS, obliczonych dla szybkości emisji 20-300 s^{-1} , wykryto osiem pułapek o energii aktywacji w zakresie od 0,23 do 0,75 eV. Przykładem zastosowania cyfrowej metody PITS do badania centrów defektowych w półizolujących krysztalach InP jest praca [77]. W oparciu o widma PITS określone dla szybkości emisji 7000-25000 s^{-1} wykrywano w poszczególnych próbkach od 4 do 6 pułapek o energii aktywacji w przedziale 0,12-0,66 eV. Możliwości cyfrowej metody PITS do badania centrów defektowych w SI GaAs najszerzej wykorzystano w pracy [78]. Zaniki fotoprądu próbkowano z częstotliwością 80 kHz, zaś widma PITS obliczano w oknach szybkości emisji od 30 do 30000 s^{-1} . W rezultacie wykryto osiem pułapek o energii aktywacji w zakresie od 0,19 do 0,68 eV. Jednocześnie pokazano, że koncentracja centrów EL6

wzdłuż średnicy płytki może zmieniać się w zakresie od $2,0 \times 10^{14}$ do $7,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ i jest skorelowana z koncentracją centrów EL2 oraz gęstością dyslokacji.

W podsumowaniu należy stwierdzić, że głównym parametrem określającym rozdzielczość metody PITS jest zakres okien szybkości emisji dla których określane są widma umożliwiające wyznaczenie temperaturowych zależności szybkości emisji nośników ładunku dla poszczególnych centrów defektowych. W przypadku analogowej metody PITS zakres ten, zależny od parametrów integratora dwubramkowego, ograniczony jest wartościami 5 s^{-1} i 2000 s^{-1} . Należy również dodać, że w celu otrzymania widma dla każdego okna szybkości emisji konieczna jest zmiana temperatury próbki w zadanym zakresie. Innymi słowy, próbka poddawana jest wielu cyklom chłodzenia i grzania, co znacznie wydłuża czas wyznaczania parametrów centrów defektowych. W przypadku cyfrowej metody PITS parametry pułapek wyznaczano dotychczas na podstawie widm określanych dla szybkości emisji w zakresie od 20 s^{-1} do 30000 s^{-1} , w których możliwe było wyodrębnienie maksimów związanych z ośmioma pułapkami.

Dla dalszego rozwoju metody PITS niezbędne jest zwiększenie rozdzielczości metody oraz opracowanie procedury identyfikacji pułapek i procedury wyznaczania ich koncentracji. W celu zwiększenia liczby wykrywanych pułapek należy z jednej strony zwiększyć częstotliwość próbkowania zaników fotoprądu powyżej 80 kHz, z drugiej zaś znacznie zmniejszyć poziom szumów. Ten ostatni czynnik ogranicza bowiem możliwość rejestracji zaników fotoprądu o dużych stałych czasowych. Jednocześnie, w celu identyfikacji pułapek w materiałach wysokorezystywnych konieczne jest opracowanie na bazie danych literaturowych biblioteki referencyjnych wykresów Arrheniusa. Rozwój metody PITS znacznie rozszerzy możliwości wpływu czynników technologicznych na strukturę defektową materiałów wysokorezystywnych.

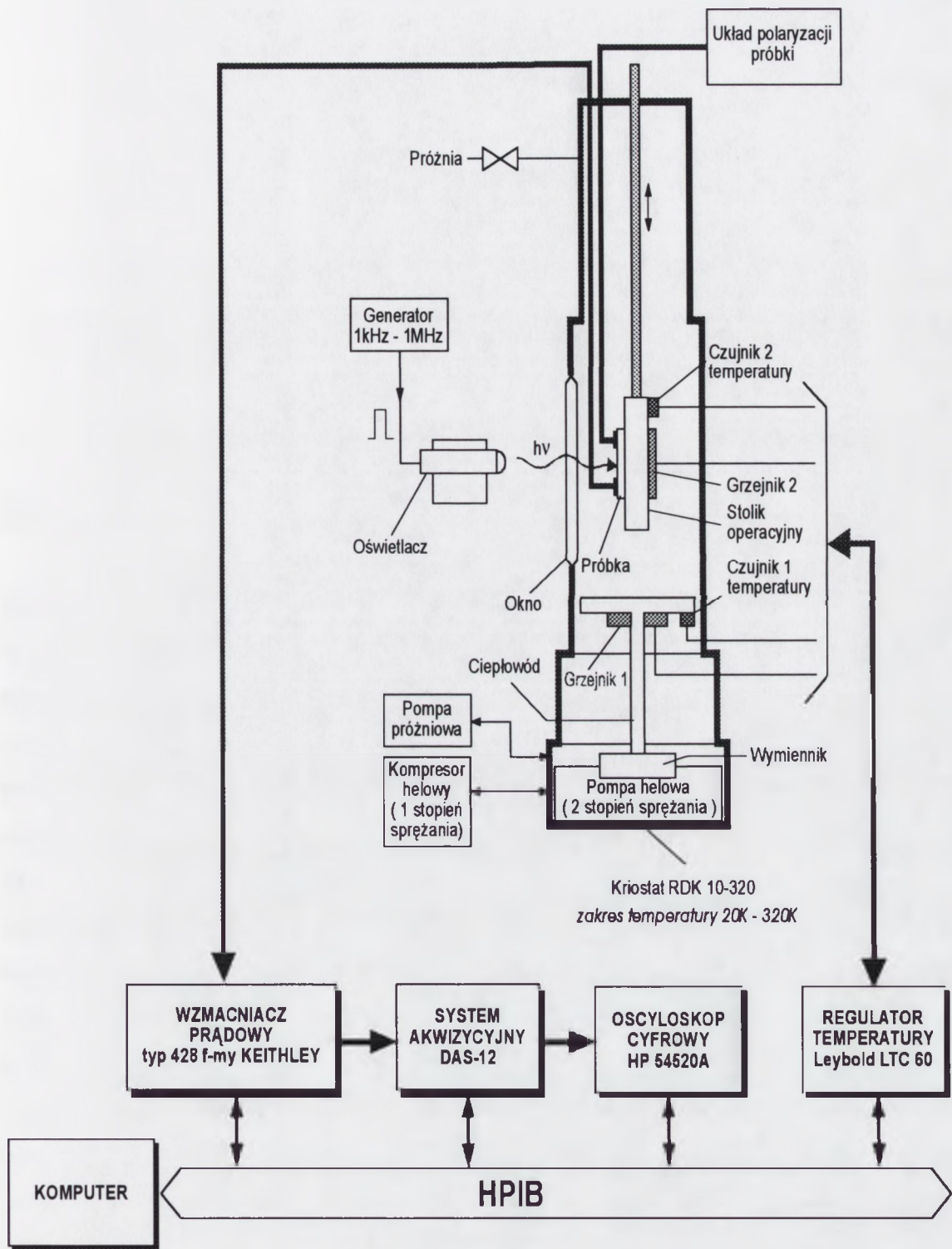
4. Niestacjonarna spektroskopia fotoprądowa o dużej rozdzielczości

Niestacjonarna spektroskopia fotoprądowa o dużej rozdzielczości (HRPITS) jest kolejnym krokiem w rozwoju opisanej w rozdziale 3.4 spektroskopii fotoprądowej (PITS). Metoda HRPITS jest nowoczesną cyfrową techniką pomiarową, umożliwiającą realizację pomiaru systemowego, w wyniku którego określone są właściwości i koncentracje centrów defektowych. Została ona opracowana w ITME przy znacznym udziale autora niniejszej rozprawy w ramach współpracy z Wojskową Akademią Techniczną, gdzie zaprojektowano i wykonano dedykowany system analogowo-cyfrowego przetwarzania niestacjonarnych przebiegów fotoprądu [79]. Próbki przetworzonych cyfrowo przebiegów fotoprądu rejestrowane są w pamięci dyskowej komputera, a następnie przeprowadzana jest analiza temperaturowych zmian tych przebiegów. Do analizy stosowana jest nowa procedura obliczeniowa, oparta o algorytm wykorzystujący metodę korelacyjną. W ramach niniejszej pracy opracowano również procedurę wyznaczania koncentracji centrów defektowych. W tym celu konieczne było przeprowadzenie analizy, umożliwiającej wyznaczenie zależności amplitudy fotoprądu w stanie ustalonym od parametrów określających warunki pomiaru oraz od parametrów materiałowych. Dużą rozdzielczość metody HRPITS uzyskano przez próbkowanie niestacjonarnych przebiegów fotoprądu z częstotliwością 1 MHz i zastosowanie 12-bitowej rozdzielczości amplitudowej. Ponadto system pomiarowy umożliwia rejestrację tych przebiegów w szerokim przedziale temperatur od 20 do 320 K. Wykorzystując nową procedurę obliczeniową, cyfrowe przebiegi fotoprądu przekształcane są w postać widmową w bardzo dużym zakresie zmian szybkości emisji od 0,5 do 100000 s⁻¹ (ponad sześć rzędów wielkości). Tak szeroki przedział okien szybkości emisji umożliwia wykrywanie znacznie większej liczby centrów defektowych w porównaniu z konwencjonalną metodą PITS.

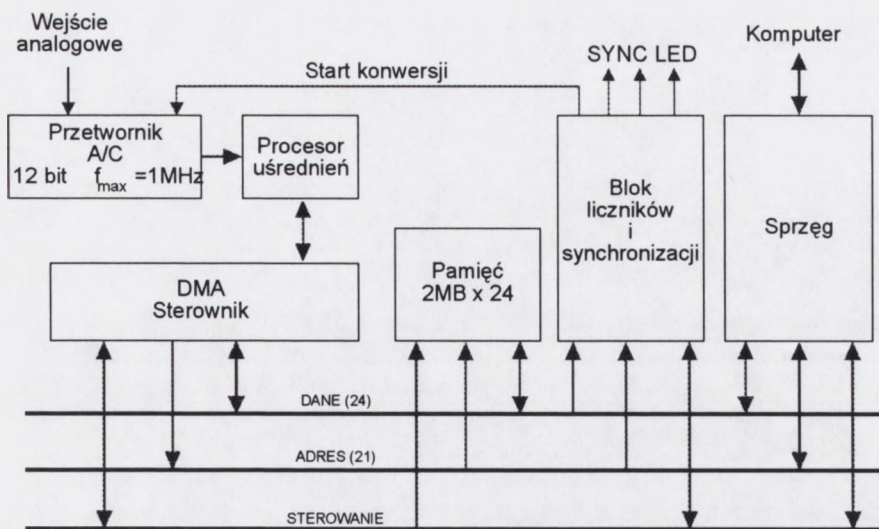
4.1. Opis układu pomiarowego

Unikalne stanowisko pomiarowe umożliwiające realizację metody HRPITS zaprojektowane i wykonane zostało w ITME w ramach projektu badawczego pt. *Zastosowanie niestacjonarnej spektroskopii fotoprądowej do badania głębokich centrów defektowych w materiałach półizolujących typu A^{III}B^V* [79]. Głównymi elementami tego stanowiska są: kriostat helowy firmy Leybold z głowicą do pomiarów optycznych typu RDK 10-320, szerokopasmowy wzmacniacz prądowy model 428 firmy Keithley, dedykowany system analogowo-cyfrowego przetwarzania

niestacjonarnych przebiegów fotoprądu DAS-12, a także komputer służący do sterowania procesem pomiarowym i rejestracji danych pomiarowych oraz komputer służący do przetwarzania tych danych w widma HRPITS i wyznaczania parametrów centrów defektowych. Schemat blokowy układu pomiarowego do badań centrów defektowych metodą HRPITS przedstawiono na rys. 4.1. Wewnątrz kriostatu, na miedzianym stoliku pomiarowym, umieszczona jest próbka materiału wysokorezystywnego z naparowanymi dwoma kontaktami omowymi. Chłodzenie próbki odbywa się poprzez adiabatyczne rozprężanie helu w obiegu zamkniętym. Temperatura próbki kontrolowana jest automatycznie z dokładnością do 0,1 K i jest zmieniana w zakresie od 20 do 320 K z krokiem 1K. Temperatura próbki mierzona jest za pomocą kalibrowanej diody krzemowej. Impulsy światła, emitowane przez wysokowydajną diodę elektroluminescencyjną, padają na powierzchnię próbki zawartą pomiędzy kontaktami omowymi. Czas trwania impulsów optycznych zawiera się zazwyczaj w przedziale od 10 do 100 ms, zaś okres ich powtarzania zmienia się od 100 do 1000 ms. Czasy te dobierane są odpowiednio do czasu narastania i czasu zaniku fotoprądu. Do oświetlenia próbek stosowane są kalibrowane diody elektroluminescencyjne emitujące promieniowanie podczerwone o energii fotonów 1,37 eV lub światło o barwie czerwonej o energii fotonów 1,9 eV. Strumień fotonów emitowanych przez te diody wynosi odpowiednio $7,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ i $4,2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Regulowane źródło napięciowe umożliwia polaryzację próbki napięciem stałym w przedziale 10-40 V. Impuls fotoprądu oraz jego zanik po wyłączeniu światła wzmacniane są za pomocą wzmacniacza prądowego o wzmacnieniu regulowanym w zakresie od 10^4 do 10^{11} V/A. Przykładowo, dla wzmacnienia 10^8 V/A pasmo przenoszenia przyrządu wynosi 100 kHz, co umożliwia rejestrowanie zaników fotoprądu o stałych czasowych do 10 μs . Miernik ponadto wyposażony jest w układ przesuwania poziomu sygnału wejściowego w zakresie ± 5 V pozwalający na kompensację temperaturowych zmian konduktancji próbki. Wzmocniony sygnał fotoprądu przesyłany jest do układu akwizycyjno-pomiarowego DAS-12, którego schemat blokowy przedstawiono na rys. 4.2. Zawiera on 12 bitowy przetwornik analogowo-cyfrowy o czasie konwersji 800 ns, bufor pamięci RAM (2 MB, 24 bity) i autonomiczny blok liczników synchronizujących proces pomiaru. W celu poprawy stosunku sygnału do szumu układ DAS-12 został wyposażony w procesor uśrednień ($N_{\text{max}}=4095$) pracujący w czasie rzeczywistym.



Rys. 4.1. Schemat blokowy stanowiska pomiarowego do badania centrów defektowych metodą niestacjonarnej spektroskopii fotorządowej o dużej rozdzielczości.



Rys. 4.2. Schemat blokowy systemu akwizycyjno-pomiarowego DAS-12.

Stanowisko pomiarowe połączone jest z komputerem za pośrednictwem specjalizowanego sprzęgu równoległego i magistrali HPIB. Cykl rejestracji niestacjonarnych przebiegów fotoprądu w przedziale temperatur od 20 do 320 K odbywa się automatycznie. Parametry procesu pomiarowego takie jak: częstotliwość powtarzania i czas trwania impulsów świetlnych, wzmacnienie sygnału fotoprądu, częstotliwość próbkowania oraz zakres temperatur i krok zmian temperatury zadawane są poprzez interfejs użytkownika. Po zakończeniu każdego cyklu pomiarowego zapisane w pamięci dyskowej niestacjonarne przebiegi fotoprądu dla poszczególnych temperatur archiwizowane są na płytach CD-R w postaci plików zapisanych w formacie ASCII. Towarzyszą im pliki tekstowe zawierające dodatkowe informacje: nazwę próbki, właściwości próbki, temperaturę w której rejestrowano zanik fotoprądu, wartość wzmacnienia sygnału fotoprądu, wartość napięcia polaryzacji, rodzaj użytego oświetlacza i wartość prądu zasilającego źródło światła. Typowa pojemność danych, zapisanych w postaci cyfrowej w ramach cyklu pomiarowego dla jednej próbki, wynosi około 650 MB. W celu wyznaczenia parametrów centrów defektowych dane te poddawane są analizie komputerowej z wykorzystaniem nowych algorytmów.

4.2. Opracowanie procedur wyznaczania parametrów centrów defektowych

4.2.1. Opracowanie procedury wyznaczania energii aktywacji i pozornego przekroju czynnego na wychwyty nośników ładunku

W celu przetworzenia temperaturowych zmian zaników fotoprądu $i(t, T)$ w postać widmową $S(T, e_n)$ zastosowano procedurę korelacyjną, określoną następującym równaniem [19]:

$$S(T, e_n) = C \int_0^{t_w} i(t, T) w(t, e_n) dt, \quad (4.1)$$

w którym $w(t, e_n)$ jest funkcją wagową, t_w – czasem trwania zaniku fotoprądu oraz C – stałą normalizacyjną. Zakładając, że zaniki fotoprądu opisywane są funkcją wykładniczą, do obliczeń widm $S(T, e_n)$ przyjęto funkcję wagową w postaci:

$$w(t, e_n) = \delta[t - t_1(e_n)] - \delta[t - t_2(e_n)], \quad (4.2)$$

w której δ jest funkcją Dirac'a, zaś t_1 i t_2 określają punkty czasowe w których próbkowane są zaniki fotoprądu. Punkty te determinują szybkość emisji nośników ładunku, dla której wyznaczane jest widmo $S(T)$. Szybkość emisji w temperaturze odpowiadającej maksymalnej amplitudzie widma $S(T)$ wyznaczana jest na podstawie warunku $dS/dT = (dS/de_n)(de_n/dT) = 0$. Przykładowo, dla stosunku $t_1/t_2 = 3$ szybkość emisji może być określona jako $e_n = 1,23/t_1$ lub $e_n = 3,69/t_2$. Proces obliczania widm HRPITS dla różnych okien czasowych, określonych wartościami $t_1, t_2 \dots t_{n-1}, t_n$ realizowany jest za pomocą dedykowanego oprogramowania, tworzącego macierz znormalizowanych amplitud zaników fotoprądu w punktach $t_1, t_2 \dots t_{n-1}, t_n$ dla temperatur $T_1, T_2 \dots T_{m-1}, T_m$, którą można przedstawić w postaci:

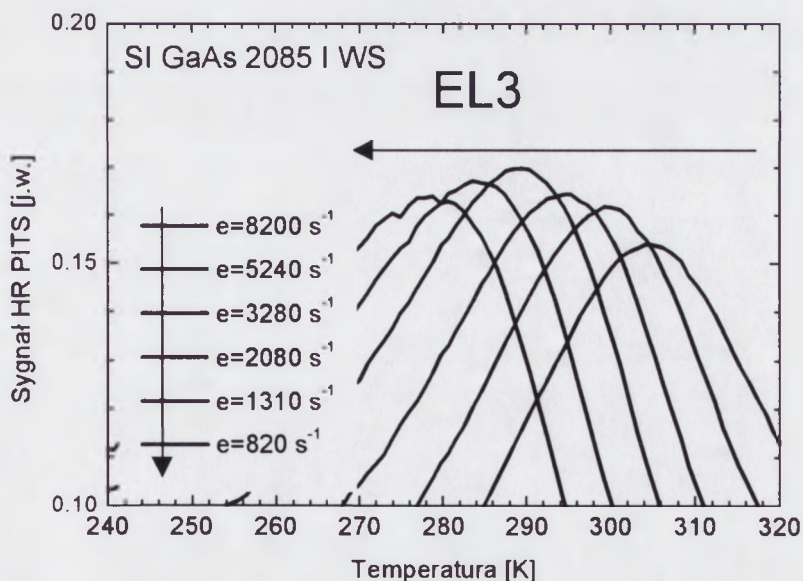
$$\begin{bmatrix} I(T_1, t_1)/I_F(T_1, 0) & \dots & I(T_1, t_{n-1})/I_F(T_1, 0) & I(T_1, t_n)/I_F(T_1, 0) \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ I(T_{m-1}, t_1)/I_F(T_{m-1}, 0) & \dots & I(T_{m-1}, t_{n-1})/I_F(T_{m-1}, 0) & I(T_{m-1}, t_n)/I_F(T_{m-1}, 0) \\ I(T_m, t_1)/I_F(T_m, 0) & \dots & I(T_m, t_{n-1})/I_F(T_m, 0) & I(T_m, t_n)/I_F(T_m, 0) \end{bmatrix} \quad (4.3)$$

Zaniki fotoprądu normalizowane są względem wartości fotoprądu w stanie ustalonym w chwili wyłączenia światła ($t=0$). W przypadku zmian temperatury w zakresie od 20

do 320 K z krokiem 1K liczba wierszy w macierzy (4.3) wynosi 300. Dla zmian punktów próbkowania od 10 μ s do 250 ms macierz ta zawiera 25 kolumn. W wyniku zastosowania procedury korelacyjnej macierz (4.3) przekształcona zostaje w macierz widmową, której kolumny tworzą widma HRPITS dla poszczególnych szybkości emisji. Macierz tę można przedstawić w postaci:

$$\begin{bmatrix} S(T_1, e_1) & \dots & S(T_1, e_{k-1}) & S(T_1, e_k) \\ \vdots & \dots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \dots & \vdots & \vdots \\ S(T_{m-1}, e_1) & \dots & S(T_{m-1}, e_{k-1}) & S(T_{m-1}, e_k) \\ S(T_m, e_1) & \dots & S(T_m, e_{k-1}) & S(T_m, e_k) \end{bmatrix} \quad (4.4)$$

Przykładowe zastosowanie opisanej powyżej procedury do obliczania widm HRPITS na podstawie zaników fotoprądu wywołanych termiczną emisją elektronów z centrów EL3 w SI GaAs ilustruje rys. 4.3.



Rys. 4.3. Zastosowanie nowej procedury do obliczania temperaturowej zależności szybkości emisji na przykładzie centrów EL3 w SI GaAs. Strzałki wskazują kierunek zmian położenia maksimum widm HRPITS ze zmianą szybkości emisji elektronów.

Czasy próbkowania zaników fotoprądu, na podstawie których wyznaczono przedstawione na rys. 4.3 wartości szybkości emisji elektronów, zestawiono w tabeli 4.1.

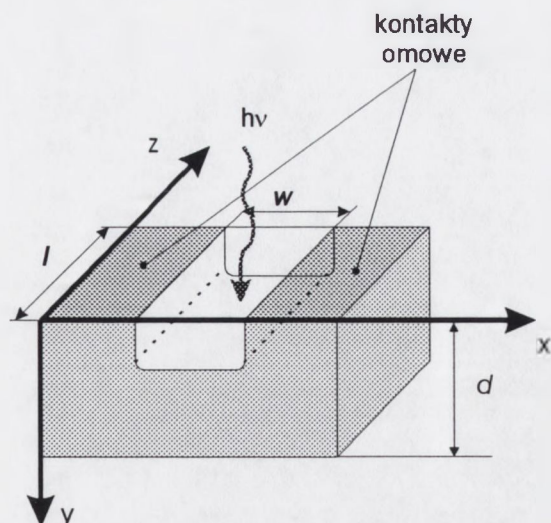
Tabela 4.1. Czasy próbkowania zaników fotoprądu wybrane do wyznaczenia wartości szybkości emisji elektronów z centrów EL3 w SI GaAs.

t_1 [ms]	0,161	0,251	0,401	0,631	1,001	1,601
t_2 [ms]	0,401	0,631	1,001	1,601	2,501	4,001
e [s^{-1}]	8198,76	5239,04	3281,80	2076,07	1314,69	821,99

Postać macierzy (4.4) wskazuje, że w wyniku procesu obliczeniowego otrzymujemy k widm HRPITS odpowiadających poszczególnym wartościom szybkości emisji nośników ładunku $e_1 \dots e_{k-1}, e_k$. W każdym widmie HRPITS obliczonym dla danej szybkości emisji występuje wiele maksimumów wywołanych termiczną emisją nośników ładunku z różnych centrów defektowych. Wartości temperatur odpowiadające poszczególnym maksimumom w widmie HRPITS określane są poprzez aproksymację widma sumą funkcji Gaussa. Dla każdego rodzaju centrów defektowych można więc określić temperaturową zależność szybkości emisji nośników ładunku i przedstawić ją w postaci wykresu Arrheniusa. Energia aktywacji i -tych centrów defektowych oraz pozorny przekrój czynny na wychwytywanie nośników ładunku wyznaczone są metodą regresji liniowej odpowiednio z nachylenia wykresu Arrheniusa i jego przecięcia z osią rzędnych.

4.2.2. Opracowanie procedury wyznaczania koncentracji centrów defektowych

Jak wskazuje niestacjonarny przebieg fotoprądu przedstawiony na rys. 3.7 po pewnym czasie od włączenia oświetlenia (ok. 100 ms) amplituda impulsu fotoprądu osiąga w przybliżeniu stałą wartość. W celu określenia wyrażenia opisującego wartość fotoprądu w stanie ustalonym przeprowadzono analizę procesu optycznej generacji par elektron-dziura oraz procesu transportu nadmiarowych nośników ładunku pod wpływem pola elektrycznego wywołanego przyłożonym napięciem. Przyjęte do tej analizy parametry geometryczne modelu próbki, przedstawionego w układzie współrzędnych prostokątnych, zilustrowano na rys. 4.4.



Rys. 4.4. Model próbki z planarnymi kontaktami omowymi zastosowany do analizy procesu generacji i transportu nośników ładunku.

Zgodnie z rys. 4.4 strumień fotonów o energii $h\nu$, znacznie większej od szerokości przerwy zabronionej, pada w kierunku osi y na powierzchnię próbki zawartą pomiędzy kontaktami omowymi. Szerokość próbki wynosi l , zaś odległość pomiędzy kontaktami równa jest w . Pary elektron-dziura generowane są w obszarze ograniczonym szerokością próbki, odległością pomiędzy kontaktami i głębokością wnikania światła, równą w przybliżeniu odwrotności współczynnika absorpcji α . Koncentracja generowanych par jest znacznie większa od równowagowej koncentracji nośników ładunku w materiale. W przypadku gdy $\alpha d \gg 1$, gdzie d jest grubością próbki, szybkość generacji par elektron-dziura można wyrazić równaniem [80]:

$$G(y) = G_0 e^{-\alpha y} \quad , \quad (4.5)$$

w którym G_0 jest szybkością generacji nośników na powierzchni próbki. W szczególności, dla światła czerwonego o energii fotonów 1,9 eV ($\lambda = 650$ nm), warunek $\alpha d \gg 1$ jest spełniony dla próbek krzemowych ($\alpha = 5,0 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$) i próbek GaAs ($3,0 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$) o grubościach 500 μm . W przypadku gdy $\alpha d \ll 1$ fotony absorbowane są w obszarze ograniczonym grubością próbki i szybkość generacji nadmiarowych nośników ładunku można opisać wyrażeniem [80]:

$$G(y) = \frac{\eta \alpha \lambda P_0}{h \nu A} \quad , \quad (4.6)$$

w którym η jest sprawnością kwantową generacji par elektron-dziura, λ - długością fali światła, A - polem oświetlanej powierzchni, P_0 - mocą promieniowania źródła światła, h - stałą Plancka oraz c - prędkością światła w próżni. Przypadek ten dotyczy próbek krzemu ($\alpha = 115 \text{ cm}^{-1}$) i GaAs ($\alpha = 5 \text{ cm}^{-1}$) oświetlanych światłem o energii fotonów

1,37 eV ($\lambda = 950$ nm).

Szybkość generacji par elektron-dziura na powierzchni próbki ($y=0$) z uwzględnieniem współczynnikiem odbicia R w zależności od parametrów źródła światła można przedstawić jako:

$$G_0 = \eta\alpha(1-R)\frac{\lambda P_0}{hcA} \quad (4.7)$$

Rozkład koncentracji nadmiarowych elektronów w kierunku osi y można wyznaczyć rozwiązując równanie dyfuzji :

$$\frac{\Delta n}{\tau_n} - D_n \frac{d^2 \Delta n}{dy^2} = G_0 e^{-\alpha y} \quad (4.8)$$

w którym Δn jest koncentracją nadmiarowych elektronów, τ_n - czasem życia elektronów oraz D_n - współczynnikiem dyfuzji elektronów. Przyjmując warunek brzegowy:

$$D_n \frac{d\Delta n}{dy} = s\Delta n(0) \Big|_{y=0} \quad (4.9)$$

w którym s jest prędkością rekombinacji powierzchniowej, oraz warunek:

$$\Delta n(\infty) = 0 \quad (4.10)$$

otrzymujemy następującą postać rozkładu koncentracji elektronów:

$$\Delta n(y) = \frac{G_0 \tau_n}{\alpha^2 L_n^2 - 1} \left[\frac{L_n (s + \alpha D_n)}{s L_n + D_n} \exp\left(-\frac{y}{L_n}\right) - \exp(-\alpha y) \right] \quad (4.11)$$

gdzie $L_n = \sqrt{D_n \tau_n}$ jest długością drogi dyfuzji elektronów. Przyjmując, że $\Delta n = \Delta p$, oraz wprowadzając parametr $b = \mu_p / \mu_n$, określający stosunek ruchliwości dziur do ruchliwości elektronów, wielkość fotoprądu wywołanego generacją nadmiarowych par elektron-dziura można wyrazić równaniem:

$$I_F = l \mu_n q (1+b) E \int_0^{\infty} \Delta n(y) dy \quad (4.12)$$

w którym q jest elementarnym ładunkiem elektrycznym, zaś E jest natężeniem pola elektrycznego w obszarze między kontaktami omowymi. Podstawiając wyrażenie (4.11) do równania (4.12) otrzymujemy po przekształceniach:

$$I_F = q l \mu_n (1+b) E \frac{G_0 \tau_n}{(\alpha^2 L_n^2 - 1) \alpha} \left(\frac{\alpha L_n^2 (s + \alpha D_n)}{s L_n + D_n} - 1 \right) \quad (4.13)$$

Wprowadzając następujące założenia:

$$(\alpha L_n)^2 \gg 1 \quad (4.14)$$

$$\frac{\alpha D_n}{s} \gg 1 \quad , \quad (4.15)$$

$$\frac{D_n}{sL_n} \gg 1 \quad , \quad (4.16)$$

wyrażenie (4.13) można uprościć do postaci:

$$I_F = ql(1+b)EG_0^* \mu_n \tau_n \quad , \quad (4.17)$$

gdzie G_0^* równa się G_0/α . Warunki (4.14-4.16) spełnione są zarówno dla krzemu, jaki i dla GaAs. W przypadku energii fotonów 1,9 eV i długości drogi dyfuzji w krzemie $\sim 100 \mu\text{m}$ [81], wyrażenie po lewej stronie nierówności (4.14) osiąga wartość około 50. Dla prędkości rekombinacji powierzchniowej $s=500 \text{ cm/s}$ oraz współczynnika dyfuzji elektronów w krzemie $\sim 60 \text{ cm}^2/\text{s}$ wartości wyrażen po lewej stronie nierówności (4.15) i (4.16) wynoszą odpowiednio 600 i 12. Przyjmując dla GaAs $L_n=10 \mu\text{m}$, $D_n=130 \text{ cm}^2/\text{s}$ i $s=1 \times 10^5 \text{ cm/s}$ [81], wyrażenia po lewej stronie nierówności (4.14), (4.15) i (4.16) osiągają odpowiednio wartości 90, 39 i 1,3.

Równanie (4.17) określa zależność amplitudy impulsu fotoprądu w stanie ustalonym od parametrów źródła światła, właściwości materiału i wytworzonego w próbce pola elektrycznego. Umożliwia ono wyznaczenie iloczynu $\mu_n \tau_n$ w oparciu o zmierzoną wartość amplitudy impulsu fotoprądu. Należy podkreślić fakt, że zgodnie z wyrażeniem (3.8) określenie wartości tego iloczynu jest niezbędne do określenia koncentracji centrów defektowych N_{Ti} na podstawie zarejestrowanych zaników fotoprądu.

Wykorzystując model przedstawiony powyżej oraz wyrażenia (3.7) i (3.8) opisujące kinetykę fotoprądu, koncentrację i -tych centrów defektowych można wyznaczyć z zależności:

$$N_{Ti} = \frac{K_i}{B} \quad , \quad (4.18)$$

w której $B = \mu_n \tau_n C_{eff} qE$. Współczynnik K_i , determinujący amplitudę zaniku fotoprądu wywołanego termiczną emisją nośników ładunku z centrów defektowych, można oszacować na podstawie wielkości maksimum w widmie HRPITS. Zgodnie z procedurą zastosowaną do przekształcenia zaników fotoprądu w widma HRPITS eksperymentalną wartość współczynnika K_i można wyznaczyć z równania:

$$K_i = \frac{AMP_{PITS} I_{F0}}{e_n [\exp(-e_n t_1) - \exp(-e_n t_2)] W} \quad , \quad (4.19)$$

w którym AMP_{PITS} jest wielkością maksimum obserwowanym w widmie HRPITS wskutek termicznej emisji nośników ładunku z jednego rodzaju centrów defektowych, I_{F0} – ustaloną wielkością amplitudy impulsu fotoprądu w chwili wyłączenia światła, W – wzmocnieniem sygnału fotoprądu, zaś t_1 i t_2 oznaczają czasy próbkowania zaniku fotoprądu odpowiednio dla początku i końca okna czasowego. Ponadto, uwzględniając warunki generacji impulsów fotoprądu, oraz przekształcając wyrażenie (4.17), określające ustaloną wielkość amplitudy impulsu fotoprądu, iloczyn $\mu_n \tau_n$, od którego zależy jest współczynnik K_t można wyrazić równaniem:

$$\mu_n \tau_n = \frac{I_{F0} f_{kor}}{q l (1+b) E G_0^*} \quad , \quad (4.20)$$

w którym f_{kor} jest współczynnikiem korekcyjnym związanym z rozkładem pola elektrycznego z uwzględnieniem planarnego układu kontaktów omowych na powierzchni próbki (rys. 4.4). Do obliczeń przyjęto wartość f_{kor} równą 50, określoną na podstawie wzorcowej koncentracji centrów defektowych związanych z atomami miedzi, określonej metodą spektroskopii masowej z wyładowaniem jarzeniowym (GDMS - Glow Discharge Mass Spectroscopy). Szybkość generacji par elektron-dziura $G_0^* = G_0 / \alpha$ wyznaczana jest zgodnie z równaniem (4.7) z uwzględnieniem ilości fotonów padających w jednostce czasu na powierzchnię próbki między kontaktami omowymi. Ilość ta w zależności od mocy źródła promieniowania określona jest wyrażeniem:

$$N_{ph} = \frac{\lambda P_0}{hc} \quad . \quad (4.21)$$

Moc promieniowania stosowanych diod elektroluminescencyjnych określona została za pomocą wzorcowej fotodiody krzemowej typu BPYP 43.

Obliczenia potrzebne do wyznaczenia koncentracji głębokich centrów defektowych przeprowadzane są w arkuszu kalkulacyjnym 1-2-3 Lotus[®] według stworzonego szablonu. Wielkości poszczególnych maksimumów w widmie HRPITS określone są w wyniku aproksymacji funkcją Gaussa, a następnie wielkość każdego maksimum wyrażona w jednostkach dowolnych przeliczana jest na wartość fotoprądu AMP_{PITS} [A] zgodnie z zależnością:

$$AMP_{PITS} [A] = \frac{AMP_{PITS} [j.d.] \times I_{F0}}{W} \quad , \quad (4.22)$$

w której $AMP_{PITS} [j.d.]$ jest wielkością maksimum odczytaną w jednostkach dowolnych z widma HRPITS.

4.2.3. Ocena poprawności procedur wyznaczania parametrów centrów defektowych

W celu sprawdzenia poprawności działania procedury wyznaczania energii aktywacji i pozornego przekroju czynnego na wychwyty nośników oraz procedury wyznaczania koncentracji centrów defektowych obliczono symulowane zaniki fotoprądu, przy założeniu występowania w próbce SI GaAs pięciu znanych pułapek elektronowych. Wartości energii aktywacji, pozornego przekroju czynnego na wychwyty elektronów i typowe dla GaAs koncentracje poszczególnych pułapek zestawiono w tabeli 4.2.

Tabela 4.2. Parametry pułapek przyjęte do obliczenia zaników fotoprądu.

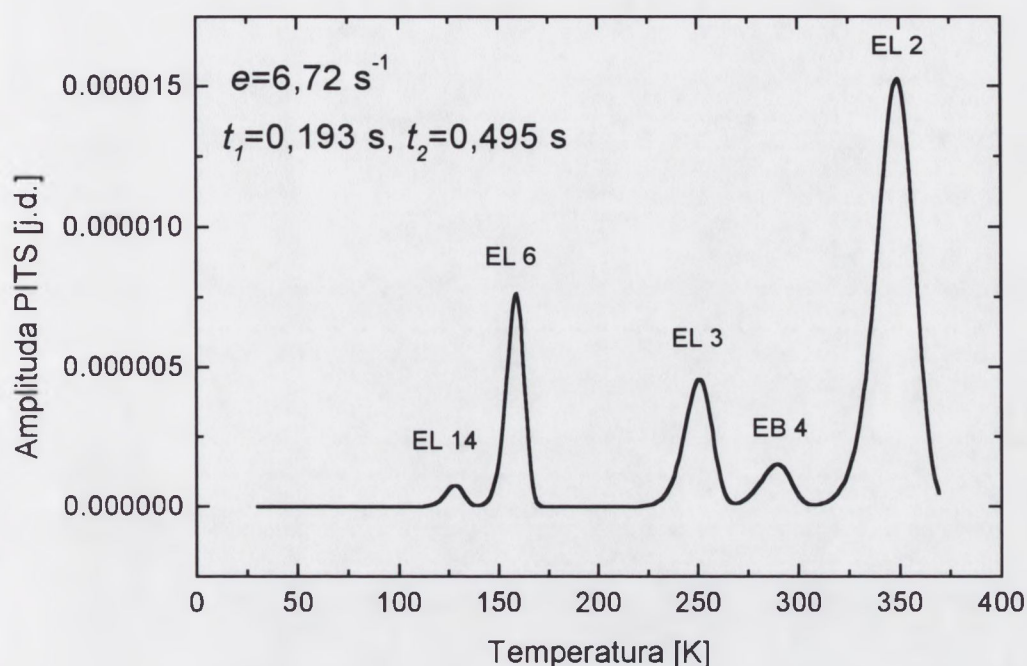
Symbol pułapki	E_a [eV]	σ_a [cm ⁻²]	N_T [cm ⁻³]
EL2	0,82	$1,3 \times 10^{-13}$	$1,0 \times 10^{16}$
EB4	0,71	$8,3 \times 10^{-13}$	$1,0 \times 10^{15}$
EL3	0,575	$1,7 \times 10^{-13}$	$3,0 \times 10^{15}$
EL6	0,35	$1,5 \times 10^{-13}$	$5,0 \times 10^{15}$
EL14	0,215	$5,2 \times 10^{-16}$	$5,0 \times 10^{14}$

Przyjęto ponadto założenie, że zanik fotoprądu obserwowany po wyłączeniu oświetlenia w temperaturze T określony jest równaniami (3.7) oraz (3.8). Jednocześnie, po uwzględnieniu parametrów materiałowych GaAs, do obliczenia temperaturowej zależności szybkości emisji elektronów z poszczególnych pułapek wykorzystano następujące równanie:

$$e_{ni}(T)|_{GaAs} = 2.28 \times 10^{20} \sigma_a T^2 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (4.23)$$

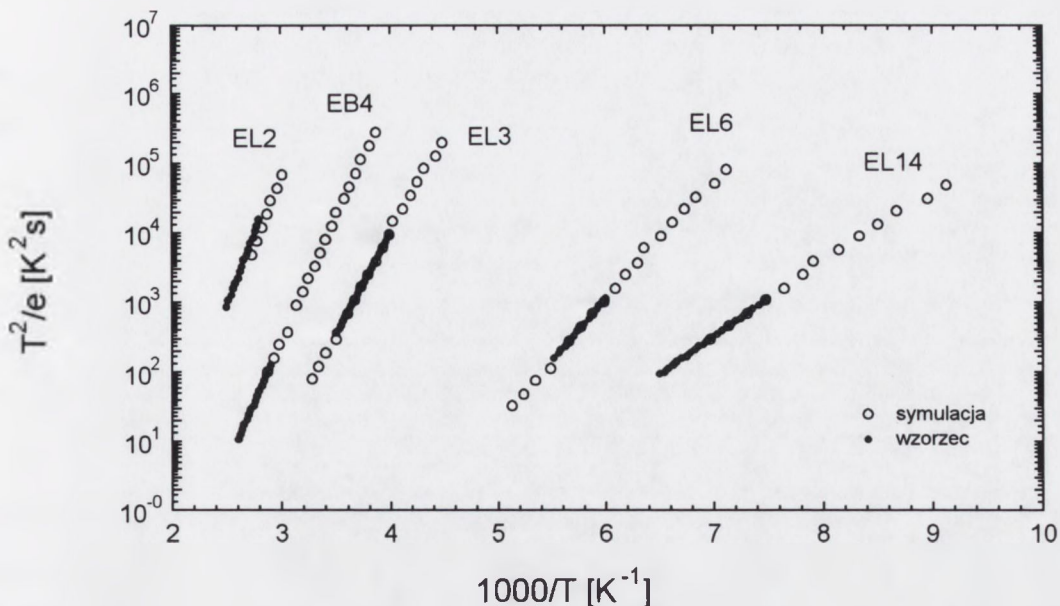
Ponadto założono, że iloczyn ruchliwości i czasu życia elektronów, a także głębokość wnikania światła, równa odwrotności współczynnika absorpcji, nie zmieniają się w funkcji temperatury. Przyjmując typowe dla GaAs parametry materiałowe określono wielkość występującego w równaniu (4.18) parametru $B=9,6 \times 10^{-27}$ Ccm³. Następnie, uwzględniając wartości koncentracji poszczególnych pułapek, wyznaczono wielkości współczynnika K_i ($i=1...5$). Obliczenia zaników fotoprądu przeprowadzono z krokiem 1K w zakresie temperatur od 20 do 370 K. Wykorzystując procedurę opisaną w rozdziale 4.2.1 obliczono macierz widm HRPITS dla wartości szybkości emisji

elektronów w zakresie od $0,65 \text{ s}^{-1}$ do 130000 s^{-1} Przykładowe widmo HRPITS dla szybkości emisji elektronów $6,72 \text{ s}^{-1}$ uzyskane w wyniku zastosowania nowej procedury pokazano na rys. 4.5.



Rys. 4.5. Widmo HRPITS otrzymane w wyniku zastosowania nowej procedury obliczeniowej do analizy symulowanych zaników fotoprądu. Czasy $t_1=0,193 \text{ s}$ oraz $t_2=0,495 \text{ s}$ są odpowiednio czasami początku i końca okna czasowego.

W widmie tym widoczne są maksima związane ze wszystkimi pułapkami przyjętymi do symulacji zaników fotoprądu. Należy podkreślić, że wielkości tych maksimów są proporcjonalne do założonych koncentracji centrów defektowych. Wykresy Arrheniusa, uzyskane na podstawie temperaturowych zmian położenia poszczególnych maksimów dla różnych szybkości emisji, przedstawiono na rys. 4.6. Na rysunku tym naniesiono również wykresy Arrheniusa obliczone na podstawie wartości energii aktywacji i przekroju czynnego na wychwyt elektronów przedstawionych w tabeli 4.2.



Rys. 4.6. Porównanie wykresów Arrheniusa dla pułapek EL2, EB4, EL3, EL6 i EL14, otrzymanych w wyniku zastosowania nowej procedury obliczeniowej do analizy symulowanych zaników fotoprądu, z wzorcowymi wykresami dla tych pułapek wyznaczonymi zgodnie z parametrami przedstawionymi w tabeli 4.2.

Na podstawie wykresów Arrheniusa uzyskanych w wyniku analizy symulowanych zaników fotoprądu (rys. 4.6) obliczono dla poszczególnych pułapek wartości energii aktywacji i pozornego przekroju czynnego na wychwytywanie elektronów. Z kolei, wyznaczając wielkości maksimum w widmie HRPITS i stosując procedurę opisaną w rozdziale 4.2.2 obliczono koncentracje poszczególnych pułapek. Obliczone parametry pułapek EL2, EB4, EL3, EL6 i EL14 oraz odchylenia bezwzględne tych parametrów od wartości początkowych, wynikające z zastosowania nowej procedury obliczeniowej do analizy symulowanych zaników fotoprądu, przedstawiono w tabeli 4.3.

Tabela 4.3. Zestawienie parametrów pułapek uzyskanych w wyniku zastosowania nowej procedury obliczeniowej do analizy symulowanych zaników fotoprądu wraz z odchyleniami bezwzględnymi tych parametrów od wartości początkowych.

Pułapka	E_a [eV]	ΔE_a [eV]	σ_a [cm ⁻²]	$\Delta \sigma_a$ [cm ⁻²]	N_T [cm ⁻³]	ΔN_T [cm ⁻³]
EL2	0,825	0,005	$2,0 \times 10^{-13}$	$7,0 \times 10^{-14}$	$1,0 \times 10^{16}$	0
EB4	0,701	0,009	$6,1 \times 10^{-13}$	$2,0 \times 10^{-13}$	$9,8 \times 10^{14}$	$2,0 \times 10^{13}$
EL3	0,566	0,009	$1,2 \times 10^{-13}$	$5,0 \times 10^{-14}$	$3,0 \times 10^{15}$	0
EL6	0,344	0,006	$1,1 \times 10^{-13}$	$4,0 \times 10^{-14}$	$5,0 \times 10^{15}$	0
EL14	0,205	0,01	$2,2 \times 10^{-16}$	$3,0 \times 10^{-16}$	$4,6 \times 10^{14}$	$4,0 \times 10^{13}$

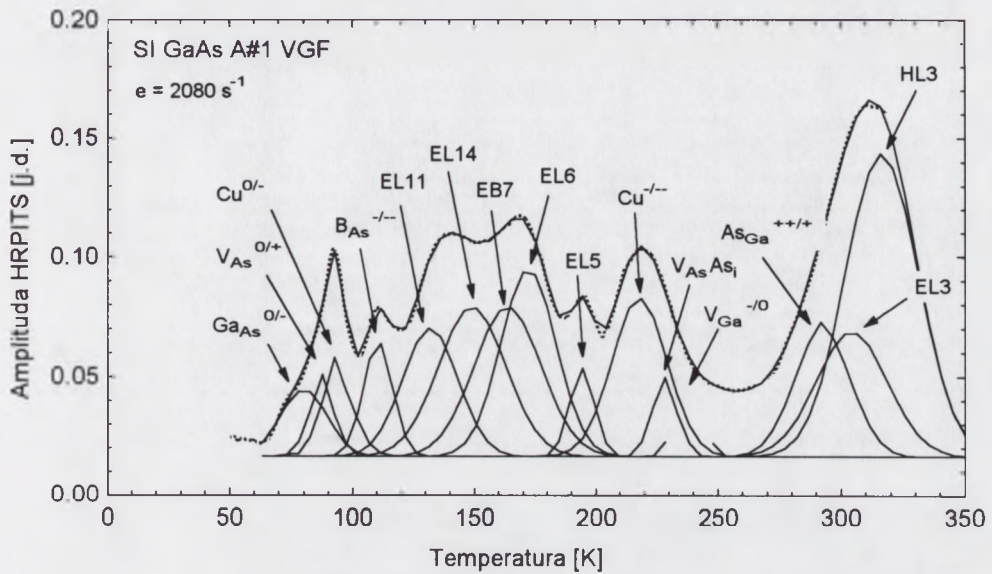
Dane przedstawione w tabeli 4.3 wskazują, że wartości parametrów centrów defektowych uzyskane w wyniku zastosowania nowej procedury obliczeniowej do analizy symulowanych zaników fotoprądu w niewielkim stopniu różnią się od zadanych wartości tych parametrów (tabela 4.2). Fakt ten świadczy o prawidłowym działaniu procedur obliczeniowych opracowanych w celu wyznaczenia energii aktywacji, pozornego przekroju czynnego na wychwyty nośników ładunku i koncentracji centrów defektowych metodą HRPITS. Ponadto, parametry pułapek wyznaczone tą metodą w niedomieszkowanym krysztale Si GaAs oraz w krysztale Si GaAs:Cr porównano z parametrami pułapek określonymi metodą modulowanego fotoprądu (MPC) [82]. Porównanie to wykazało, dobrą zgodność wartości aktywacji i pozornego przekroju czynnego na wychwyty nośników ładunku wyznaczonych za pomocą obu metod. W szczególności, określono poziomy energetyczne $E_c-0,69$ eV i $E_v+0,42$ eV związane odpowiednio ze zmianą stanu ładunkowego centrów $Cr^{2+/3+}$ i $Cr^{4+/3+}$ [82].

4.2.4. Energetyczne rozkłady koncentracji centrów defektowych

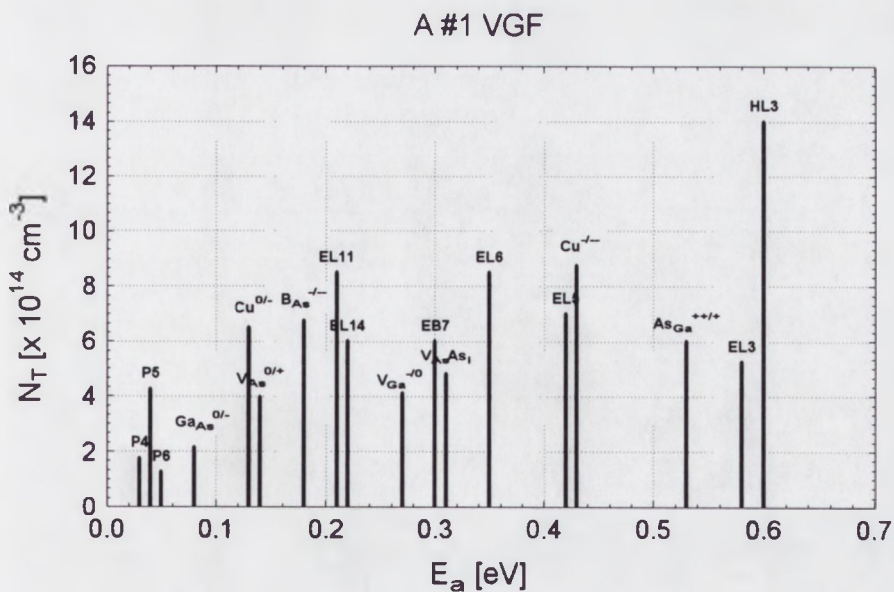
Wyznaczenie energii aktywacji i koncentracji centrów defektowych metodą HRPITS umożliwia przedstawienie struktury defektowej materiału w postaci energetycznych rozkładów koncentracji centrów defektowych. Rozkłady te, szczególnie w przypadku dużej liczby centrów defektowych, pozwalają na szybkie porównanie struktury defektowej materiału poddanego wpływowi różnych czynników technologicznych i znacznie ułatwiają określenie wpływu tych czynników na procesy powstawania defektów.

Po wyznaczeniu energii aktywacji centrów defektowych, zgodnie z procedurą przedstawioną w rozdziale 4.2.1, przeprowadzana jest ich identyfikacja. Polega ona na porównaniu wykresów Arrheniusa wykrytych centrów defektowych z wykresami dla znanych centrów defektowych. W tym celu stworzono zbiór wykresów Arrheniusa dla centrów defektowych występujących w GaAs i Si [83]. Koncentracja centrów defektowych określana jest zgodnie z procedurą opisaną w rozdz. 4.2.2, której pierwszym krokiem jest przedstawienie widma HRPITS w postaci sumy składowych opisanych funkcją Gaussa. Na rysunku 4.7 zilustrowano przykładowe widmo dla próbki półizolującego arsenku galu, otrzymanego metodą pionowego przesuwu gradientu temperatury (VGF), poddane procedurze rozplotu na składowe odpowiadające termicznej emisji nośników ładunku z poszczególnych centrów defektowych. Wartości energii aktywacji dla zidentyfikowanych w danej próbce centrów defektowych oraz wartości koncentracji tych centrów zapisywane są w szablonie programu Statistica[®],

który automatycznie tworzy wykres słupkowy. Na rysunku 4.8 pokazany jest energetyczny rozkład koncentracji centrów defektowych odpowiadający centrom obserwowanym w widmie HRPITS przedstawionym na rys. 4.7.



Rys. 4.7. Aproksymacja widma HRPITS sumą funkcji Gaussa, których temperaturowe położenie maksimum odpowiada szybkości emisji 2080 s^{-1} z poszczególnych centrów defektowych.



Rys. 4.8. Energetyczny rozkład koncentracji centrów defektowych dla próbki SI GaAs utworzony na podstawie widma HRPITS przedstawionego na rys. 4.7.

Należy dodać, że centra P4 ($C_{As}^{0/-}$), P5 (Si_{As}^{-0}) i P6 ($V_{As}^{-/0}$), charakteryzujące się energią aktywacji w zakresie od 0,03 do 0,05 eV, nie są widoczne na rys. 4.7 ponieważ obserwowane były w widmach HRPITS dla szybkości emisji powyżej 10000 s^{-1} . Rozkłady energetyczne koncentracji centrów defektowych dla wszystkich próbek SI GaAs, na podstawie których przeprowadzono analizę porównawczą struktury defektowej, przedstawione są w Załączniku 2.

5. Badanie centrów defektowych w półizolujących kryształach GaAs

Celem badań centrów defektowych z zastosowaniem wysokorozdzielczej spektroskopii fotopradowej było rozszerzenie dotychczasowej wiedzy dotyczącej wpływu warunków wytwarzania na strukturę defektową litych, niedomieszkowanych monokryształów GaAs oraz warstw otrzymywanych metodą niskotemperaturowej epitaksji z wiązek molekularnych (warstwy LT GaAs). W oparciu o porównanie parametrów centrów defektowych wyznaczonych metodą HRPITS z właściwościami defektów określonymi innymi metodami (DLTS, anihilacja pozytonów, ESR) przeprowadzono identyfikację wykrytych centrów defektowych. Porównano strukturę defektową monokryształów litych otrzymanych metodą Czochralskiego z hermetyzacją cieczową (LEC) oraz monokryształów otrzymanych metodą pionowego przesuwu gradientu temperatury (VGF). Określono wpływ warunków obróbki termicznej na strukturę defektową SI GaAs oraz wpływ centrów defektowych na ruchliwość nośników ładunku. W przypadku warstw LT GaAs po raz pierwszy określono właściwości pułapek w warstwach wysokorezystywnych nie wygrzewanych po procesie wzrostu oraz porównano strukturę defektową warstw osadzanych w temperaturze 300 °C i 400 °C.

5.1. Struktura defektowa litych monokryształów GaAs

5.1.1. Charakterystyka próbek

Do badań centrów defektowych wykorzystano próbki pochodzące z monokryształów otrzymanych metodą Czochralskiego z hermetyzacją cieczową (LEC) oraz próbki z monokryształu otrzymanego metodą pionowego przesuwu gradientu temperatury (VGF). Właściwości półizolujących kryształów GaAs wykorzystanych do badań centrów defektowych przedstawiono w Tabeli 5.1. Wszystkie kryształy wytworzone w ITME otrzymane były niskociśnieniową metodą LEC z tygli kwarcowych. Koncentracja centrów EL2 w tych kryształach zmierzona metodą absorpcji optycznej zawierała się w przedziale od $1,26 \times 10^{16}$ do $2,02 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Kryształy te charakteryzowały się w temperaturze pokojowej wysoką ruchliwością hallowską w zakresie od 3564 do 6890 cm^2/Vs . Gęstość dyslokacji w tych kryształach wynosiła od $9,8 \times 10^3$ do $8,0 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$. Określona na podstawie temperaturowej zmiany prądu ciemnego wartość energii Fermiego ekstrapolowana do temperatury zera bezwzględnej wynosiła od 0,4 do 0,8 eV. Większość kryształów po procesie wzrostu poddana została standardowej obróbce termicznej. Niektóre kryształy wygrzewane były

w procesie wielostopniowym, inne zaś nie zostały poddane obróbce termicznej. Większość próbek pochodziła z początku lub końca kryształu (I lub II płaszczyzna). W przypadku kryształu HM-9 do badań wykorzystano również próbki ze środka kryształu: HM-9 II E WS i HM-9 III E. Próbki pochodzące od innych producentów otrzymane zostały metodą LEC (4 próbki) oraz metodą krystalizacji za pomocą pionowego przesuwu gradientu temperatur (1 próbka). Ruchliwość hallowska w tych kryształach była porównywalna z ruchliwością w kryształach wytworzonych w ITME i wynosiła w temperaturze pokojowej od 5430 do 6940 cm^2/Vs .

Tabela 5.1. Parametry próbek monokrystalitów SI GaAs

Próbka	Orientacja	Rezystywność [Ωcm]	Ruchliwość nośników [cm^2/Vs]	Gęstość dyslokacji [cm^{-2}]	Koncentracja EL2 [cm^{-3}]	Energia aktywacji określona z prądu ciemnego [eV]	Obróbka termi- czna	Uwagi/Inne
Kryształy wytworzone w ITME metodą Czochralskiego z hermetyzacją cieczową (LEC)								
1829 #5	(100)	$9,6 \times 10^7$	5450	$7,0 \times 10^4$	-	0,72		gęstość mikrowydzielen - $1,0 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$, rozk.. niejednorodny
2085 I/A	(100)	$2,46 \times 10^7$	5601	-	-	0,72	WW	czystość: As - 6N5, Ga - 6N,
2085 II/A	(100)	$1,99 \times 10^7$	5530	-	-	0,73	WW	ciśnienie: 1,35 bara, nadmiar As, synteza z CO
2085 I WS	(100)	$5,86 \times 10^7$	5317	$4,8 \times 10^4$	$1,36 \times 10^{16}$	0,58	WS	
2085 II WS	(100)	$4,26 \times 10^7$	4848	$8,0 \times 10^4$	$1,55 \times 10^{16}$	0,61	WS	
2085 MA3/4#5	(100)	$7,25 \times 10^7$	6060	-	-	0,62	WW	
2088 I/A	(100)	$7,20 \times 10^7$	6890	-	-	0,74	WW	czystość: As - 6N, Ga - 6N, ciśnienie: 1,2 bara, synteza z CO
2088 II/A	(100)	$3,84 \times 10^7$	5253	-	-	0,80	WW	
2088 I WS	(100)	$3,56 \times 10^7$	5654	$1,8 \times 10^4$	$1,58 \times 10^{16}$	0,64	WS	
2088 II WS	(100)	$3,64 \times 10^7$	4917	$5,9 \times 10^4$	$1,46 \times 10^{16}$	0,60	WS	
2081 I E WS	(100)	$4,10 \times 10^7$	4683	$5,6 \times 10^4$	-	0,65	WS	czystość: As - 6N, Ga - 7N, ciśnienie: 1,4 bara, synteza z CO
2081 II WS	(100)	$2,42 \times 10^7$	4922	$6,75 \times 10^4$	$1,61 \times 10^{16}$	0,57	WS	
2122 I E WS	(100)	$4,91 \times 10^7$	6159	-	$1,60 \times 10^{16}$	0,65	WS	ciśnienie: 1,5 bara, synteza z CO
2122 II E WS	(100)	$2,28 \times 10^7$	5883	-	$2,02 \times 10^{16}$	0,68	WS	

2109 I/A	(111)	$1,14 \times 10^8$	4771	-	$1,51 \times 10^{16}$	0,83	WS	ciśnienie: 1,4 bara, synteza z CO
2109 II/A	(111)	$9,97 \times 10^7$	4735	-	$1,26 \times 10^{16}$	0,40	WS	
G/ITME Nr7#6	(100)	$2,8 \times 10^8$	5122	$< 8,8 \times 10^4$	-	0,54		
HM-9 I E WS	(100)	$7,84 \times 10^7$	4866	-	$1,26 \times 10^{16}$	0,64	WS	ujemna amp. niest. przeb. fotopądu powyżej 315 K
HM-9 II E WS	(100)	$3,79 \times 10^7$	4917	-	-	0,54	WS	ciśnienie: 3,2 bara, synteza z CO
HM-9 III E	(100)	$1,89 \times 10^7$	4970	$1,6 \times 10^4$	-	0,68	N	
HM-9 IV E	(100)	$4,67 \times 10^7$	3564	$9,8 \times 10^3$	-	0,53	N	ciśnienie: 3,2 bara, synteza z CO
Kryształy wytworzone przez innych producentów								
A #1 VGF	(100)	$8,8 \times 10^7$	5430	$< 5,0 \times 10^3$		0,72		Metoda krystalizacji poprzez pionowy przesuw gradientu temperatur (VGF)
FR #3	(100)	$1,6 \times 10^7$	5889			0,62		LEC; ujemna amp. niest. przeb. fotopądu powyżej 300 K; gęstość mikrowydzieleń - $1,6 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$, rozk. jednorodny
M-A W#84 F	(100)	$1,06 \times 10^7$	5816	$< 2,0 \times 10^5$		0,69		LEC; ujemna amp. - j.w.
LI #11	(100)	$2,95 \times 10^6$	6940	$< 6,0 \times 10^4$		0,67		LEC; ujemna amp. - j.w.
SUL/10 #3	(100)	$2,6 \times 10^7$	6915	$< 6,0 \times 10^4$		0,71		LEC; ujemna amp. - j.w.

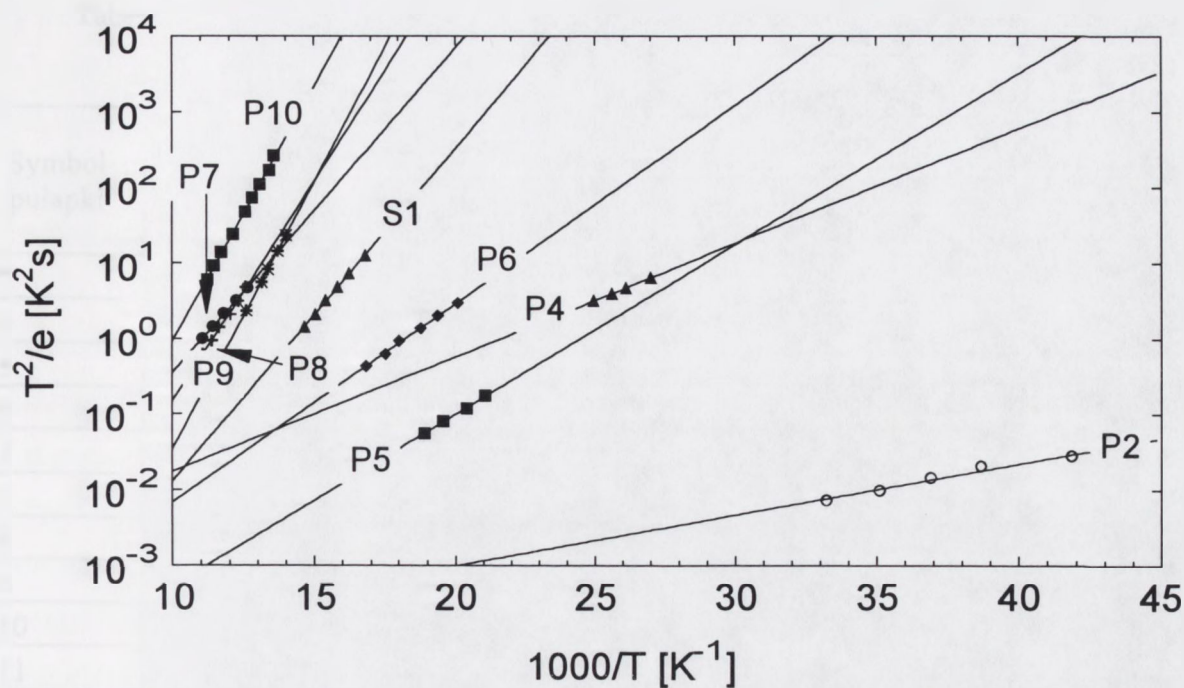
Oznaczenia przyjęte w tabeli: WS – wygrzewanie standardowe, WW – wygrzewanie wielostopniowe, N – kryształ niewygrzewany.

5.1.2. Identyfikacja centrów defektowych

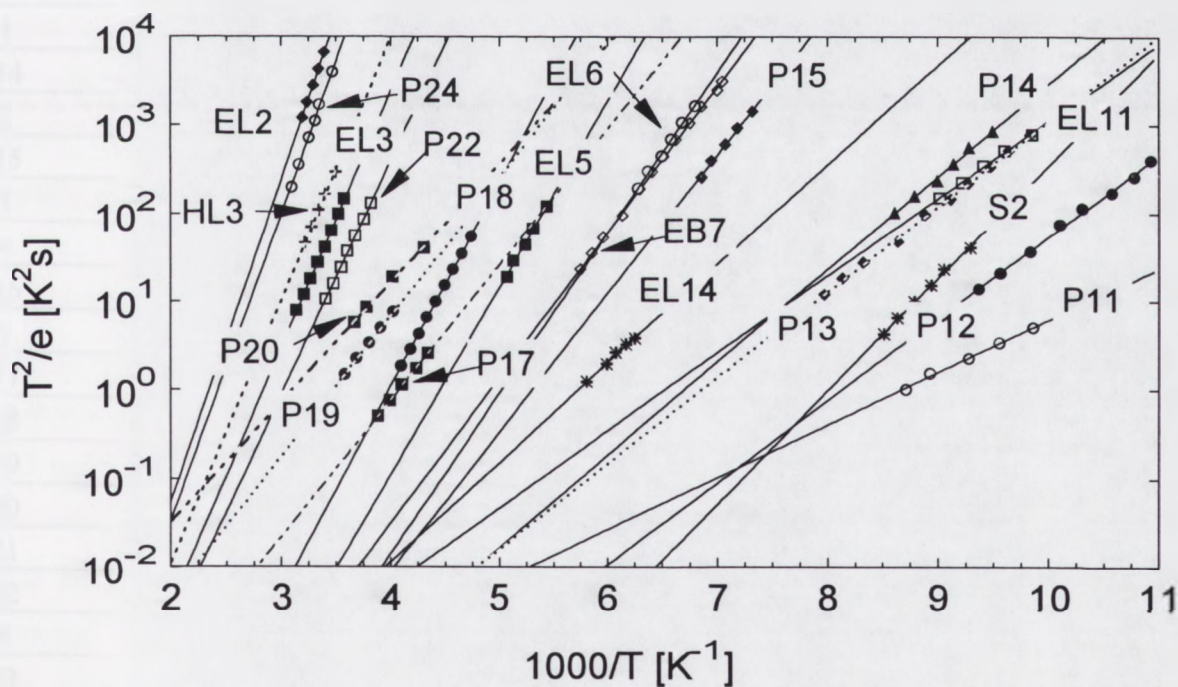
Na rysunkach 5.1 i 5.2 przedstawiono wykresy Arrheniusa dla centrów defektowych wykrytych w litych monokryształach SI GaAs. Wykresy te ilustrują charakterystyczne dla poszczególnych pułapek temperaturowe zależności szybkości emisji nośników ładunku i umożliwiają określenie wartości energii aktywacji i pozornego przekroju czynnego na wychwyt nośników. Parametry te wraz z identyfikacją centrów defektowych przeprowadzoną głównie w oparciu o porównanie wykresów Arrheniusa uzyskanych metodą HRPITS z wykresami Arrheniusa wyznaczonymi dla centrów defektowych w niskorezystywnym GaAs metodą DLTS (Załącznik 1) zestawiono w tabeli 5.2. Widoczne w Załączniku 1 przesunięcia pomiędzy wykresami Arrheniusa otrzymanymi metodą DLTS i metodą HRPITS spowodowane są wpływem pola elektrycznego na szybkość emisji nośników ładunku. Podczas pomiarów HRPITS pole elektryczne w obszarze czynnym pomiędzy kontaktami omowymi wynosiło 285 V/cm, zaś w przypadku pomiarów DLTS pole elektryczne w warstwie ładunku przestrzennego wynosi zazwyczaj $\sim 1,0 \times 10^5$ V/cm. Zgodnie z mechanizmem Poole'a-Frenkela [84,85] oraz modelem przedstawionym w pracy Dussela i Bube'a [86] pole elektryczne zmienia szybkość emisji o czynnik $\exp\left(\beta E^2/kT\right) \times E^{-3/2}$, w którym $\beta = (q^3/\pi\epsilon)^{1/2}$. Malenie szybkości emisji proporcjonalnie do $E^{-3/2}$ spowodowane jest oddziaływaniem pola elektrycznego na przekrój czynny na wychwyt nośników ładunku [86]. Tak więc, w Załączniku 1 przy wynikach otrzymanych metodą DLTS podano wielkość pola elektrycznego z uwzględnieniem której wyniki te będą zgodne z wynikami uzyskanymi metodą HRPITS. Oprócz wyników otrzymanych metodą DLTS do identyfikacji wykrytych centrów defektowych wykorzystano także opublikowane wyniki badań przeprowadzonych metodą fotoluminescencji, metodą spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni, metodą termostymulowanego prądu, metodą hallowską i metodą anihilacji pozytonów.

Wykresy Arrheniusa przedstawione na rys. 5.1 dotyczą płytkich pułapek o energiach aktywacji w zakresie od 0,013 do 0,14 eV obserwowanych w przedziale temperatur 22 - 100 K. Należy podkreślić fakt, że pułapki te nie były dotychczas obserwowane konwencjonalną metodą PITS. Ponadto, tylko dla niektórych z tych

pułapek możliwe jest porównanie ich parametrów z wynikami badań otrzymanymi metodą DLTS. Jak wynika z danych przedstawionych w tabeli 5.2, pułapki P2 charakteryzują się najmniejszą energią aktywacji równą 0,013 eV. Pułapki te można przypisać płytkim donorom występującym w SI GaAs wskutek zanieczyszczenia krzemem lub siarką. Zanieczyszczenia te są typowe dla GaAs i ich koncentracja wynosi zazwyczaj $\sim 1,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ [1,87]. Określone metodą fotoluminescencji poziomy energetyczne centrów $S_{As}^{0/+}$ i $Si_{Ga}^{0/+}$ wynoszą około $E_c - 6 \text{ meV}$ [6,88]. Jednocześnie, jak wskazują wyniki badań przedstawione w pracy [89], energia aktywacji donorowych centrów wodoropodobnych przy znacznym nadmiarze arsenu w kryształach GaAs może wynosić 11 meV. Koncentracja centrów P2 nie została wyznaczona, ponieważ nie są one obserwowane w widmie HRPITS przy szybkości emisji nośników ładunku 2080 s^{-1} , dla której wyznaczano koncentrację centrów defektowych. Należy dodać, że centra te manifestują się przy bardzo dużych szybkościach emisji w zakresie $13000 - 123000 \text{ s}^{-1}$. Pułapki P4 (0,03 eV) i P5 (0,04 eV) są prawdopodobnie płytkimi akceptorami związanymi odpowiednio z zanieczyszczeniem węglem i krzemem. Określona na podstawie widm fotoluminescencji i fotoprzewodnictwa energia aktywacji centrów $C_{As}^{0/-}$ i $Si_{As}^{0/-}$ wynosi odpowiednio $E_v + 0,027 \text{ eV}$ i $E_v + 0,035 \text{ eV}$ [6,90,91]. Pułapki P6 (0,05 eV) są prawdopodobnie lukami arsenowymi V_{As}^{-0} . Luki te obserwowane były głównie w niskorezystywnym GaAs napromieniowanym neutronami lub elektronami. Energia aktywacji tych luk określona metodą DLTS, metodą hallowską i metodą anihilacji pozytonów wynosi odpowiednio $E_c - 0,041 \text{ eV}$ (centra E_{n1} [92]), $E_c - 0,045 \text{ eV}$ [88] i $E_c - 0,046 \text{ eV}$ [13]. Metodą anihilacji pozytonów stwierdzono ponadto, że koncentracja luk arsenowych w półizolującym GaAs może zawierać się w zakresie $1,0 \times 10^{15} - 1,0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [12,13]. W świetle tych wyników pułapki P9 (0,14 eV) mogą być przypisane lukom arsenowym $V_{As}^{0/+}$. Jak wynika z danych przedstawionych w Załączniku 1 wykres Arrheniusa dla pułapek P9 (0,14 eV), wyznaczony metodą HRPITS, jest zgodny z wykresem Arrheniusa wykreślonym na podstawie parametrów centrów defektowych identyfikowanych z lukami arsenowymi w pracach [20,92]. Jednocześnie, energia aktywacji luk arsenowych $V_{As}^{0/+}$ wyznaczona metodą DLTS w próbkach napromieniowanych neutronami (centra E_{n2} [92]), metodą hallowską w GaAs napromieniowanym elektronami (centra E_2 [88]) i metodą anihilacji pozytonów w półizolującym GaAs [13] wynosi $E_c - 0,140 \text{ eV}$.



Rys. 5.1. Temperaturowe zależności szybkości emisji w zakresie temperatur 22-100 K dla pułapek wykrytych w SI GaAs.



Rys. 5.2. Temperaturowe zależności szybkości emisji w przedziale temperatur 90-320 K dla pułapek wykrytych w SI GaAs.

Tabela 5.2. Identyfikacja centrów defektowych wykrytych metodą HRPITS w litych kryształach SI GaAs.

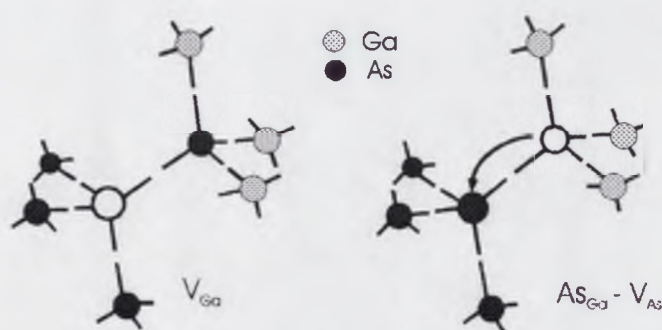
Symbol pułapki	Energia aktywacji [eV]	T_{\max} (e=2080 s ⁻¹) [K]	σ_e [cm ⁻²]	σ_h [cm ⁻²]	Identyfikacja
P2	0,013	16*	-	1,3x10 ⁻¹⁷	S _{As} ^{0/+} lub Si _{Ga} ^{0/+}
P4	0,03	39	-	7,0x10 ⁻¹⁹	C _{As} ^{0/-}
P5	0,04	45	-	3,0x10 ⁻¹⁶	Si _{As} ^{-/0}
P6	0,05	55	2,5x10 ⁻¹⁶	-	V _{As} ^{-/0}
S1	0,09	68	-	1,0x10 ⁻¹⁵	B _{As} ^{0/-}
P7	0,08	75	-	3,0x10 ⁻¹⁷	Ga _{As} ^{0/-}
P8	0,12	82	-	5,0x10 ⁻¹⁵	V _{Ga} ^{+/0}
P9	0,14	85	3,0x10 ⁻¹³	-	V _{As} ^{0/+}
P10	0,13	90	-	3,5x10 ⁻¹⁵	Cu ^{0/-}
P11	0,12	101	-	1,0x10 ⁻¹⁶	Si _{Ga} -Si _{As}
P12	0,18	110	-	1,0x10 ⁻¹³	B _{As} ^{-/--}
S2	0,25	116	7,0x10 ⁻¹¹	9,0x10 ⁻¹²	V _{As} -As _i
P13	0,19	125	-	2,5x10 ⁻¹⁵	Ga _{As} ^{-/--}
D1	0,17	125	9,0x10 ⁻¹⁵	-	EL11
P14	0,21	131	5,0x10 ⁻¹⁴	-	EL17
D2	0,22	143	1,0x10 ⁻¹⁴	-	EL14 , V _{Ga} -V _{As}
P15	0,29	155	9,0x10 ⁻¹³	1,0x10 ⁻¹³	HB6
D3	0,30	165	3,0x10 ⁻¹³	-	EB7
D4	0,35	175	3,0x10 ⁻¹²	-	EL6 , As _{Ga} -V _{As}
P16	0,32	187	-	1,0x10 ⁻¹⁴	HL7
D5	0,42	198	9,0x10 ⁻¹³	-	EL5 , As _{Ga} -V _{Ga}
P17	0,30	205	6,5x10 ⁻¹⁵	-	ET2
P18	0,43	217	-	5,0x10 ⁻¹²	Cu ^{-/--}
P19	0,31	230	1,0x10 ⁻¹⁵	2,0x10 ⁻¹⁶	V _{As} -As _i
P20	0,27	240	-	9,0x10 ⁻¹⁸	V _{Ga} ^{0/-}
P21	0,52	254	-	3,0x10 ⁻¹³	V _{Ga} ^{2-/3-}
P22	0,53	277	-	6,0x10 ⁻¹⁴	As _{Ga} ^{+/+/+}
D6	0,58	293	5,0x10 ⁻¹²	-	EL3 , O _i -V _{As}
P23	0,60	306	-	8,0x10 ⁻¹³	HL3 (Fe)
P24	0,69	330*	-	6,0x10 ⁻¹⁴	HL9
D7	0,76	355*	1,0x10 ⁻¹²	-	EL2, As _{Ga} ^{0/+}

* ekstrapolowana wartość temperatury określająca położenie pików w widmie HRPITS dla szybkości emisji nośników ładunku 2080 s⁻¹.

Na podstawie wykresów Arrheniusa przedstawionych w Załączniku 1 pułapki P7 (0,08 eV) przypisane zostały defektom antystrukturalnym $\text{Ga}_{\text{As}}^{0\cdot}$. Energia aktywacji tych pułapek zgodna jest z energią aktywacji $E_v+0,078$ eV określoną metodą hallowską [94], metodą DLTS i metodą fotoluminescencji dla centrów defektowych typowych dla GaAs z nadmiarem galu. Wykresy Arrheniusa przedstawione w Załączniku 1 wskazują, że pułapki P13 (0,19 eV) mogą być przypisane defektom antystrukturalnym $\text{Ga}_{\text{As}}^{+}$. Defekty te charakteryzują się energią aktywacji E_v+204 meV i obserwowane są wraz z centrami $E_v+0,078$ eV w półizolującym GaAs napromieniowanym elektronami oraz w materiale niskorezysytywnym otrzymywanym z cieczy wzbogaconej w gal [10,95]. W świetle wyników przedstawionych w pracy [1] w SI GaAs z nadmiarem Ga dominują centra defektowe będące podwójnymi akceptorami, których energie aktywacji wynoszą $E_v+0,077$ eV i $E_v+0,200$ eV, odpowiednio dla stanu ładunkowego $\text{A}^{0\cdot}$ i A^{+} . Pułapki S1 (0,09 eV) i P12 (0,18 eV) charakteryzujące się energią aktywacji zbliżoną odpowiednio do energii aktywacji pułapek P7 (0,08 eV) i P13 (0,19 eV) mogą być zidentyfikowane z parą defektów $\text{B}_{\text{As}}^{0\cdot}$ ($E_v+0,078$ eV) i B_{As}^{+} ($E_v+0,203$ eV) [58,59]. Na podstawie analiz chemicznych stwierdzono, że koncentracja atomów boru w półizolujących kryształach GaAs może być porównywalna z koncentracją atomów węgla i wynosić ponad $1,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ [59]. W przypadku kryształów wyciąganych z cieczy w tyglach z pBN źródłem zanieczyszczenia borem jest materiał tyglowy, zaś w kryształach otrzymywanych z cieczy w tyglach kwarcowych źródłem zanieczyszczenia borem jest B_2O_3 stosowany do hermetyzacji cieczy. Należy dodać, że koncentracja atomów boru w kryształach GaAs silnie zależna jest od wilgotności (zawartości H_2O) w materiale hermetyzującym. Większa koncentracja atomów boru występuje przy małej zawartości H_2O w B_2O_3 . Podwójne akceptory B_{As} manifestują się poprzez linie lokalnych drgań sieci obserwowane metodą spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni przy 601 cm^{-1} i 628 cm^{-1} [58,59,96]. Pułapki P10 (0,13 eV) zidentyfikowane są z centrami $\text{Cu}^{0\cdot}$. Jak wskazują wyniki przedstawione w Załączniku 1 wykresy Arrheniusa wyznaczone dla tych pułapek metodą HRPITS są zgodne z wykresami otrzymanymi metodą admitancyjną dla centrów $\text{Cu}^{0\cdot}$ [26]. Z kolei pułapki P18 (0,43 eV) przypisane są centrom Cu^{+} . Jak wskazują dane przedstawione w Załączniku 1 obserwowana jest dobra zgodność wykresów Arrheniusa wyznaczonych dla tych pułapek metodą HRPITS z wykresami otrzymanymi metodą DLTS dla centrów Cu^{+} [25,26]. Pułapki P11 (0,12 eV) można z pewnym prawdopodobieństwem przypisać kompleksom $\text{Si}_{\text{Ga}}-\text{V}_{\text{Ga}}$ lub $\text{Si}_{\text{Ga}}-\text{Si}_{\text{As}}$. Poziomy energetyczne tych kompleksów wyznaczone metodą fotoluminescencji położone są w odległości 0,1 eV od wierzchołka pasma walencyjnego

[6]. Kompleksy te obserwowane są również metodą spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni oraz metodą spektroskopii ramanowskiej [96-98].

Pułapki D1 (0,17 eV), D2 (0,22 eV), D3 (0,30 eV), D4 (0,35 eV), D5 (0,42 eV), D6 (0,58 eV) i D7 (0,76 eV) zostały odpowiednio przypisane znanym pułapkom elektronowym EL11, EL14, EB7, EL6, EL5, EL3 i EL2 często obserwowanym w GaAs metodą DLTS [21]. Zgodność wykresów Arrheniusa wyznaczonych dla tych pułapek metodą HRPITS oraz metodą DLTS przedstawiona została na rysunkach zamieszczonych w Załączniku 1. W chwili obecnej brak jest wyników eksperymentalnych pozwalających na określenie konfiguracji atomowej centrów defektowych EL11 i EB7. Warto jednak dodać, że pułapki elektronowe o energii aktywacji 0,17 eV obserwowane są w krysztalach GaAs metodą hallowską i mogą być związane z kompleksami w skład których wchodzi luk arsenowe [99]. Pułapki EL14 mogą być identyfikowane z centrami E(0.23) o energii aktywacji $E_c-0,23$ eV obserwowanymi w GaAs napromieniowanym elektronami [20,100]. Na podstawie zmian koncentracji tych centrów w procesie obróbki termicznej napromieniowanego GaAs stwierdzono, że mogą być one przypisane kompleksom złożonym z luk galowych i luk arsenowych ($V_{Ga}-V_{As}$) [20]. Pułapki EL6 są obok centrów EL2 najszerzej zbadanymi centrami defektowymi w GaAs. Koncentracja ich jest często porównywalna z koncentracją centrów EL2 [20,101] i w świetle wyników badań przeprowadzonych w ostatnich latach metodą DLTS [24,99,102,103] i metodą anihilacji pozytonów [12,104] centra te można przypisać kompleksom złożonym z antystrukturalnych atomów arsenu i luk arsenowych ($As_{Ga}-V_{As}$). Mechanizm powstawania kompleksów $As_{Ga}-V_{As}$ w sieci GaAs ilustruje rys. 5.3.



Rys. 5.3. Powstawanie kompleksów $As_{Ga}-V_{As}$ w GaAs wskutek anihilacji luk galowych.

Zgodnie z modelem przedstawionym na rys. 5.3 kompleksy te generowane są wskutek wypełniania luk galowych poprzez przeskok atomów arsenu z pozycji węzłowych w najbliższym sąsiedztwie luk galowych. Centra EL5 często występują wraz z centrami EL6 zarówno jako centra wzrostowe [101,105], jak i centra radiacyjne w GaAs napromieniowanym elektronami [103]. Koncentracja centrów EL5 może się jednak znacznie różnić od koncentracji centrów EL6 w zależności od warunków obróbki termicznej [101,103]. Jak pokazano w pracy [101] wzrost temperatury wygrzewania od 700 do 750 °C może powodować z jednej strony silny spadek koncentracji centrów EL6, z drugiej zaś znaczny wzrost koncentracji EL5. Zgodnie z mechanizmem zaproponowanym dla wyjaśnienia zmian koncentracji centrów EL5 i EL6 w funkcji temperatury wygrzewania centra EL5 identyfikowane są jako kompleksy złożone z antystrukturalnych atomów arsenu i luk galowych ($As_{Ga}-V_{Ga}$) [101]. Centra EL3 zidentyfikowane zostały jako kompleksy złożone z międzywęzłowych atomów tlenu i luk arsenowych (O_i-V_{As}). Podstawę dla tej identyfikacji stanowią wyniki badań otrzymane metodą DLTS w powiązaniu z wynikami uzyskanymi metodą spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni [28,29]. Jak wskazują rezultaty przedstawione w pracy [29] centrom EL3 odpowiada linia lokalnych drgań sieci występująca przy 715 cm^{-1} . Centra EL2 w świetle dotychczasowych badań identyfikowane są jako antystrukturalne atomy arsenu As_{Ga} [106-108]. Podstawą tej identyfikacji są wyniki otrzymane metodą ESR [55,106], metodą fotoluminescencji [106,108] i metodą spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni [106,108]. W szczególności, za modelem centrum EL2 jako izolowanego defektu antystrukturalnego w podsieci galu przemawiają wyniki pomiarów linii zerofononowej przejść wewnątrzcentrowych oraz wyniki pomiarów fotoluminescencji przeprowadzonych pod działaniem ciśnień jednoosiowych [108]. Zgodnie z tym modelem przejścia centrów EL2 do stanu metastabilnego, zachodzące pod wpływem działania fotonów o energii $0,9 < h\nu < 1,35\text{ eV}$ w temperaturze poniżej 100 K, spowodowane są rozerwaniem jednego z czterech wiązań defektu $As_{Ga}-As$ i powstaniem luki galowej V_{Ga} oraz międzywęzłowego atomu arsenu As_i [106,108]. Z drugiej strony, badania procesu wychwytu elektronów przez centra EL2 wykazały, że metastabilność wywołana jest wzbudzonym stanem $EL2^*$ związanym z pasmem L, zaś wychwyt elektronów przez centra EL2 w stanie podstawowym poprzedzony jest ich emisją ze stanu wzbudzonego $EL2^*$ do pasma L [107]. Należy dodać, że wyznaczone eksperymentalnie wartości energii aktywacji centrów EL2 identyfikowanych z defektami $As_{Ga}^{0/+}$ zawierają się w przedziale od 0,65 do 0,83 eV w zależności od struktury defektowej GaAs [102,106,109]. Można więc przypuszczać, że właściwości

centrów EL2 zależą również od rodzaju i ilości innych defektów punktowych, np. międzywęzłowych atomów arsenu lub luk galowych, znajdujących się w najbliższym otoczeniu izolowanego defektu As_{Ga} [102,106].

Centra P14 (0,21 eV) i P17 (0,30 eV), zgodnie z wykresami Arrheniusa przedstawionymi w Załączniku 1, przypisane zostały pułapkom elektronowym – odpowiednio znanym jako centra EL17 i ET2, których konfiguracja atomowa nie została dotychczas zaproponowana [21,24,91]. Podobnie, centra P15 (0,29 eV) i P16 (0,32 eV) identyfikowane są odpowiednio z pułapkami dziurowymi HB6 (0,29 eV) i HL7 (0,35 eV) o nieznannej konfiguracji atomowej [25]. Należy dodać, że centra HB6 obserwowane były w krysztalach GaAs napromieniowanych elektronami i prawdopodobnie są kompleksami złożonymi z defektów rodzimych lub kompleksami złożonymi z defektów rodzimych i atomów zanieczyszczeń [89]. Parametry centrów P19 (0,31 eV) zbliżone są do parametrów pułapek elektronowych $E3$ ($E_c-0,30$ eV, $\sigma_e=4,0 \times 10^{-15}$ cm²), które w pracy [20] identyfikowane są jako kompleksy luk arsenowych i międzywęzłowych atomów arsenu ($V_{As}-As_i$). Z kompleksami tymi mogą być także związane centra S2 (0,25 eV) odpowiadające pułapkom dziurowym $H1$ ($E_v+0,25$ eV) [20]. Centra P20 (0,27 eV) i P21 (0,52 eV) mogą być przypisane pułapkom dziurowym HGX ($E_v+0,29$ eV) i HGZ ($E_v+0,57$ eV), które obserwowane były przez autorów pracy [109] w wygrzewanych płytkach GaAs z nadmiarem arsenu. Wartości energii aktywacji tych pułapek zbliżone są do wyznaczonych teoretycznie wartości energii jonizacji luk galowych V_{Ga}^{-0} i V_{Ga}^{3-2-} równych odpowiednio $E_v+0,25$ eV i $E_v+0,52$ eV [14]. Pułapki P22 (0,52 eV) identyfikowane są z defektami antystrukturalnymi As_{Ga}^{+++} . Jak wskazują wyniki przedstawione w Załączniku 1 występuje dobra zgodność wykresów Arrheniusa dla pułapek P22 (0,52 eV) i dziurowych pułapek HM1 (0,52 eV), wykrytych metodą DLTS w GaAs typu p [110], które przypisane zostały podwójnie zjonizowanym centrom donorowym EL2 $^{+++}$ [111]. Centra P23 (0,60 eV) identyfikowane są z pułapkami dziurowymi HL3 (Załącznik 1), które związane są z obecnością atomów żelaza w GaAs. Żelazo obok miedzi jest najczęściej występującym zanieczyszczeniem w krysztalach GaAs tworzącym w przerwie zabronionej głębokie stany energetyczne. Badania metodą spektrometrii mas jonów wtórnych (SIMS) wykazały, że koncentracja atomów żelaza w GaAs może wynosić powyżej $1,0 \times 10^{15}$ cm⁻³ [1,110]. Centra P24 (0,69 eV) identyfikowane są z pułapkami dziurowymi HL9 (Załącznik 1) często występującymi w niedomieszkowanych krysztalach GaAs [19]. Pułapki HL9, których koncentracja

zależna jest od wilgotności topnika (B_2O_3), związane są prawdopodobnie z zanieczyszczeniem kryształu GaAs atomami tlenu [19].

5.1.3. Wpływ technologii otrzymywania monokryształów na właściwości i koncentrację centrów defektowych

W poddanych kontroli kryształach GaAs wykryto ponad 30 pułapek, z których większość została zidentyfikowana w oparciu o opracowany katalog parametrów centrów defektowych. Wykryte pułapki charakteryzują się energią aktywacji w zakresie od 0,013 do 0,76 eV i są związane z defektami rodzimymi, kompleksami defektów rodzimych oraz zanieczyszczeniami. Należy podkreślić fakt, że struktura defektowa półizolujących kryształów GaAs jest bardzo złożona i występujące w nich defekty punktowe są nie tylko rezultatem określonej stechiometrii, ale również wynikiem procesów generacji dyslokacji i powstawania mikrowydzień arsenowych. Kryształy te otrzymywane są bowiem z cieczy wzbogaconej w arsen [1]. Koncentracja dyslokacji w kryształach otrzymanym metodą VGF wynosi $5,0 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$, zaś w kryształach wytworzonych metodą LEC zawiera się w przedziale $1,0 \times 10^4 - 1,0 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$. Kryształy te charakteryzują się różnym rozkładem mikrowydzień arsenowych, których gęstość może wynosić $1,0 \times 10^6 - 1,0 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$. Koncentracja zanieczyszczeń w tych kryształach może zawierać się w przedziale $1,0 \times 10^{14} - 5,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ [1]. Częstość występowania wykrytych centrów defektowych w poszczególnych kryształach SI GaAs ilustruje Tabela 5.3.

Jak wskazują dane zawarte w tabeli 5.3 można wyróżnić trzy grupy centrów defektowych: centra występujące we wszystkich próbkach, centra występujące w większości próbek oraz centra charakterystyczne dla niektórych kryształów, w szczególności dla kryształów wytworzonych przez innych producentów. Centrami występującymi we wszystkich próbkach kryształów objętościowych są centra $EL2^{0/+}$ (As_{Ga}), centra $EL3$ ($O_i - V_{As}$), centra $P19$ ($V_{As} - As_i$), centra $EL6$ ($As_{Ga} - V_{As}$), centra $P18$ ($Cu^{+/-}$) oraz płytkie pułapki $P4$, $P5$. Koncentracja centrów $EL2^{0/+}$ nie została wyznaczona ze względu na ograniczenia aparaturowe, związane z brakiem możliwości wykonywania pomiarów niestacjonarnych przebiegów fotoprądu powyżej 320 K.

Tabela 5.3. Występowanie centrów defektowych w kryształach SI GaAs.

Symbol próbki	Występowanie centrów defektowych	Identyfikacja
P2	2085 I WS	$S_{As}^{0/+}$ lub $Si_{Ga}^{0/+}$
P4	Wszystkie próbki (brak danych dla próbek: 2088 II WS, 2109 II A, M-A#84F)	$C_{As}^{0/-}$
P5	j.w.	$Si_{As}^{-/0}$
P6	Większość próbek, poza próbkami SU L/10#3, 2109 I A (brak danych dla próbek: 2088 II WS, 2109 II A, M-A#84F)	$V_{As}^{-/0}$
P7	1829#5, 2085, 2081, 2109 I A, HM-9, A#1	$Ga_{As}^{0/-}$
P8	2081, 2122, FR#3	$V_{Ga}^{0/+}$
P9	2109, HM-9, A#1	$V_{As}^{0/+}$
P10	2109, A#1, FR#3, SU L/10#3, 1829	$Cu^{0/-}$
P11	2122, HM-9, FR#3, M-A#84F, SU L/10#3, LI#11, 1829	$Si_{Ga}-Si_{As}$
P12	Większość próbek, poza próbką SU L/10#3	$B_{As}^{-/-}$
D1	Większość próbek, poza próbkami: A#1, SU L/10#3	EL11
P14	2081, 1829, 2088, 2109, 2122, HM-9, A#1, LI#11, SU L/10#3	EL17
D2	Większość próbek, poza próbkami: 2109, LI#11	EL14, $V_{Ga}-V_{As}$
P15	Większość próbek, poza próbkami: A#1, FR#3, LI#11, SU L/10#3	HB6
D3	Większość próbek, poza próbkami: M-A#84F, 2088, HM-9, LI#11	EB7
D4	Wszystkie próbki	EL6, $As_{Ga}-V_{As}$
P16	Większość próbek, poza próbkami: 2088, HM-9, A#1, SU L/10#3	HL7
D5	Większość próbek, poza próbkami: 2109	EL5, $As_{Ga}-V_{Ga}$
P17	Większość próbek, poza próbkami: 2085, 2109, 2122, A#1, LI#11	ET2
P18	Wszystkie próbki	$Cu^{-/-}$
P19	Wszystkie próbki	$V_{As}-As_i$
P20	Większość próbek, poza próbkami: 2081, 2088, HM-9, FR#3	$V_{Ga}^{-/0}$
P21	Większość próbek, poza próbkami A#1, M-A#84F	$V_{Ga}^{3-/2-}$
P22	Większość próbek, poza próbką 2109	$As_{Ga}^{+/++}$
D6	Wszystkie próbki	EL3, O_i-V_{As}
P23	Większość próbek, poza próbkami: HM-9, M-A#84F, LI#11, SU L/10#3	HL3 (Fe)
P24	2109	HL9
D7	Wszystkie próbki (ujemna amplituda niestacjonarnego przebiegu fotoprądu obserwowana w próbkach: SU L/10#3, FR#3, LI#11, M-A#84F, HM-9 I WS, HM-9 II WS, HM-9 III E)	EL2, $As_{Ga}^{0/+}$
S1	SU L/10#3, FR#3, M-A#84F, LI#11, 2109	$B_{As}^{0/-}$
S2	SU L/10#3, FR#3, 2109, LI#11	

Centra EL3 są znanymi pułapkami elektronowymi w GaAs. Największa koncentracja centrów EL3, równa $1,3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, zaobserwowana została w kryształach 2122 I E WS. Duża koncentracja tych centrów, równa $1,2 \times 10^{15}$, $1,1 \times 10^{15}$, $1,1 \times 10^{15}$, $1,0 \times 10^{15}$ i $1,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ występuje odpowiednio w kryształach 2085 I WS, 2081 WS, 2085 II WS, 2081 WS oraz 1829 #5. Małą koncentrację centrów EL3, równą $1,5 \times 10^{14}$, $3,0 \times 10^{14}$, $4,0 \times 10^{14}$ i $5,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ zawierają kryształy pochodzące od innych producentów, odpowiednio SU L/10#3, M-A W#84F, FR#3, A#1 VGF. W kryształach LI#11 koncentracja centrów EL3 nie została wyznaczona z powodu dużego wpływu ujemnej amplitudy fotoprądu na kształt widma HRPITS w zakresie temperatur powyżej 290 K. Małą koncentracją centrów EL3 ($3,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) charakteryzuje się również kryształ ITME 2109 A wyciągany w kierunku $\langle 111 \rangle$. W większości kryształów koncentracja centrów P19 wynosiła $(6,0-8,0) \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, zaś najmniejszą koncentrację tych centrów, wynoszącą $3,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ zawierał kryształ SU L/10#3. Koncentracja centrów EL6, równa $1,3 \times 10^{15}$, $1,2 \times 10^{15}$, $1,1 \times 10^{15}$, $1,1 \times 10^{15}$, $1,1 \times 10^{15}$, $1,0 \times 10^{15}$ i $9,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, była dominująca w kryształach HM-9 III E, HM-9 II WS E, HM-9 I WS E, M-A W#84F, 2088 I WS, 2088 II WS oraz 2122 II WS. Koncentracja centrów P18, związanych z występującym powszechnie w kryształach GaAs zanieczyszczeniem Cu, była najwyższa w kryształach 2122 I E WS, 2109 II A i LI#11 i wynosiła odpowiednio $1,0 \times 10^{15}$, $9,5 \times 10^{14}$ oraz $8,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Najniższą koncentrację tych centrów, równą $1,75 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, charakteryzował się kryształ 2109 I A. Płytkie pułapki P4 i P5 stanowią charakterystyczną dla SI GaAs parę defektów. Koncentracja tych pułapek jest znacznie niższa od koncentracji centrów EL3 lub EL6 i zawiera się w przedziale od $5,0 \times 10^{13}$ do $5,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

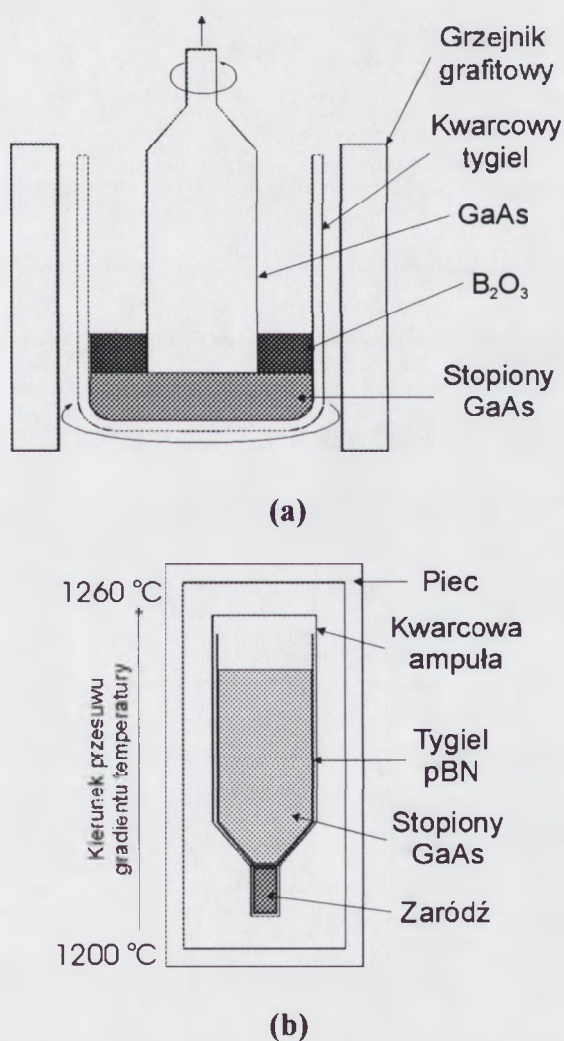
Centrami defektowymi występującymi w większości kryształów poddanych badaniom struktury defektowej są następujące pułapki: P12, EL11, EL14, P15, EB7, P16, EL5, P17, P20, P21, P22 i P23. Pułapki P12, których koncentracja wynosi $1,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ dominują w kryształach HM-9 IV E. Wysoka koncentracja pułapek P12 wynosząca $1,25 \times 10^{15}$, $1,1 \times 10^{15}$, $1,05 \times 10^{15}$ i $1,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ występuje również odpowiednio w kryształach FR#3, 2122 I E WS, 2081 II WS, HM-9 II WS E. Niezidentyfikowane pułapki elektronowe EL 11 dominują w kryształach 2085 II WS, a ich koncentracja wynosi $1,2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. W pozostałych kryształach ich koncentracja zawiera się w przedziale od $4,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ do $1,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Koncentracja centrów EL14, P15, EB7, P16, EL5, P17, P20, P21 oraz P22 jest zazwyczaj wyższa niż $5,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Pułapki P23 związane z zanieczyszczeniem Fe dominuje w kryształach A#1 oraz 1829#5 i ich

koncentracja wynosi odpowiednio $1,4 \times 10^{15}$ i $1,25 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. W pozostałych kryształach ich koncentracja wynosi około $5,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

Ostatnią grupę stanowią centra defektowe charakterystyczne dla niektórych kryształów. Należą do nich następujące pułapki: P2, P7, P8, P9, P10, P11, P14, P15, P24, P25, S1 oraz S2. Pułapka P2 została zaobserwowana tylko w kryształ 2085 I WS. Centra defektowe P7 występują w kryształach 1829#5, 2085, 2081, 2109 I A, HM-9 i A#1, a ich koncentracja tylko w przypadku kryształu 2109 I A przekracza wartość $5,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ i wynosi $6,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Niezidentyfikowane centra defektowe P15 występują w kryształach otrzymanych w ITME oraz w kryształ M-A W#84 F. Koncentracja tych centrów w kryształach ITME jest wysoka i zawiera się w przedziale od $7,0 \times 10^{14}$ do $1,1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, natomiast w próbce M-A W#84 F wynosi $2,25 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Z kolei centra defektowe S1 występują w kryształach innych producentów otrzymanych metodą LEC oraz w kryształ ITME 2109. W próbce SU L/10 #3 centra te dominują, a ich koncentracja wynosi $1,3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

5.1.3.1. Wpływ metody monokryształizacji na strukturę defektową półizolujących kryształów GaAs

Wpływ metody monokryształizacji na strukturę defektową półizolujących kryształów GaAs można prześledzić poprzez porównanie energetycznych rozkładów koncentracji centrów defektowych w wybranych próbkach pochodzących z kryształu otrzymanego metodą Czochralskiego z hermetyzacją cieczową (próbka 1829#5/LEC) oraz z kryształu otrzymanego metodą pionowego przesuwu gradientu temperatury (próbka A#1/VGF). Oba monokryształy wzrastały w kierunku $\langle 100 \rangle$ i charakteryzowały się zbliżonymi wartościami parametrów elektrycznych (tabela 5.1). Porównanie obu metod krystalizacji schematycznie zilustrowano na rys. 5.4.



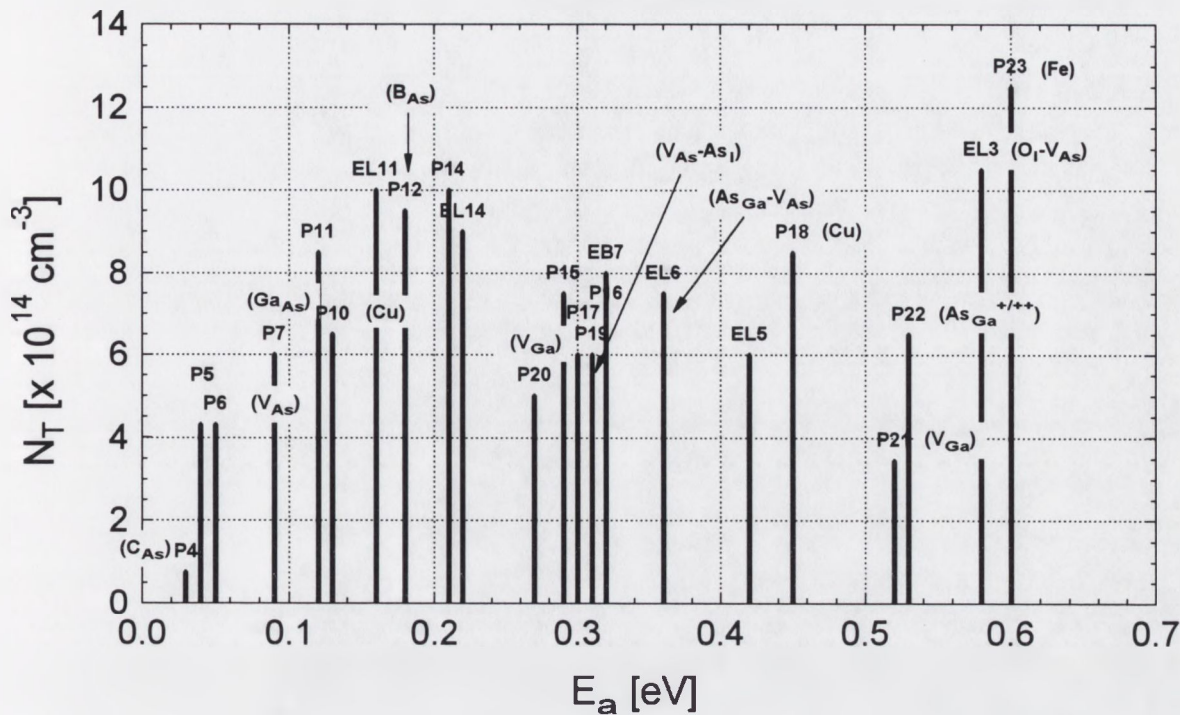
Rys. 5.4. Schematyczna ilustracja procesu monokryształizacji GaAs metodą LEC (a) oraz metodą VGF (b).

Monokryształizacja metodą LEC odbywa się poprzez zaczepienie zarodki w stopionym GaAs, a następnie wyciąganie jej z cieczy z prędkością około 15 mm/h.

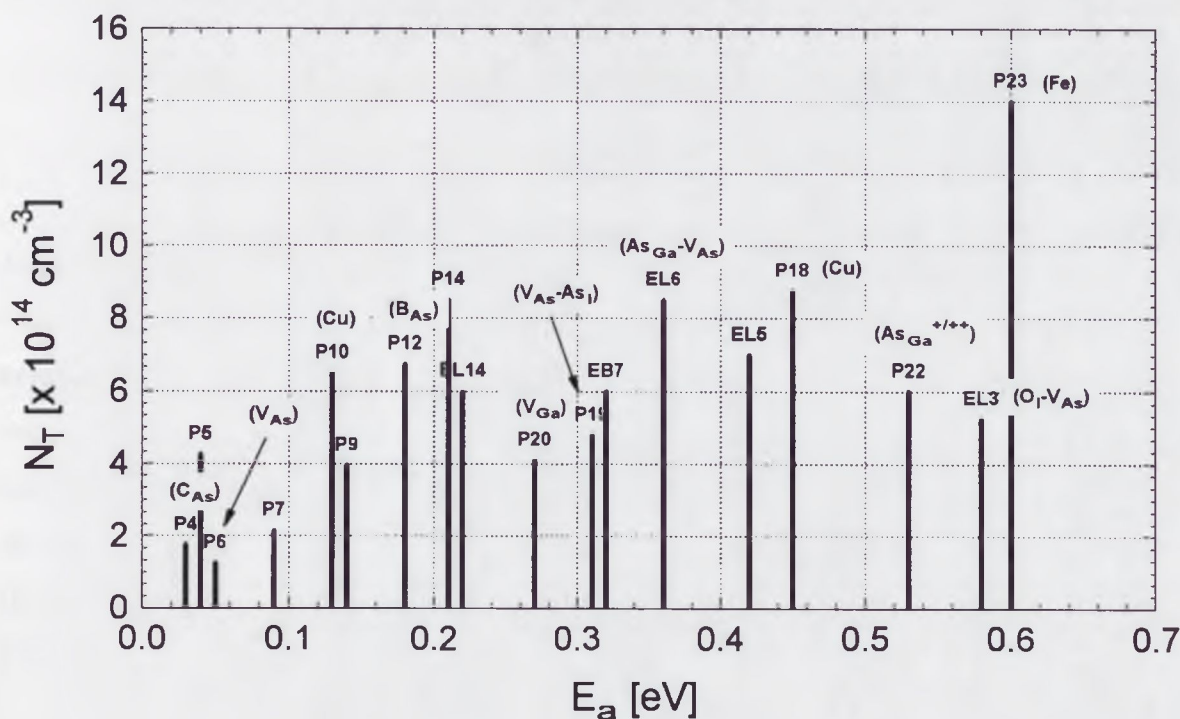
Ciecz znajduje się w tyglu kwarcowym i przykryta jest warstwą stopionego B_2O_3 , która zapobiega uwalnianiu się par arsenu. Komora robocza wypełniona jest argonem pod ciśnieniem 1,3 bara. W celu ujednorodnienia materiału zaródź i tygiel obracają się w przeciwnych kierunkach. Wzrost monokryształów metodą VGF zachodzi w nieruchomym tyglu, wykonanym z pirolitycznego azotku boru (pBN), który umieszczony jest w kwarcowej ampule. Tygiel, w dolnej części którego znajduje się zaródź, wypełniony jest cieczą powstałą wskutek stopienia GaAs. Monokryształizacja odbywa się poprzez powolne krzepnięcie materiału (około 4 mm/h) wywołane przesuwem gradientu temperatury wzdłuż osi tygla. Gradient ten na granicy ciecz – ciało stałe wynosi zazwyczaj 2-3 deg/cm.

Monokryształy GaAs otrzymane metodą VGF w porównaniu z monokryształami otrzymanymi metodą LEC charakteryzują się znacznie mniejszą gęstością dyslokacji (około $1,0 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$), niższą koncentracją węgla ($< 5,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) oraz znaczną koncentracją Si (około $1,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$). Energetyczne rozkłady koncentracji centrów defektowych w monokryształach otrzymanych metodą LEC oraz VGF zestawiono na rys. 5.5. Wyniki przedstawione na rys. 5.5 wskazują, że sumaryczna koncentracja wykrytych centrów defektowych w kryształ otrzymanym metodą LEC wynosi $1,6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, zaś w kryształ otrzymanym metodą VGF równa jest $1,06 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Jednocześnie w kryształ otrzymanym metodą LEC występują centra defektowe: P11 ($Si_{Ga}-Si_{As}$), P15, P16, P17, P21 (V_{Ga}^{3-2-}) i EL11 których nie zaobserwowano w kryształ otrzymanym metodą VGF. Z drugiej strony, w tym ostatnim monokryształ występują centra P9 ($V_{As}^{0/+}$), których brak jest w kryształ otrzymanym metodą LEC. Większość wykrytych centrów defektowych występuje zarówno w kryształ otrzymanym metodą LEC, jak również w kryształ otrzymanym metodą VGF. Koncentracje centrów defektowych wykrytych w obu kryształach zestawiono w tabeli 5.4.

1829 #5 (LEC)



(a)
A #1 (VGF)



(b)

Rys. 5.5. Porównanie struktury defektowej monokryształu otrzymanego metodą LEC (a) oraz monokryształu otrzymanego metodą VGF (b).

Tabela 5.4. Porównanie koncentracji centrów defektowych w kryształach otrzymanych metodą LEC i VGF.

Centra defektowe	LEC $N_T [x10^{14} \text{ cm}^{-3}]$	VGF $N_T [x10^{14} \text{ cm}^{-3}]$
P4 ($C_{As}^{0/-}$)	0,75	1,75
P5 ($Si_{As}^{-/0}$)	4,3	4,25
P6 ($V_{As}^{-/0}$)	4,3	1,25
P7 ($Ga_{As}^{0/-}$)	6,0	2,15
P10 ($Cu^{0/-}$)	6,5	6,5
P12 ($B_{As}^{-/2-}$)	9,5	6,75
EL14 ($V_{Ga}-V_{As}$)	9,0	6,0
EL17	10,0	8,5
P18 ($Cu^{+/-}$)	8,5	8,75
P19 ($V_{As}-As_i$)	6,0	4,8
P20 ($V_{Ga}^{-/0}$)	5,0	4,1
P22 ($As_{Ga}^{+/++}$)	6,5	6,0
EL3 (O_i-V_{As})	10,5	5,25
EL5 ($As_{Ga}-V_{Ga}$)	6,0	7,0
EL6 ($As_{Ga}-V_{As}$)	7,5	8,5
EB7	8,0	6,0
P23 (Fe)	12,5	14,0

Jak wynika z danych przedstawionych w tabeli 5.4 koncentracja centrów defektowych P23, P18 i P10 związanych odpowiednio z zanieczyszczeniami żelazem i miedzią jest porównywalna w obu kryształach. Fakt ten sugeruje, że wpływ metody krystalizacji na koncentrację tych zanieczyszczeń jest niewielki. Należy przypuszczać więc, że źródłem tych zanieczyszczeń są materiały wyjściowe (arsen i gal) oraz odczynniki chemiczne zastosowane w cyklu technologicznym. Biorąc pod uwagę fakt, że czystość arsenu i galu stosowanego do syntezy GaAs jest najczęściej na poziomie (6-7)N (tabela 5.1), koncentracja zanieczyszczeń w zakresie 10^{15} - 10^{16} cm^{-3} jest bardzo prawdopodobna.

Drugą grupę centrów defektowych stanowią centra związane z defektami rodzimymi, powstającymi w wyniku krystalizacji GaAs z nadmiarem arsenu. Zbliżona rezystywność obu kryształów oraz jednakowa wartość energii Fermiego wskazuje (tabela 5.1), że kryształy te charakteryzują się w przybliżeniu jednakową koncentracją zjonizowanych centrów EL2 i jednakową koncentracją swobodnych elektronów

(N_D-N_A). Można więc przypuszczać, że skład obu kryształów jest jednakowo odchylony od składu stechiometrycznego w kierunku nadmiaru arsenu. Przypuszczenie to potwierdzają także zbliżone w obu kryształach wartości koncentracji centrów P22 ($As_{Ga}^{++/+}$), EL5 ($As_{Ga}-V_{Ga}$), EL6 ($As_{Ga}-V_{As}$) oraz P20 ($V_{Ga}^{-/0}$).

Trzecią grupę centrów defektowych tworzą centra EL3 (O_i-V_{As}), EL14 ($V_{Ga}-V_{As}$), P19 ($V_{As}-As_i$), P12 (B_{As}^{--}), P7 ($Ga_{As}^{0/-}$) oraz P6 ($V_{As}^{-/0}$), których koncentracja wyraźnie zależy od metody monokrystalizacji. Dwukrotnie większa koncentracja centrów EL3 w kryształach otrzymanym metodą LEC spowodowana jest prawdopodobnie większą koncentracją tlenu. W metodzie LEC głównymi czynnikami powodującymi zanieczyszczenie kryształu tlenem jest B_2O_3 zawierający cząsteczki H_2O oraz tygiel kwarcowy, które mają bezpośredni kontakt ze stopionym GaAs (rys. 5.4 a). Z kolei głównym czynnikiem powodującym zanieczyszczenie tlenem kryształu otrzymanego metodą VGF jest ampula kwarcowa, z którą wzrastający kryształ nie ma jednak bezpośredniego styku (rys. 5.4 b). Z zastosowania B_2O_3 wynika także większa koncentracja centrów P12 (B_{As}^{--}) w kryształach otrzymanym metodą LEC. W kryształach tym obserwowana jest również większa koncentracja centrów defektowych P6, P7, EL14 i P19 związanych z lukami arsenowymi. Głównym czynnikiem powodującym powstawanie luk arsenowych w półizolujących kryształach GaAs jest deformacja plastyczna [2], w wyniku której generowane są dyslokacje. Zgodnie z modelem zaproponowanym przez Petroffa i Kimerlinga [4] przesylenie kryształu lukami arsenowymi spowodowane jest ruchem dyslokacji w procesie studzenia. Zgodnie z danymi zawartymi w tabeli 5.1 gęstość dyslokacji w kryształach otrzymanym metodą LEC wynosi $7.0 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$, zaś w kryształach otrzymanym metodą VGF jest poniżej $5.0 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$.

Należy podkreślić fakt, że defekty rodzime, takie jak luki galowe (V_{Ga}), antystrukturalne atomy galu (Ga_{As}), luki arsenowe (V_{As}) oraz antystrukturalne atomy arsenu (As_{Ga}) obserwowane są również metodą anihilacji pozytonów [12,67,88]. W tabeli 5.5 zestawiono szybkości anihilacji pozytonów spowodowanej obecnością wymienionych wyżej defektów w kryształach otrzymanych metodą LEC i VGF.

Tabela 5.5. Porównanie szybkości pułapkowania pozytonów przez defekty rodzime w kryształach otrzymanych metodą LEC i VGF [12].

Metoda krystalizacji	Szybkość anihilacji pozytonów [ns^{-1}]			
	V_{Ga}	Ga_{As}	V_{As}	EL2 w stanie metastabilnym ($V_{\text{Ga}}-\text{As}_i$)
LEC	0,38	29	2	6,5
VGF	0,35	5,7	6	10

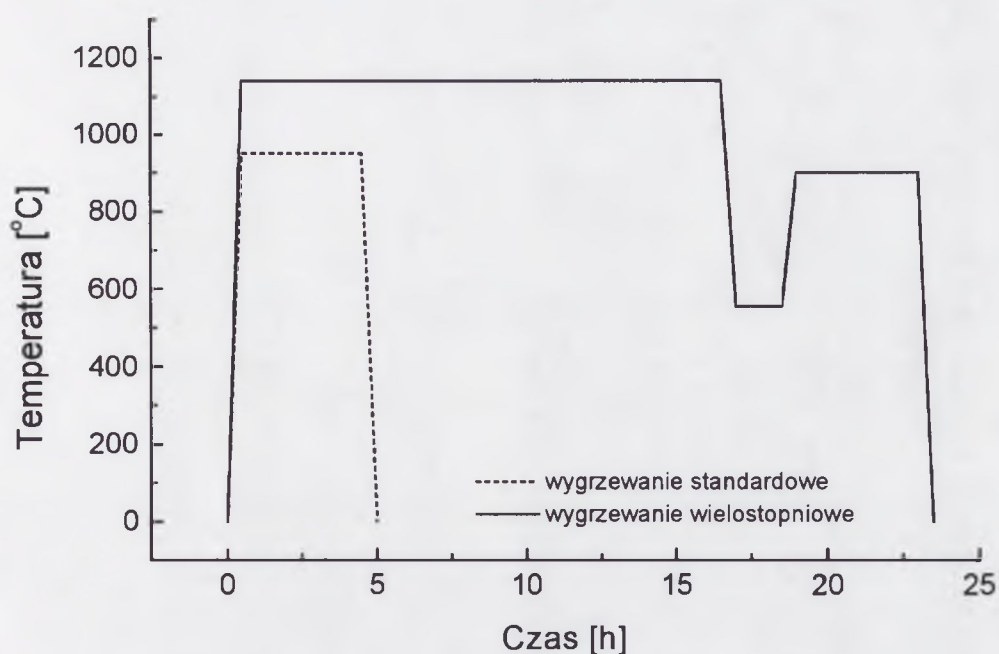
Dane przedstawione w tabeli wskazują, że szybkość anihilacji pozytonów wywołanej lukami galowymi jest zbliżona w kryształach otrzymanych metodą LEC i VGF. Należy podkreślić fakt, że w kryształach otrzymanych metodą LEC i VGF (tabela 5.4) obserwowane są również zbliżone wartości koncentracji pułapek P20 (V_{Ga}^{-0}) wyznaczone metodą HRPITS. W przypadku antystrukturalnych atomów galu szybkość anihilacji pozytonów w kryształ otrzymanym metodą LEC jest kilkakrotnie większa od szybkości anihilacji pozytonów w kryształ otrzymanym metodą VGF. Koncentracja centrów P7 ($\text{Ga}_{\text{As}}^{0/-}$) wyznaczona metodą HRPITS jest także kilkakrotnie większa w SI GaAs otrzymanym metodą LEC, niż w materiale otrzymanym metodą VGF. Z kolei szybkość anihilacji pozytonów wywołana obecnością luk arsenowych jest kilkakrotnie większa w kryształ otrzymanym metodą VGF, niż w kryształ otrzymanym metodą LEC. Z drugiej strony koncentracja pułapek P6 (V_{As}^{-0}) wyznaczona metodą HRPITS w kryształ otrzymanym metodą VGF jest kilkakrotnie mniejsza niż w kryształ otrzymanym metodą LEC. Fakt ten wskazuje, że koncentracja luk arsenowych w SI GaAs zależy nie tylko od przedstawionego powyżej mechanizmu ich generacji, ale również od koncentracji zanieczyszczeń (np. Si, S i C), których atomy wypełniają luki arsenowe. Należy także dodać, że luki arsenowe wchodzi w skład wielu kompleksów występujących w GaAs. Tak więc wypadkowa koncentracja izolowanych luk arsenowych zależna jest nie tylko od metody krystalizacji, ale również od stechiometrii kryształu i czystości materiałów użytych w procesie technologicznym.

5.1.3.2. Wpływ warunków obróbki termicznej na strukturę defektową półizolujących kryształów GaAs

Celem obróbek termicznych, którym poddawane są półizolujące kryształy GaAs, jest ujednorodnienie rozkładu parametrów elektrycznych materiału [2]. Po procesie wzrostu metodą LEC wzdłuż średnicy kryształu obserwowany jest bowiem

niejednorodny rozkład rezystywności, koncentracji centrów EL2 i gęstości dyslokacji [2,30]. Najczęściej rozkłady gęstości dyslokacji i koncentracji centrów EL2 przypominają kształt litery *W*, natomiast rozkład rezystywności przypomina kształt litery *M* [2]. Oprócz centrów EL2 na stopień kompensacji materiału istotny wpływ mają także płytsze centra donorowe lub akceptorowe, związane z defektami rodzimymi, których koncentracja może osiągać $1,0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [1]. Zgodnie z wynikami pracy [30], rozkład koncentracji centrów EL6 wzdłuż średnicy kryształu może przyjmować również kształt litery *M*.

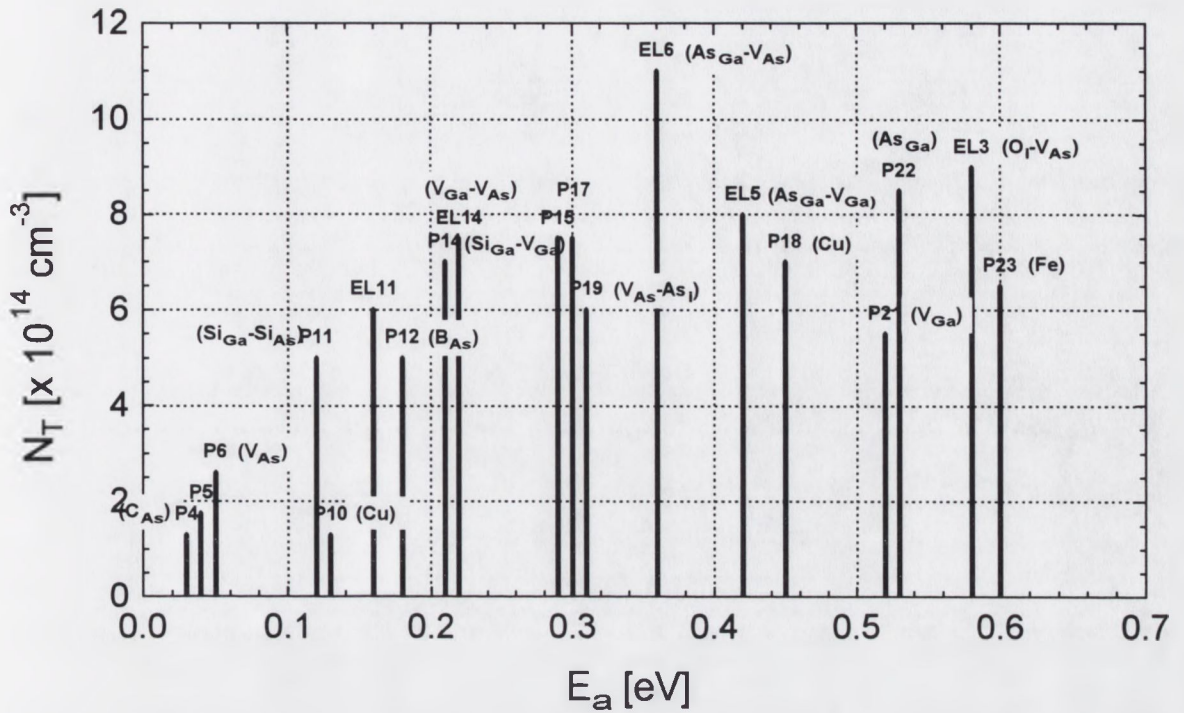
Wpływ warunków obróbki termicznej na strukturę defektową półizolujących kryształów GaAs omówiony zostanie na podstawie zmian struktury defektowej, zaobserwowanych metodą HRPITS w typowym kryształ SI GaAs otrzymanym metodą LEC (nr 2088), którego próbki poddane zostały wygrzewaniu standardowemu (WS) oraz wygrzewaniu wielostopniowemu (WW). Wygrzewanie prowadzono w zamkniętych ampułach kwarcowych w nadmiarze par arsenu. Zmiany struktury defektowej badane były w próbkach z początkowej i z końcowej części kryształu. Warunki termiczne w jakich prowadzone były procesy wygrzewania standardowego oraz wygrzewania wielostopniowego ilustruje rys. 5.6, zaś właściwości próbek z początkowej i końcowej części kryształu po wygrzewaniu standardowym i wygrzewaniu wielostopniowym zestawione zostały w tabeli 5.6. Dane przedstawione w tabeli 5.6 wskazują, że wygrzewanie wielostopniowe powoduje wzrost ruchliwości hallowskiej nośników ładunku zarówno na początku jak i na końcu kryształu, w stosunku do wygrzewania standardowego. Jednocześnie energia Fermiego w temperaturze zera bezwzględnego, obliczona na podstawie temperaturowych zmian prądu ciemnego, jest większa w próbkach poddanych wygrzewaniu wielostopniowemu. Fakt ten, oraz mniejsza sumaryczna koncentracja centrów defektowych wykrytych w próbkach wygrzewanych wielostopniowo, świadczy o różnicy w strukturze defektowej kryształów wygrzewanych wielostopniowo w stosunku do kryształów wygrzewanych standardowo. Energetyczne rozkłady koncentracji centrów defektowych w kryształ SI GaAs nr 2088 poddanych standardowej obróbce termicznej i obróbce wielostopniowej pokazano na rys. 5.7 i na rys. 5.8, odpowiednio dla jego początku i końca.



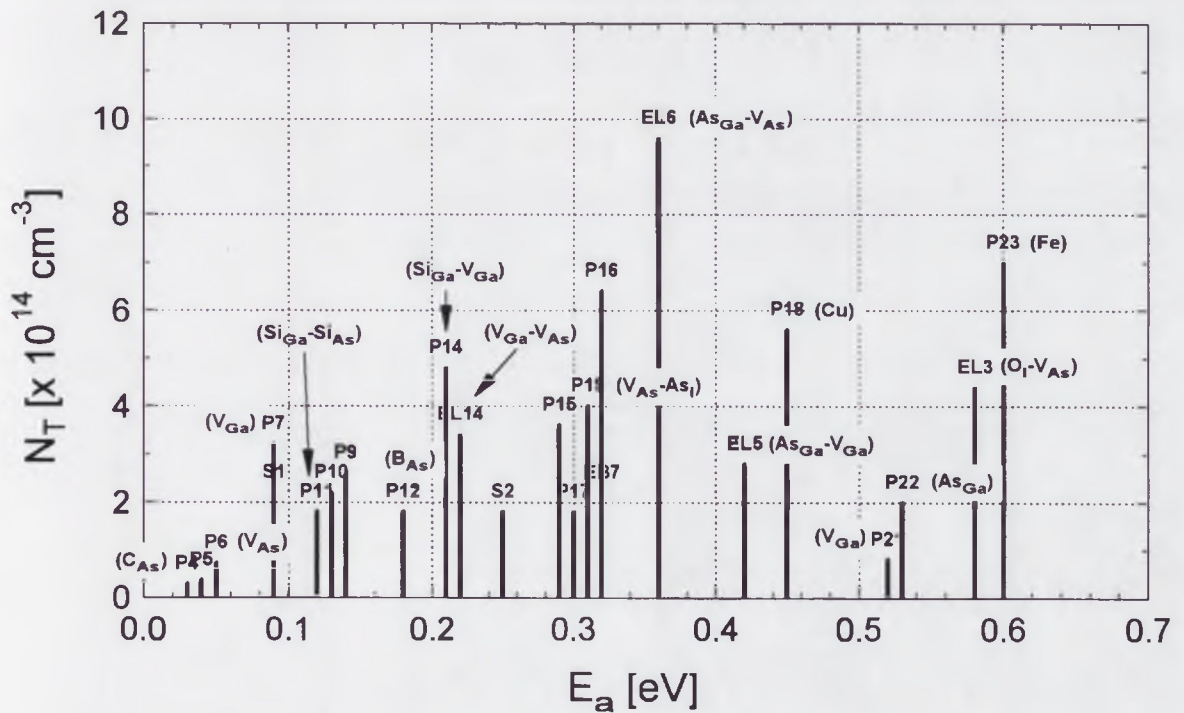
Rys.5.6. Zmiany temperatury w funkcji czasu dla wygrzewania standardowego i wygrzewania wielostopniowego.

Tabela 5.6. Zestawienie właściwości próbek z początkowej i końcowej części kryształu SI GaAs (nr 2088) po wygrzewaniu standardowym (WS) i wygrzewaniu wielostopniowym (WW).

	μ_H [cm ² /Vs]	ρ [x 10 ⁷ Ωcm]	E_{ac} [eV]	$N_{T\text{sum}}$ [cm ⁻³]
2088 początek kryształu, WS	5654	3,56	0,64	1,14x10 ¹⁶
2088 koniec kryształu, WS	4917	3,64	0,60	1,1x10 ¹⁶
2088 początek kryształu, WW	6890	7,2	0,74	7,54x10 ¹⁵
2088 koniec kryształu, WW	5253	3,84	0,80	1,0x10 ¹⁶

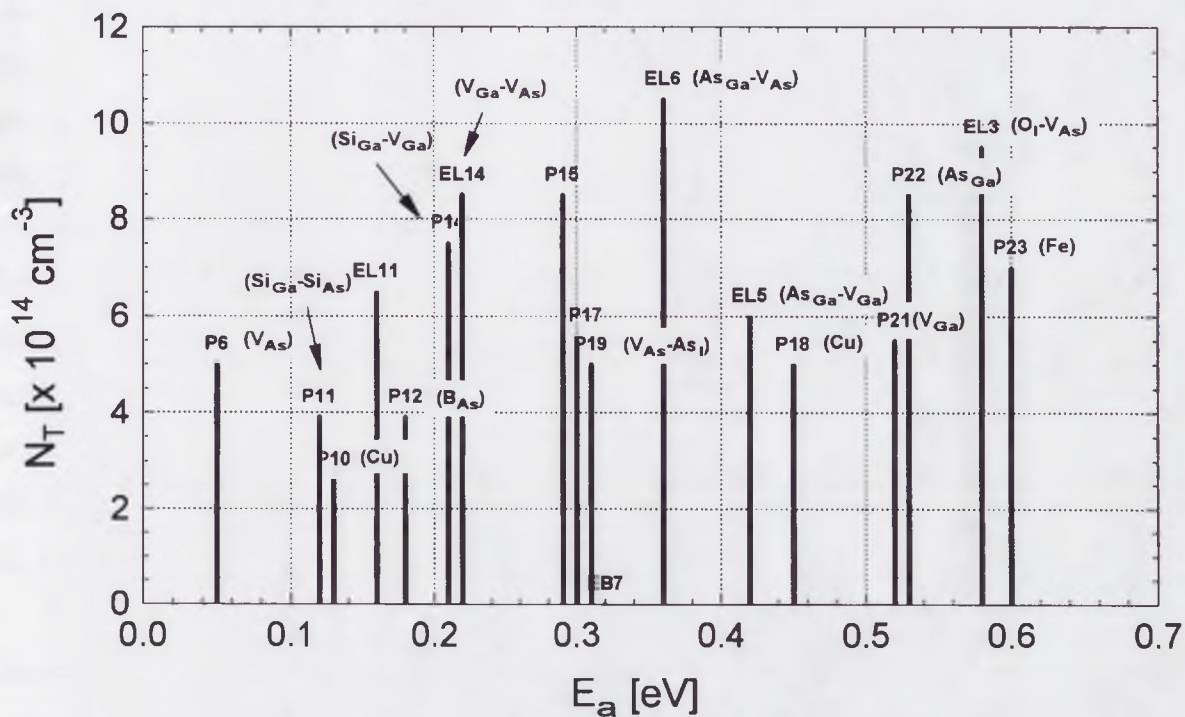


(a)



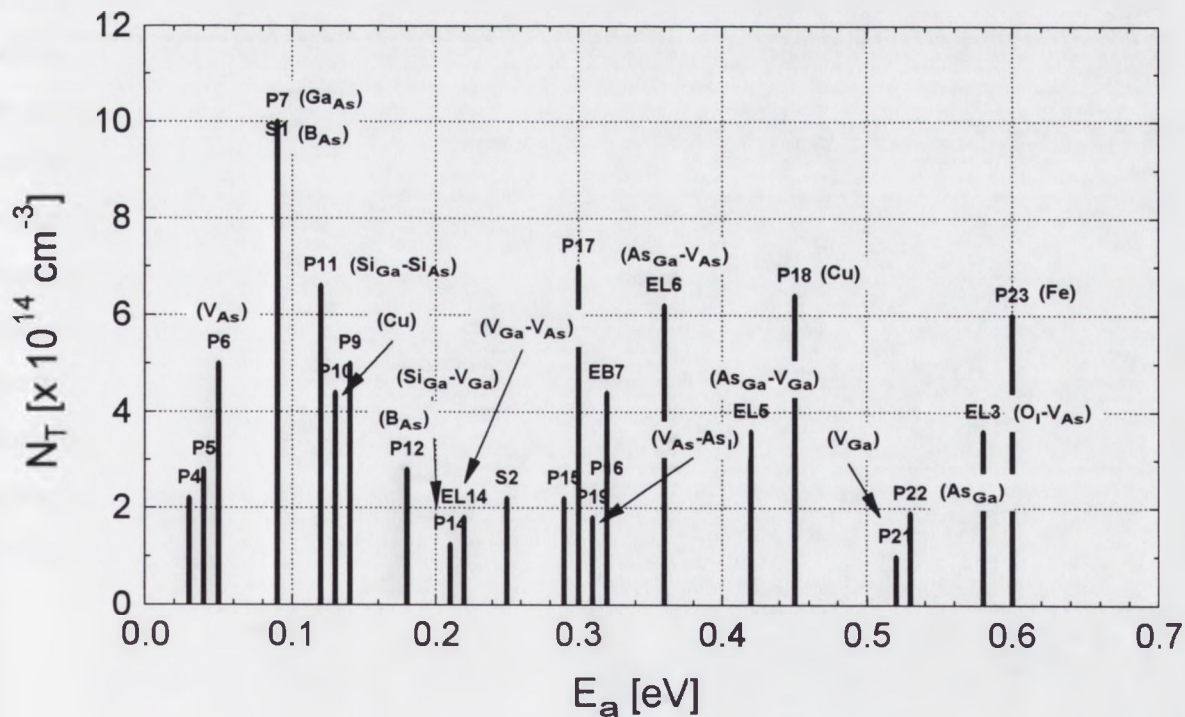
(b)

Rys. 5.7. Porównanie struktury defektowej w początkowej części kryształu SI GaAs poddanego standardowej obróbce termicznej (a) i obróbce wielostopniowej (b).



(a)

2088 II A



(b)

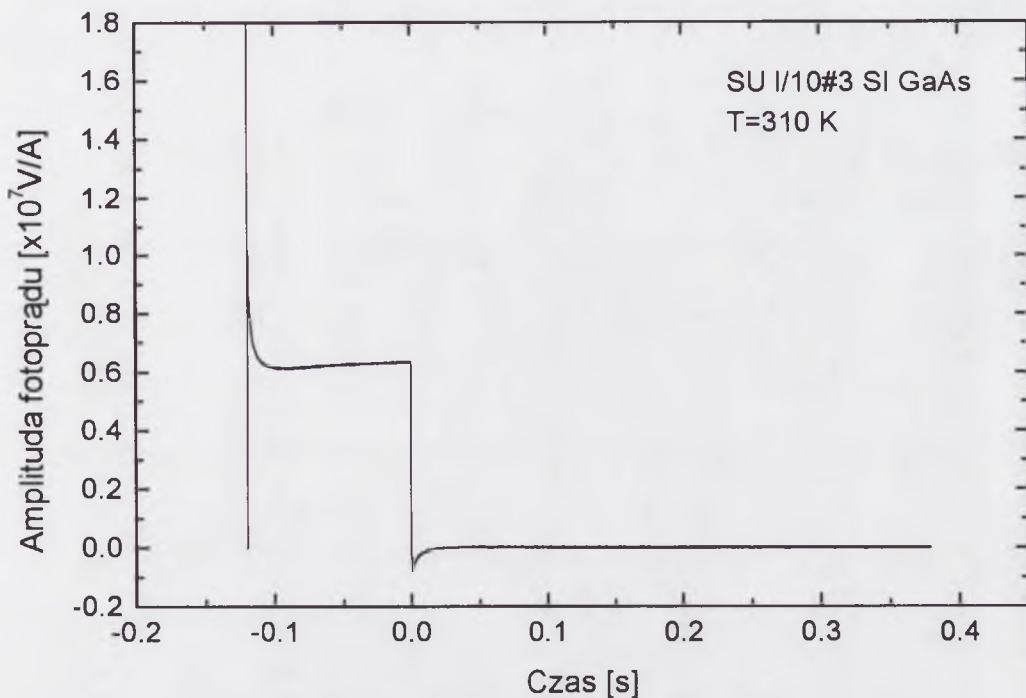
Rys. 5.8. Porównanie struktury defektowej w końcowej części kryształu SI GaAs poddanego standardowej obróbce termicznej (a) i obróbce wielostopniowej (b).

Porównując energetyczne rozkłady koncentracji centrów defektowych na początku i na końcu kryształu po wygrzewaniu standardowym i wygrzewaniu wielostopniowym (rys. 5.7 i rys. 5.8), wykryte centra defektowe można podzielić na trzy grupy. Pierwszą grupę stanowią te centra defektowe, których koncentracja nie zależy od warunków obróbki termicznej. Należą do niej centra P23 i P18 związane z obecnością żelaza i miedzi, których koncentracja wynosi odpowiednio około $7,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ i $(6,0-7,0) \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Drugą grupę stanowią centra defektowe, których koncentracja jest mniejsza w próbkach poddanych wygrzewaniu wielostopniowemu w stosunku do ich koncentracji w próbkach wygrzewanych standardowo. Jak wynika z danych przedstawionych na rys. 5.7 do grupy tej należą następujące centra defektowe: EL3 ($\text{O}_i\text{-V}_{\text{As}}$), P22 ($\text{As}_{\text{Ga}}^{+/+}$), P21 ($\text{V}_{\text{Ga}}^{2-/3-}$), EL6 ($\text{As}_{\text{Ga}}\text{-V}_{\text{As}}$), EL5 ($\text{As}_{\text{Ga}}\text{-V}_{\text{Ga}}$), P15, EL11, EL14 ($\text{V}_{\text{Ga}}\text{-V}_{\text{As}}$), P14 (EL17) oraz P12 ($\text{B}_{\text{As}}^{-/-}$). Centra te w większości związane są z defektami rodzimymi lub kompleksami zawierającymi defekty rodzime. Obserwowanym skutkiem długotrwałej obróbki termicznej (WW) jest więc częściowa anihilacja izolowanych defektów rodzimych oraz rozpad kompleksów. Największa zmiana koncentracji od $6,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ do wartości poniżej $1,0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ występuje w przypadku centrów EL11. Znaczny spadek koncentracji centrów EL2 i EL6 wskutek wysokotemperaturowej obróbki termicznej ($1100 \text{ }^\circ\text{C}$, 16 h) obserwowano również w pracy Yasutake i współpracowników [30]. Do trzeciej grupy można zaliczyć centra defektowe S1 ($\text{B}_{\text{As}}^{0/-}$), P7 ($\text{Ga}_{\text{As}}^{0/-}$) oraz P9 ($\text{V}_{\text{As}}^{0/+}$), których koncentracja wzrasta po wygrzewaniu wielostopniowym. Należy dodać, że znacznie silniejszy wzrost koncentracji tych centrów defektowych, a w szczególności centrów S1 i P7, obserwowany jest w próbkach z końca kryształu. Podobne zmiany struktury defektowej zachodzące w wyniku wielostopniowej obróbki termicznej w porównaniu do obróbki standardowej obserwowane były w kryształach SI GaAs nr 2085. Energetyczne rozkłady koncentracji centrów defektowych wykrytych w tym kryształach przedstawiono w Załączniku 1.

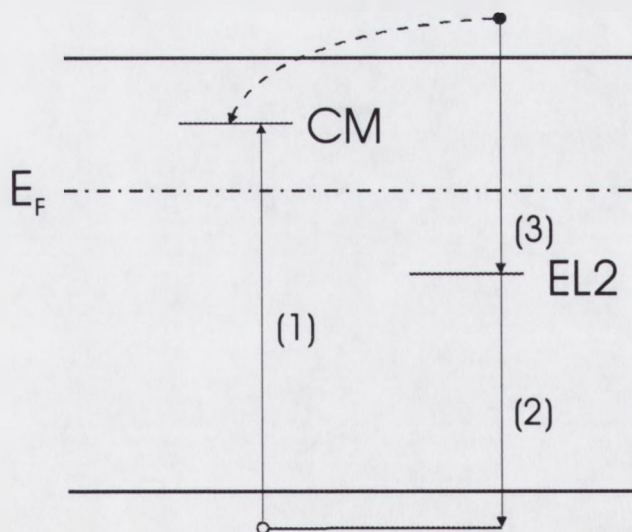
5.1.4. Ujemna amplituda niestacjonarnego przebiegu fotoprądu

Jak wynika z danych przedstawionych w tabeli 5.1 w przypadku niektórych kryształów wytworzonych przez innych producentów (SU L/10#3, FR#3, LI#11, M-A#84F) oraz w jednym kryształu produkcji ITME (HM-9) obserwowana jest ujemna amplituda niestacjonarnego przebiegu fotoprądu. Przykładowy przebieg impulsu fotoprądu z widoczną relaksacją o ujemnej amplitudzie przedstawiony jest na rys. 5.9. Należy podkreślić fakt, że dla kryształów innych producentów wielkość tej amplitudy jest wielokrotnie większa i zaczyna być obserwowana w niższych temperaturach niż w przypadku kryształu ITME. Energia aktywacji wyznaczona na podstawie zmian stałych czasowych przebiegów o ujemnej amplitudzie wynosi ok. 0,70 eV i odpowiada energii aktywacji dziur z centrów EL2.

Z porównania struktury defektowej poszczególnych kryształów SI GaAs, stanowiącego Załącznik 1 niniejszego sprawozdania, wynika, że ujemna amplituda niestacjonarnego przebiegu fotoprądu występuje w tych kryształach, w których koncentracja pułapek P23 (Fe) i EL3 (O_i-V_{As}) nie przekracza odpowiednio $9,0 \times 10^{13}$ i $3,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, a jednocześnie występuje pułapka P14 (EL17, $E_a=0,21 \text{ eV}$) lub pułapka D1 (EL11, $E_a=0,17 \text{ eV}$). Powyższe dane eksperymentalne wskazują, że ujemna amplituda niestacjonarnego przebiegu fotoprądu wywołana jest termiczną emisją dziur z nieobsadzonych centrów $EL2^+$. Innymi słowy podczas oświetlenia próbki centra $EL2^+$ nie są zapełniane elektronami i w momencie wyłączenia oświetlenia istnieje nadmiarowa koncentracja centrów $EL2^+$ w stosunku do koncentracji tych centrów w stanie ustalonym. Nierównowagowa koncentracja centrów $EL2^+$ zwiększa stopień kompensacji materiału, a tym samym powoduje wzrost oporności próbki w chwili wyłączenia oświetlenia. Zjawisko to może zachodzić w przypadku, gdy nadmiarowe elektrony, które mogłyby być wychwycone przez centra $EL2^+$, obsadzają inne centrum defektowe. Proces ten schematycznie zilustrowany jest na rysunku 5.10.



Rys. 5.9. Przebieg impulsu fotoprądu z widoczną relaksacją o ujemnej amplitudzie obserwowany dla kryształu SU L/10#3 w temperaturze 310 K.



Rys. 5.10. Model pasmowy ilustrujący transfer elektronów z centrów EL2 na monopolarne centra CM.

Zgodnie z rysunkiem 5.10 warunkiem nierównowagowej koncentracji centrów $EL2^+$ jest obecność w materiale centrów monopolarnych (CM) charakteryzujących się znacznie większym przekrojem czynnym na wychwytywanie dziur niż elektronów ($\sigma_{CM n} \ll \sigma_{CM p}$). Z drugiej zaś przekrój czynny na wychwytywanie elektronów przez centra $EL2$ jest porównywalny z przekrojem czynnym na wychwytywanie dziur ($\sigma_{EL2 n} \approx \sigma_{EL2 p}$), a jednocześnie $\sigma_{CM p} \approx \sigma_{EL2 p}$. Tak więc, szybkość rekombinacji elektronów poprzez centra $EL2$ (przejścia 2 i 3) jest znacznie większa, niż szybkość emisji elektronów z centrów CM do pasma przewodnictwa. Wynikiem końcowym jest więc optyczne obsadzenie elektronami centrów CM i zwiększenie koncentracji centrów $EL2^+$. Zgodnie z wynikami badań przedstawionymi w Załączniku 1 rolę centrów monopolarnych CM w kryształach dla których obserwowana jest ujemna amplituda relaksacji fotoprądu mogą pełnić pułapki elektronowe P17 (EL17) lub D1(EL11). Należy dodać, że modelowanie procesów wychwytywania i emisji nośników ładunku z udziałem wielu centrów defektowych [52] wykracza poza ramy niniejszej rozprawy i będzie przedmiotem oddzielnych badań.

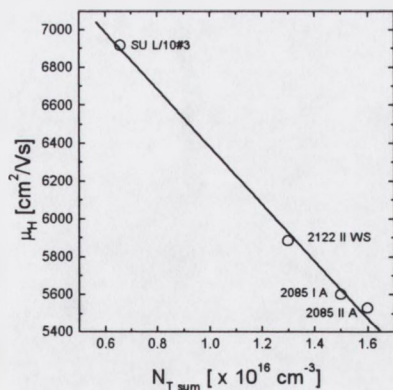
5.1.5. Wpływ centrów defektowych na ruchliwość nośników ładunku

W celu określenia wpływu centrów defektowych na ruchliwość hallowską nośników ładunku w temperaturze 300 K wybrano trzy grupy kryształów SI GaAs różniące się rezystywnością. Pierwszą grupę stanowiły kryształy SU L/10#3, 2122 II WS, 2085 I/A i 2085 II/A o rezystywności w zakresie $(2,0-2,6) \times 10^7 \Omega\text{cm}$, w skład drugiej wchodziły kryształy M-A W#84 F, 2088 I WS, 2088 II WS, 2085 II WS, 2081 I E WS i HM-9 IV E o rezystywności w zakresie $(3,6-4,9) \times 10^7 \Omega\text{cm}$, zaś trzecią grupę stanowiły kryształy 1829 #5, A #1 VGF, 2088 I A oraz 2085 MA3/4#5 o rezystywności w zakresie $(7,3-9,6) \times 10^7 \Omega\text{cm}$. Wpływ sumarycznej koncentracji centrów defektowych na ruchliwość hallowską nośników ładunku w poszczególnych grupach kryształów ilustruje rys. 5.11.

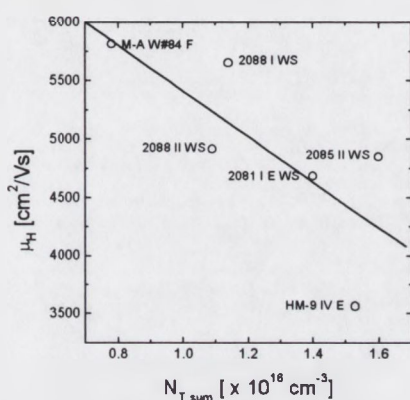
Jak wskazują dane przedstawione na rys. 5.11 wzrost sumarycznej koncentracji centrów defektowych w zakresie od $8,0 \times 10^{15}$ do $1,6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ powoduje silny spadek ruchliwości widoczny we wszystkich grupach kryształów. Jednocześnie obserwowany jest wpływ innych czynników na ruchliwość nośników ładunku. Przy tej samej sumarycznej koncentracji centrów defektowych, np. $8,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ruchliwość hallowska nośników ładunku może wynosić około $6900 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (rys. 5.11 a) lub około $5800 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (rys. 5.11 b). Na ruchliwość hallowską ma bowiem nie tylko rozpraszanie

nośników ładunku na centrach defektowych, ale również rozpraszanie wywołane fluktuacjami potencjału spowodowanymi niejednorodnym rozkładem aktywnych elektrycznie centrów defektowych [112].

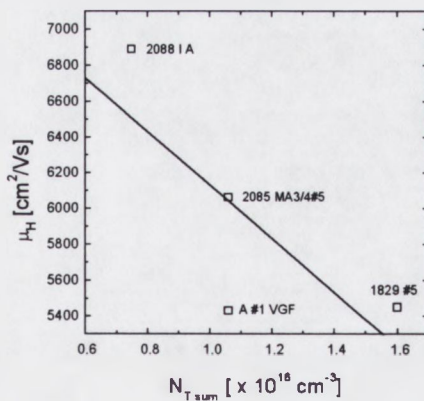
Wpływ koncentracji centrów defektowych P23 (Fe), P18 (Cu), EL3 (O_i-V_{As}) i EL14 na ruchliwość hallowską nośników ładunku w poszczególnych grupach monokryształów GaAs przedstawiono na rys. 5.12. Linie proste, dopasowane metodą regresji liniowej, ilustrują malenie ruchliwości ze wzrostem koncentracji tych centrów defektowych. We wszystkich grupach kryształów najsilniejszy spadek ruchliwości obserwowany jest ze wzrostem koncentracji centrów defektowych P18 związanych z zanieczyszczeniem miedzią (Cu^{2+}). Należy podkreślić fakt, że w większości kryształów o ruchliwości powyżej $6000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ koncentracja centrów P18 jest poniżej $5,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.



(a)

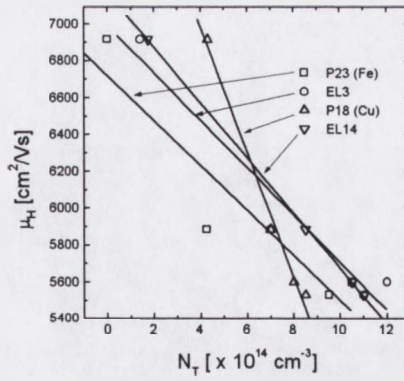


(b)

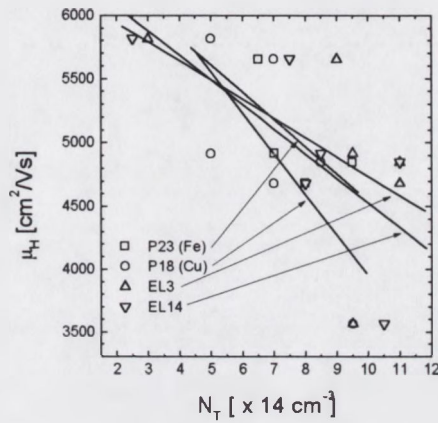


(c)

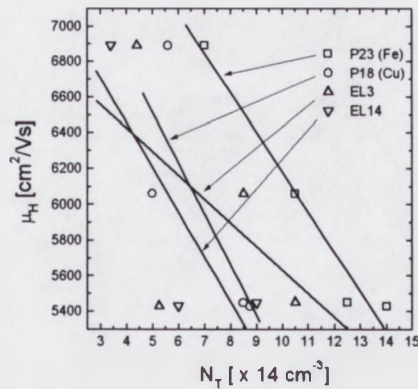
Rys. 5.11. Zależność ruchliwości hallowskiej od sumarycznej koncentracji centrów defektowych wykrytych metodą HRPITS w kryształach SI GaAs o rezystywności: $(2,0-2,6) \times 10^7 \Omega\text{cm}$ (a), $(3,6-4,9) \times 10^7 \Omega\text{cm}$ (b) oraz $(7,3-9,6) \times 10^7 \Omega\text{cm}$ (c).



(a)



(b)



(c)

Rys. 5.12. Zależności ruchliwości hallowskiej od koncentracji centrów defektywnych związanych z zanieczyszczeniami Fe i Cu oraz koncentracji centrów EL3 i EL14 w kryształach SI GaAs o rezystywności: $(2,0-2,6) \times 10^7 \Omega\text{cm}$ (a), $(3,6-4,9) \times 10^7 \Omega\text{cm}$ (b) oraz $(7,3-9,6) \times 10^7 \Omega\text{cm}$ (c).

5.2. Struktura defektowa warstw osadzanych metodą niskotemperaturowej epitaksji z wiązek molekularnych

Do badań struktury defektowej wykorzystano próbki otrzymane w Institute of Thin Film and Ion Technology w Jülich (Niemcy) w urządzeniu Varian Mod GEN II MBE na podłożach SI GaAs o orientacji (100). Płytki podłożowe zostały wycięte z niedomieszkowanego kryształu GaAs otrzymanego metodą Czochralskiego z zastosowaniem hermetyzacji cieczerwowej (LEC). Warstwy epitaksjalne o grubości 2 μm były osadzane w trzech temperaturach: 250, 300 oraz 400 °C. Ponieważ rezystywność warstwy otrzymanej w temperaturze 250 °C była zbyt niska i wynosiła 20 Ωcm , centra defektowe badane były tylko w warstwach osadzanych w temperaturze 300 i 400 °C. Szybkość wzrostu warstw epitaksjalnych wynosiła 1 $\mu\text{m}/\text{min}$, zaś stosunek ciśnień cząstkowych As_4 do Ga w wiązce molekularnej wynosił 7. Rezystywność warstw epitaksjalnych oraz typowe wartości koncentracji As_{Ga}^+ w zależności od temperatury wzrostu zestawiono w tabeli 5.7.

Tabela 5.7. Rezystywność oraz szacunkowa wartość koncentracji As_{Ga}^+ w warstwach osadzanych techniką LT MBE w temperaturze 300 i 400 °C.

Próbka	T_G [°C]	Rezystywność [Ωcm]	Energia aktywacji określona z prądu ciemnego [eV]	Koncentracja As_{Ga}^+ [cm^{-3}] *
#8174	300	$1,0 \times 10^4$	0,1	2×10^{17}
#8177	400	$1,0 \times 10^6$	0,63	3×10^{16}

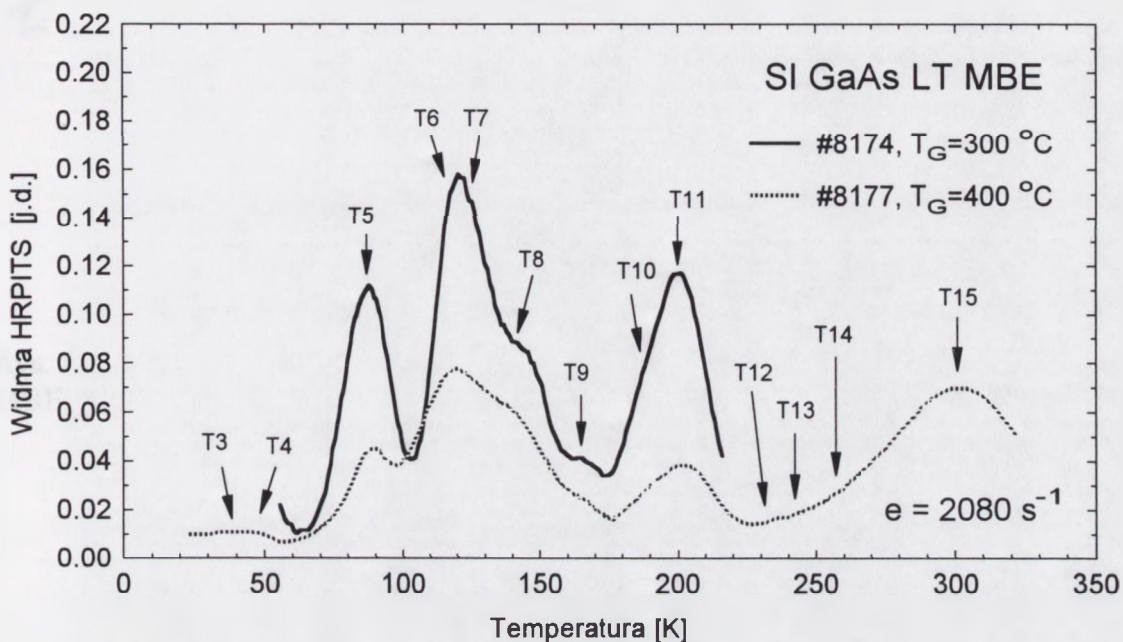
*Oszacowano na podstawie danych uzyskanych przez X. Liu *at al.* [113] przy użyciu metody MCDA (Magnetic Circular Dichroism of Absorption).

Warto podkreślić fakt, że koncentracja As_{Ga}^+ w warstwie otrzymanej w temperaturze 400 °C jest w przybliżeniu o rząd wielkości większa niż w niedomieszkowanym kryształ SI GaAs otrzymanym metodą Czochralskiego z zastosowaniem hermetyzacji cieczerwowej. Warstwa taka jest silnie skompensowana i poziom Fermiego położony jest w pobliżu środka przerwy zabronionej.

Pomiary zaników fotoprądu wykonywane były z temperaturą rozdzielczością 1K w przedziale temperatur 20 – 320 K. Zaniki były wzmacniane i zamieniane w postać cyfrową z 1- μs rozdzielczością czasową. Próbki polaryzowane były napięciem 20 V. Impulsy fotoprądu generowane były poprzez użycie źródła światła czerwonego, którego

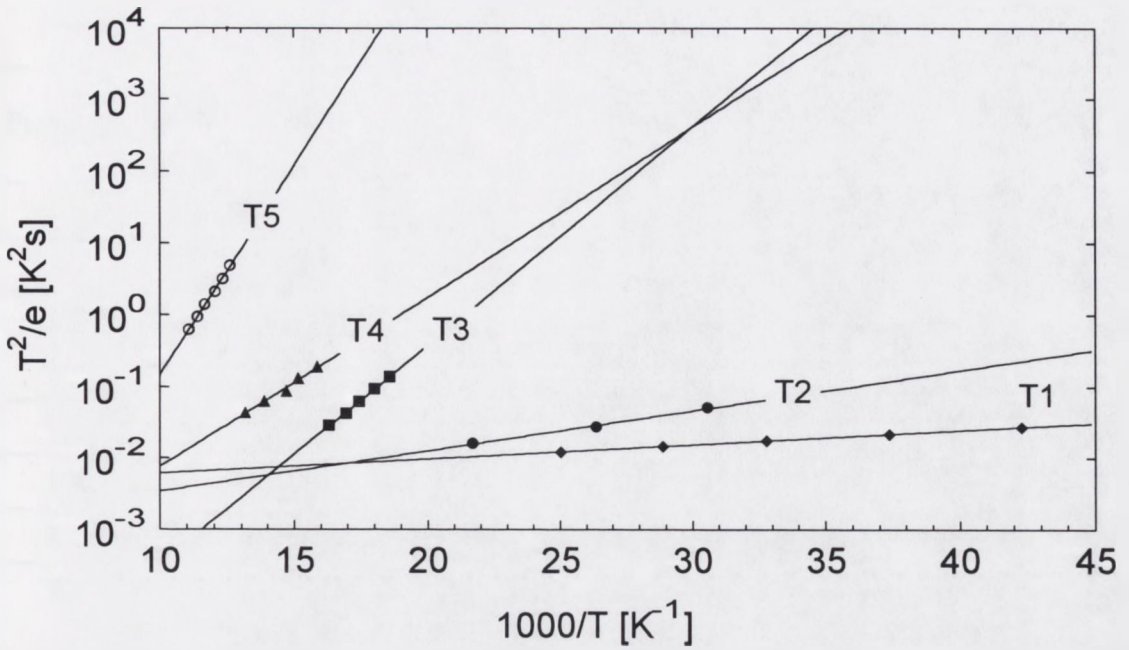
maksimum charakterystyki widmowej położone było przy 650 nm. Szerokość impulsów wypełniających wynosiła 20 ms, zaś ich okres powtarzania wynosił 55 ms.

Typowe widma HRPITS, wyznaczone przy szybkości emisji nośników ładunku 2080 s^{-1} dla warstw LT GaAs osadzanych w temperaturze 300 i 400 °C, przedstawiono na rys. 5.13.

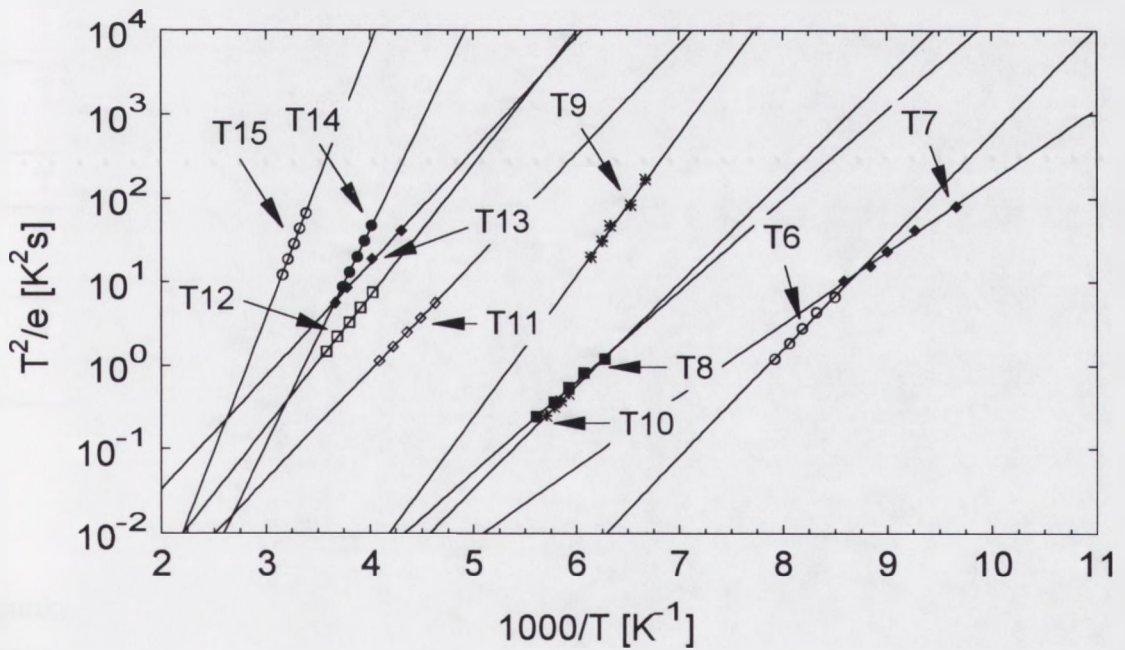


Rys. 5.13. Porównanie widm HRPITS otrzymanych przy szybkości emisji 2080 s^{-1} dla warstw LT GaAs osadzanych w temperaturze 300 i 400 °C. Nie uwidocznione pułapki T1 i T2 obserwowane były w przedziale szybkości emisji $20000\text{-}130000 \text{ s}^{-1}$.

W przypadku próbki nr #8174 o niższej rezystywności widmo ograniczone jest do temperatury 220 °C, ze względu na dużą wartość prądu ciemnego i poziom szumu uniemożliwiający rejestrację zaników fotoprądu powyżej tej temperatury. Dlatego też pułapki oznaczone jako T12-T15 nie mogły być obserwowane w tej próbce. Pułapki oznaczone od T1 do T11 były obserwowane w obu próbkach. Wykresy Arrheniusa dla centrów defektowych wykrytych w przedziale temperatur 22-100 K i 100-320 K pokazano odpowiednio na rys. 5.14 i rys. 5.15. Wyznaczone na podstawie tych wykresów parametry pułapek wraz z ich identyfikacją przedstawiono w tabeli 5.8.



Rys. 5.14. Wykresy Arrheniusa dla centrów defektowych wykrytych w warstwach LT MBE GaAs w przedziale temperatur 22-100 K.



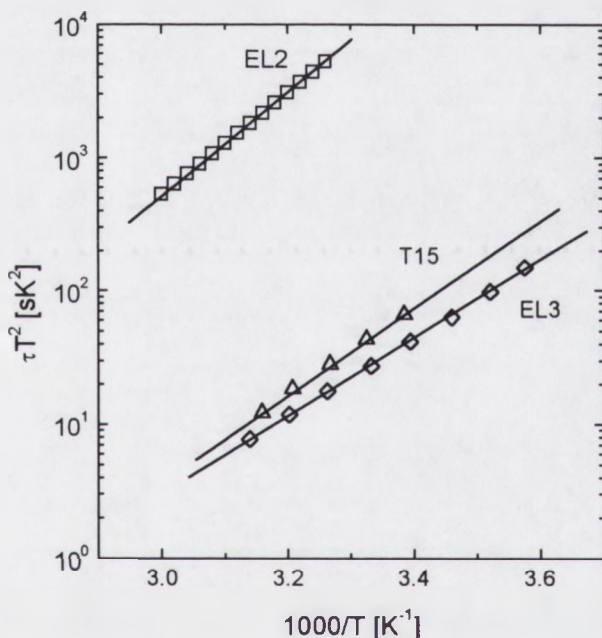
Rys. 5.15. Wykresy Arrheniusa dla centrów defektowych wykrytych w warstwach LT MBE GaAs w przedziale temperatur 100-320 K.

Tabela 5.8. Identyfikacja centrów defektowych wykrytych w warstwach LT GaAs.

Pułapka	Energia aktywacji E_a [eV]	T_{max} [K] dla $e=2080 \text{ s}^{-1}$	$A = e_n T^{-2} \exp(E_a/kT)$ [$\text{s}^{-1}\text{K}^{-2}$]	Identyfikacja/Uwagi
T1	0,004	14,3	260,8	$V_{As}^{4-/3-}$ [63,114]
T2	0,011	22,8	1080	Ga_i lub $Ga_{As}-Ga_i$ [20]
T3	0,06	46	$3,2 \times 10^5$	P5 w kryształach litych
T4	0,05	51,5	$3,1 \times 10^4$	V_{As}^{-0} ; P6 w kryształach litych
T5	0,12	82	$4,4 \times 10^6$	$V_{Ga}^{0/+}$; P8 w kryształach litych
T6	0,21	117,5	$1,5 \times 10^8$	EL9 VPE [23]
T7	0,17	119	$2,3 \times 10^6$	EL10 MBE, VPE [23,25]
T8	0,22	141	$4,9 \times 10^6$	$V_{Ga} - V_{As}$; EL14 w kryształach litych
T9	0,34	166	$1,2 \times 10^9$	$As_{Ga}-V_{As}$; EL6 w kryształach litych
T10	0,36	188	$2,9 \times 10^8$	S4 w pracy [116]
T11	0,26	199	$2,5 \times 10^5$	EL8 VPE, MBE [23]; związana z $As_i^{+/2+}$ [20]
T12	0,31	229,5	$3,0 \times 10^5$	$V_{As} - As_i$; P19 w kryształach litych
T13	0,27	240	$1,5 \times 10^4$	V_{Ga}^{-0} ; P20 w kryształach litych
T14	0,52	253,5	$5,5 \times 10^8$	$V_{Ga}^{3-/2-}$; HL8; P21 w kryształach litych
T15	0,64	300,8	$1,3 \times 10^9$	Typowa pułapka w LT GaAs [117], S1 w pracach [115,116]

Wyniki przedstawione w tabeli 5.8 świadczą o dużej liczbie defektów punktowych i ich kompleksów, których rozróżnienie możliwe było dzięki zastosowaniu nowej metody badawczej. Jak wskazuje identyfikacja wykrytych pułapek, skutek nadmiaru atomów arsenu w warstwach LT GaAs generowane są defekty antystrukturalne As_{Ga} , międzywęzłowe atomy arsenu (As_i) oraz luki galowe (V_{Ga}). Należy podkreślić fakt, że pułapki T1 (0,004 eV), T2 (0,011 eV), T6 (0,21 eV), T7 (0,17 eV), T10 (0,36 eV), T11 (0,26 eV) i T15 (0,64 eV) są charakterystyczne dla warstw LT GaAs, zaś pułapki T3 (0,06 eV), T4 (0,05 eV), T5 (0,12 eV), T8 (0,22 eV), T9 (0,34 eV), T12 (0,31 eV), T13 (0,27 eV) i T14 (0,52 eV) były również obserwowane w kryształach litych (tabela 5.2). W szczególności typowymi pułapkami dla warstw LT

GaAs są elektronowe pułapki T15 (0,64 eV), których parametry zbliżone są do parametrów pułapek EB4 (0,71 eV) występujących w litych kryształach GaAs napromieniowanych elektronami [21]. Jak wskazują wyniki badań przeprowadzonych metodą DLTS dla wygrzewanych warstw LT GaAs pułapki te dominują w tych warstwach i pełnią rolę centrów kompensujących [117]. Zaobserwowano też, że zmniejszenie temperatury wzrostu warstw od 400 °C do 300 °C powoduje silny wzrost koncentracji tych pułapek, która może sięgać $5,0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [115,116]. W świetle dotychczasowych wyników badań pułapki T15 (0,64 eV) nie są związane z izolowanymi defektami antystrukturalnymi As_{Ga} , lecz prawdopodobnie są kompleksami złożonymi z As_{Ga} i innych defektów rodzimych [115,117]. Porównanie wykresów Arrheniusa otrzymanych metodą HRPITS dla centrów T15 (0,64 eV), EL2 (0,72 eV) i EL3 (0,58 eV) ilustruje rys. 5.16.



Rys. 5.16. Porównanie wykresów Arrheniusa otrzymanych metodą HRPITS dla pułapek T15 (0,64 eV) wykrytych w warstwach LT GaAs oraz pułapek EL2 (0,72 eV) i EL3 (0,58 eV) występujących w litych kryształach GaAs.

Wpływ temperatury wzrostu warstw LT GaAs na koncentrację centrów defektowych ilustrują wyniki przedstawione w tabeli 5.9. Należy dodać, że wartości koncentracji pułapek wyznaczone dla warstw LT GaAs mogą być zaniżone, ponieważ strumień fotonów $2,1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ przy którym wykonywane były pomiary nie był wystarczający do całkowitego zapełnienia pułapek. Warstwy te są bowiem znacznie silniej

zdefektowane niż lite monokryształy SI GaAs oraz równowagowa koncentracja nośników ładunku jest o ponad rząd wielkości większa.

Tabela 5.9. Porównanie koncentracji pułapek w warstwach LT GaAs osadzanych w temperaturze 300 i 400 °C.

Pułapka	$N_T [x 10^{14} \text{ cm}^{-3}]$		$N_T(300 \text{ °C})/ N_T(400 \text{ °C})$
	$T_G= 300 \text{ °C}$	$T_G= 400 \text{ °C}$	
T3	-	0,6	-
T4	-	0,5	-
T5	8,8	2,75	3,2
T6	8,4	2,8	3,0
T7	8,6	3,3	2,6
T8	6,7	3,3	2,0
T9	4,3	1,4	3,1
T10	7,3	2,0	3,7
T11	4,7	1,7	2,8
T12	-	0,3	-
T13	-	0,4	-
T14	-	0,5	-
T15	-	3,8	-

Jak wskazują wyniki zamieszczone w tabeli 5.9 w warstwie osadzonej w temperaturze 400 °C dominują pułapki T15 (0,64 eV). Zgodnie z wynikami otrzymanymi metodą DLTS pułapki te, których koncentracja wynosi $8,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, dominują również w warstwach osadzanych w temperaturze 400 °C i poddanych 5-minutowemu wygrzewaniu w temperaturze 580 °C [116]. Wzrost temperatury osadzania warstw LT GaAs z 300 °C do 400 °C powoduje około trzykrotne zmniejszenie koncentracji poszczególnych pułapek. Największa zmiana koncentracji obserwowana jest w przypadku pułapek T10 (0,36 eV), które są prawdopodobnie pułapkami S4 w pracy [116]. W pracy tej również stwierdzono największą zmianę koncentracji pułapek S4 ze wzrostem temperatury osadzania z 300 °C do 400 °C. Koncentracja tych pułapek maleje odpowiednio od $5,0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ do $\sim 2,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Pułapki T9 identyfikowane w tabeli 5.8 jako centra EL6 odpowiadają pułapkom S5 wykrytym w pracy [116]. Zaobserwowano, że zmiana temperatury osadzania od 300 °C do 400 °C powoduje

zmniejszenie koncentracji pułapek S5 od $\sim 2,0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ do $\sim 2,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Wynik ten jest zgodny z identyfikacją centrów EL6 jako kompleksów z udziałem defektów antystrukturalnych As_{Ga} . Zgodnie z danymi zawartymi w tabeli 5.7 ze wzrostem temperatury osadzania warstw LT GaAs z $300 \text{ }^\circ\text{C}$ do $400 \text{ }^\circ\text{C}$ koncentracja defektów As_{Ga} również maleje o rząd wielkości.

6. Badanie centrów defektowych w krzemie napromieniowanym neutronami

Celem badań centrów defektowych z zastosowaniem wysokorozdzielczej spektroskopii fotoprądowej było rozszerzenie dotychczasowej wiedzy w zakresie struktury defektowej monokryształów krzemu powstającej bezpośrednio po ich napromieniowaniu neutronami o energii 1 MeV. Przy dawkach neutronów powyżej $1,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ rezystywność krzemu po napromieniowaniu wzrasta powyżej $1,0 \times 10^4 \Omega\text{cm}$ i metoda DLTS przestaje być przydatna do badania struktury defektowej tego materiału. Dlatego też dotychczasowe wyniki badań otrzymane metodą DLTS dotyczą materiału napromieniowanego, a następnie poddanego wielogodzinnemu procesowi wygrzewania w temperaturach powyżej $60 \text{ }^\circ\text{C}$, wskutek którego rezystywność napromieniowanego krzemu maleje poniżej $\sim 500 \Omega\text{cm}$ [47]. Metodą HRPITS wyznaczono parametry centrów defektowych wykrytych w napromieniowanych kryształach krzemu otrzymanych metodami FZ i Czochralskiego. W szczególności przeprowadzono badania centrów defektowych w monokryształach FZ domieszkowanym cyną oraz w monokryształach FZ z celowo wprowadzonym tlenem. Na podstawie porównania parametrów centrów defektowych wyznaczonych metodą HRPITS z parametrami znanych centrów radiacyjnych, określonymi metodą DLTS w niskorezystywnym krzemie, wykrytym centrum defektowym przyporządkowano odpowiednią konfigurację atomową. Przeprowadzono badania wpływu właściwości wyjściowych monokryształów krzemu, a w szczególności zawartości tlenu i węgla, na koncentrację generowanych radiacyjnie centrów defektowych. Określono zależności pomiędzy wielkością dawki neutronów a koncentracją centrów radiacyjnych. Badania radiacyjnej odporności krzemu prowadzono w związku z udziałem ITME w międzynarodowym programie ROSE (R&d On Silicon for future Experiments).

6.1. Charakterystyka próbek

Do badania struktury defektowej krzemu napromieniowanego neutronami wykorzystano próbki pochodzące z monokryształów krzemu otrzymanych metodą Czochralskiego (Cz) i metodą beztęglową (FZ). Właściwości kryształów Si poddanych napromieniowaniu neutronami zestawiono w tabeli 6.1. Wszystkie kryształy domieszkowane były fosforem. Kryształy B01, C13, E05, G01 oraz SN01 różniły się koncentracją elektronów, która zawierała się w przedziale od $1,4 \times 10^{12}$ do $1,4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Kryształy A i B charakteryzowały się jednakową koncentracją elektronów, która

wynosiła $1,9 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Koncentracja międzywęzłowych atomów tlenu (O_i) w poszczególnych kryształach otrzymanych metodą beztyglową zawierała się w przedziale od $2,0 \times 10^{15}$ do około $3,0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, zaś w kryształach Si otrzymanych metodą Czochralskiego była wyższa i w próbkach B i G01 wynosiła odpowiednio $6,1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ i $8,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Kryształy różniły się ponadto zawartością węgla (C_s). Koncentracje O_i oraz C_s zmierzone zostały metodą absorpcji w podczerwieni (FTIR) za pomocą spektrometru firmy Bruker typu IFS113V. Warto podkreślić fakt, że monokryształy C13 i E05 otrzymane metodą beztyglową były wzbogacane w tlen poprzez zastosowaniem specjalnych zabiegów technologicznych. Wprowadzenie cyny jako domieszki izowalencyjnej do monokryształu SN01 miało na celu zmianę jego struktury defektowej bez zmiany koncentracji nośników ładunku. Koncentracja cyny w próbce SN01 zmierzona metodą spektroskopii mas jonów wtórnych (SIMS) wynosiła $5,0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Tabela 6.1. Właściwości monokryształów Si poddanych napromienianiu neutronami.

Oznaczenie próbki	Materiał	Koncentracja elektronów $n \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	ρ [Ωcm]	$[O_i]$ (cm^{-3})	$[C_s]$ (cm^{-3})
B01	n - FZ	$4,2 \times 10^{12}$	980	$2,0 \times 10^{15}$	$< 1,0 \times 10^{15}$
C13	n-FZ z tlenem wprowadzonym z fazy gazowej	$1,4 \times 10^{12}$	3000	$1,0 \times 10^{16}$	$3,0 \times 10^{15}$
E05	n-FZ z tlenem wprowadzonym bezpośrednio do strefy (technika <i>jet</i>)	$8,4 \times 10^{12}$	500	$\sim 3,0 \times 10^{17}$	$\sim 1,0 \times 10^{16}$
G01	n - Cz	$1,4 \times 10^{14}$	31	$8,5 \times 10^{17}$	$8,0 \times 10^{16}$
SN01	n - FZ domieszkowany Sn	$8,6 \times 10^{13}$	50	$< 1,0 \times 10^{16}$	$\sim 1,0 \times 10^{15}$
A	n - FZ	$1,9 \times 10^{14}$	22	$8,0 \times 10^{15}$	$< 1,0 \times 10^{15}$
B	n - Cz	$1,9 \times 10^{14}$	22	$6,1 \times 10^{17}$	$\sim 3,0 \times 10^{15}$

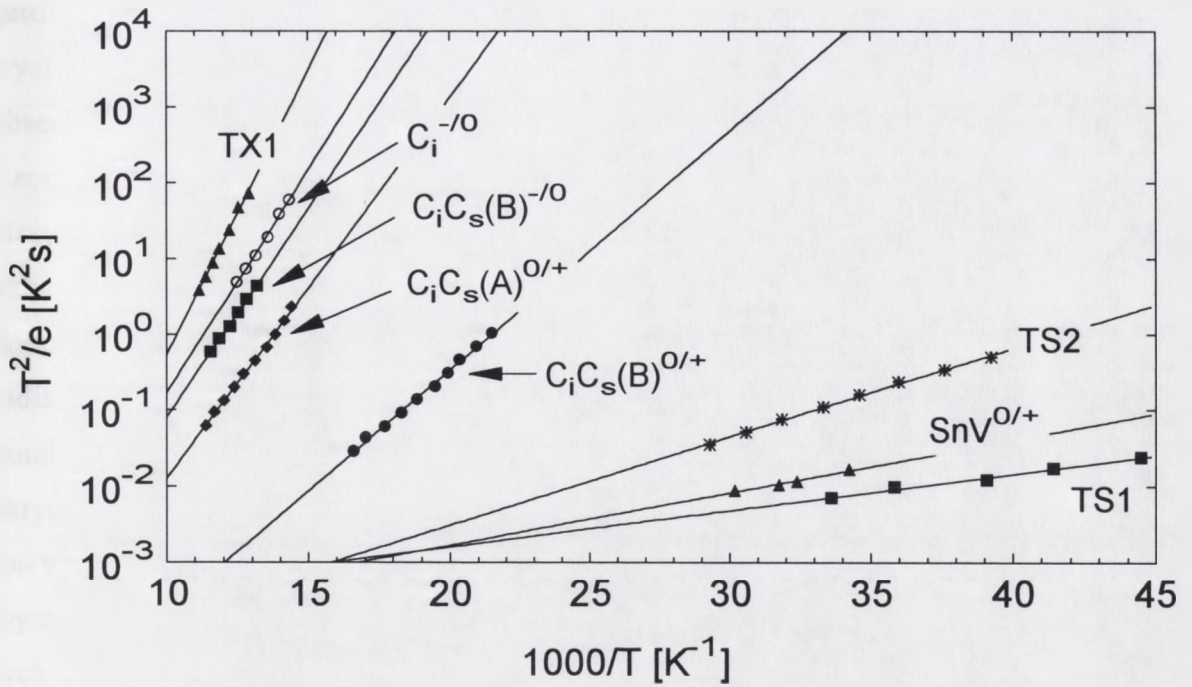
Proces napromieniania próbek neutronami o energii 1 MeV przeprowadzony został w reaktorze typu Triga w Instytucie Fizyki im. Józefa Stefana w Ljubljanie (Słowenia). Po napromienianiu próbki były przechowywane w temperaturze około $-12 \text{ }^\circ\text{C}$. Próbki oznaczone B01, C13, E05 oraz G01 napromieniano dawką neutronów równą $4,8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, natomiast próbka SN01 napromieniana została dawką $1,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Monokryształy A napromieniane były dwiema dawkami

neutronów: $2,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ i $6,75 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, natomiast monokrystały B napromieniowano trzema dawkami: $1,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, $2,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ i $6,75 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Po napromieniowaniu dawką $2,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ rezystywność próbek A i B wynosiła odpowiednio $1,08 \times 10^4$ i $3,57 \times 10^4 \text{ } \Omega\text{cm}$. Wskutek napromieniowania wyższą dawką neutronów rezystywności próbki A wzrosła do $1,98 \times 10^5 \text{ } \Omega\text{cm}$, zaś rezystywność próbki B osiągnęła wartość równą $1,83 \times 10^5 \text{ } \Omega\text{cm}$.

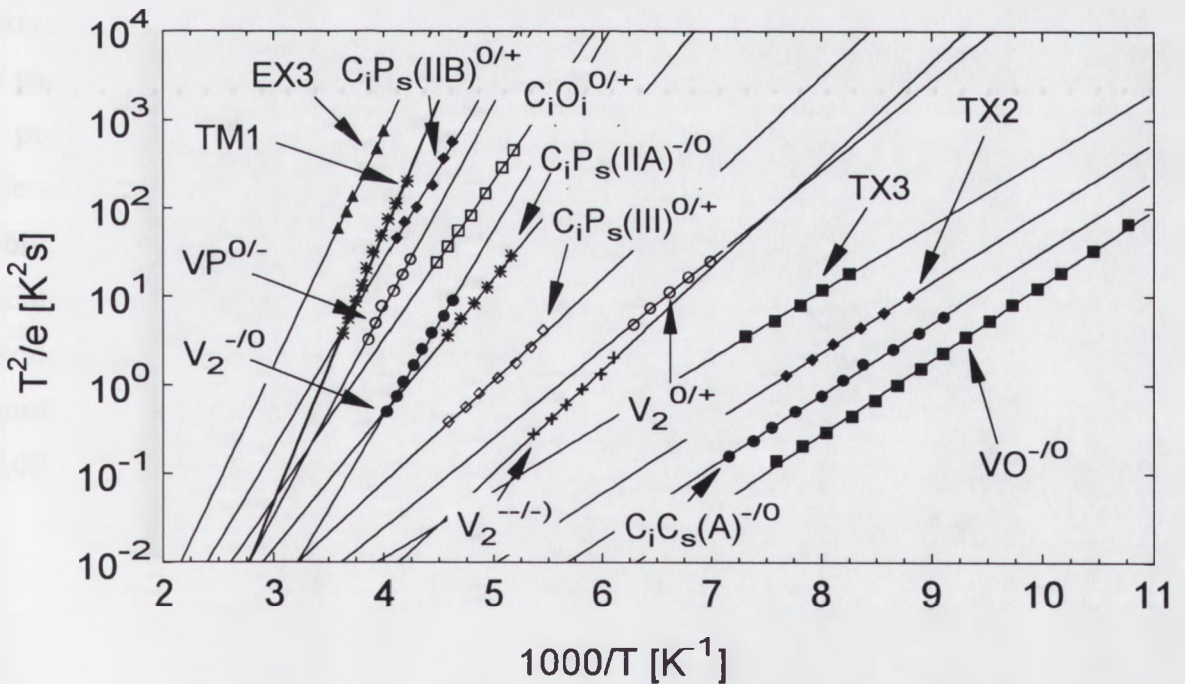
6.2. Identyfikacja centrów radiacyjnych

Wykresy Arrheniusa dla centrów radiacyjnych powstałych wskutek napromieniowania krzemu neutronami przedstawiono na rys. 6.1 i rys. 6.2. Wykresy te otrzymane zostały na podstawie analizy temperaturowych zmian stałych czasowych zaników fotoprądu zarejestrowanych w zakresie temperatur 20-320 K. Próbki spolaryzowane były napięciem 20 V, wytwarzającym pole elektryczne pomiędzy kontaktami omowymi równe 285 V/cm . Źródło światła stanowiła wysokowydajna dioda elektroluminescencyjna emitująca promieniowanie, którego maksimum intensywności występuje przy 650 nm. Szerokość impulsów świetlnych wynosiła 30 ms, zaś okres ich powtarzania równy był 80 ms.

Parametry centrów defektowych obliczone na podstawie wykresów Arrheniusa zilustrowanych na rys. 6.1 i rys. 6.2 przedstawiono w tabeli 6.2. Współczynnik A , którego wartości zamieszczone są w tej tabeli, jest iloczynem przekroju czynnego na wychwyty nośników ładunku i stałej materiałowej, która dla elektronów i dziur wynosi odpowiednio $1,066 \times 10^{21}$ i $2,638 \times 10^{21} \text{ cm}^{-2}\text{K}^{-2}\text{s}^{-1}$. Podane w tabeli 6.2 wartości przekroju czynnego na wychwyty nośników ładunku określone zostały po uprzedniej identyfikacji pułapek, jako pułapek elektronowych lub dziurowych, oznaczonych odpowiednio symbolem e lub h .



Rys. 6.1. Temperaturowe zależności szybkości emisji, obserwowane w przedziale temperatur od 20 do 90 K, dla pułapek wykrytych w krzemie napromieniowanym neutronami.



Rys. 6.2. Temperaturowe zależności szybkości emisji, obserwowane w przedziale temperatur od 90 do 320 K, dla pułapek wykrytych w krzemie napromieniowanym neutronami.

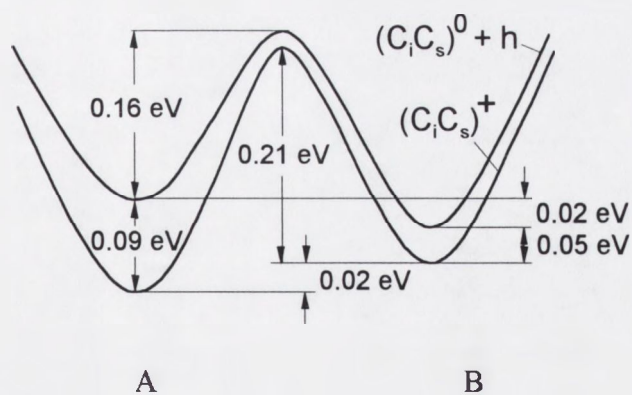
Centra TS1(0,010 eV) i TS2 (0,023 eV) przypisane zostały płytkim poziomom donorowym. Centra te nie są prawdopodobnie defektami radiacyjnymi, mogą być

natomiast związane z zanieczyszczeniami lub płytkimi donorami termicznymi występującymi w materiale wyjściowym [118,119]. Należy dodać, że centra TS1 obserwowane były w krzemie otrzymanym zarówno metodą beztyglową i metodą Czochralskiego, zaś centra TS2 wykryte zostały tylko w próbkach materiału otrzymanego metodą Czochralskiego. Centra TD2 (0,038 eV), które obserwowane były jedynie w próbce G01 pochodzącej z kryształu Cz, mogą być związane z płytkimi donorami termicznymi, zanieczyszczeniami lub z atomami fosforu [118,119]. Centra radiacyjne TR1 (0,013 eV) i TR2 (0,059 eV) występują jedynie w krzemie domieszkowanym cyną i charakteryzują się energią aktywacji zgodną z energią aktywacji podwójnie zjonizowanych centrów donorowych będących kompleksami $\text{Sn-V}^{0/+}$ i $\text{Sn-V}^{+/++}$ [118]. Para pułapek oznaczona TU1 (0,062 eV) i TU2 (0,099 eV) występuje w obu rodzajach napromieniowanego krzemu (FZ, Cz). Energie aktywacji tych pułapek zgodne są odpowiednio z energiami aktywacji luk $\text{V}^{0/+}$ ($E_v+0,05$ eV) i $\text{V}^{+/++}$ ($E_v+0,13$ eV) [31,118]. Należy jednak dodać że, w temperaturach powyżej 100 K pojedyncze luki niezwłocznie anihilują lub łączą się tworząc skupiska (luki podwójne, luki potrójne) [31]. Z drugiej zaś strony, parametry pułapek TU1 i TU2 (energia aktywacji i pozorny przekrój czynny na wychwyt nośników ładunku) są zgodne z parametrami bistabilnych kompleksów donorowych złożonych z międzywęzłowych i podstawieniowych atomów węgla (C_iC_s) [43,120]. Wykresy Arrheniusa po raz pierwszy wyznaczone dla tych pułapek metodą HRPITS, na podstawie których obliczone zostały ich parametry, przedstawione są w Załączniku 3. Model konfiguracyjny donorowej pary C_iC_s pokazany jest na rys. 6.3 a [43]. Zgodnie z tym modelem występują dwie stabilne konfiguracje stanów donorowych $\text{C}_i\text{C}_s^{0/+}$. Dla konfiguracji A i B energia aktywacji emisji dziur ze stanu $(\text{C}_i\text{C}_s)^+$ wynosi odpowiednio 0,09 eV i 0,05 eV.

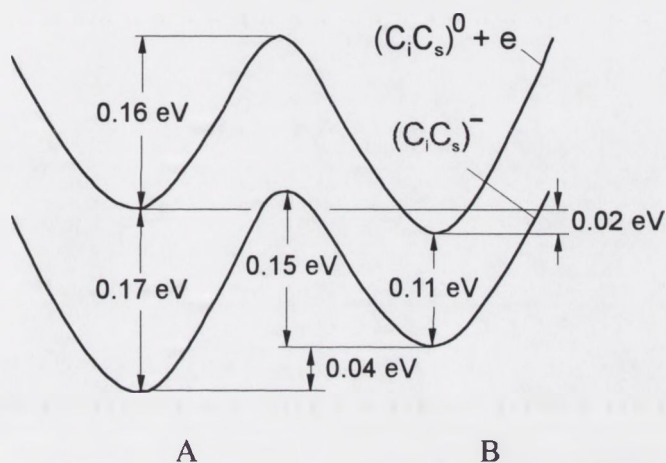
Tabela 6.2. Identyfikacja centrów defektowych wykrytych metodą HRPITS w próbkach Si napromieniowanych neutronami.

Centrum defektowe	Energia aktywacji E_a (eV)	Współczynnik A ($s^{-1}K^{-2}$)	Przekrój czynny na wychwyt σ (cm^2)	Identyfikacja/Uwagi
TS1	0,010	$(2,2-7,3) \times 10^3$	$(2,5-50) \times 10^{-17}$	Płytki donor; e , FZ, Cz
TR1	0,013	$1,3 \times 10^4$	$1,2 \times 10^{-17}$	Sn-V ^{0/+} ; e , FZ Si:Sn,
TS2	0,023	$6,8 \times 10^4$	$6,4 \times 10^{-17}$	Płytki donor; e , Cz
TD2	0,038	$1,0 \times 10^6$		Związany z P
TR2	0,059	$2,4 \times 10^7$	$9,0 \times 10^{-15}$	Sn-V ^{+/+} ; h , FZ Si:Sn
TU1	0,062	$(1,3-7,1) \times 10^6$	$(1,2-6,5) \times 10^{-15}$	C _i C _s (B) ^{0/+} ; h , FZ, Cz,
TU2	0,099	$(6,0-7,0) \times 10^6$	$(5,0-7,0) \times 10^{-15}$	C _i C _s (A) ^{0/+} ; h , FZ, Cz,
TR3	0,11	$4,2 \times 10^7$	$4,0 \times 10^{-14}$	C _i C _s (B) ⁻⁰ ; e , Cz
TR4	0,12	$4,7 \times 10^6$	$4,4 \times 10^{-15}$	C _i ⁻⁰ ; e , Cz
TX1	0,13	$1,0 \times 10^8$	$3,8 \times 10^{-14}$	h , Cz
TR5	0,165	$(2,0-3,0) \times 10^6$	$(1,5-3,0) \times 10^{-14}$	V-O ⁻⁰ , centrum A; e , FZ, Cz
TR6	0,17	$2,0 \times 10^6$	$2,0 \times 10^{-15}$	C _i C _s (A) ⁻⁰ ; e , FZ, Cz
TX2	0,16	$9,0 \times 10^5$	$3,4 \times 10^{-16}$	h , FZ, Cz
TX3	0,15	$9,0 \times 10^4$	$8,0 \times 10^{-17}$	e , Cz
TR7	0,23	$4,0 \times 10^6$	$4,0 \times 10^{-15}$	V ₂ ^{-/-} ; e , FZ, Cz
TR8	0,20	$4,4 \times 10^5$	$1,7 \times 10^{-16}$	V ₂ ^{0/+} ; h , FZ, Cz
TR9	0,23	$4,8 \times 10^5$	$4,5 \times 10^{-16}$	C _i P _s (III) ^{0/+} ; e , Cz
TR10	0,32	$1,2 \times 10^7$	$1,1 \times 10^{-14}$	C _i P _s (IIB) ^{0/+} ; e , FZ, Cz
TR11	0,30	$2,5 \times 10^6$	$2,4 \times 10^{-15}$	C _i P _s (IIA) ⁻⁰ ; e , FZ, Cz
TR12	0,36	$5,0 \times 10^6$	$1,9 \times 10^{-15}$	C _i O _i ⁺⁰ ; h , FZ, Cz
TR13	0,42	$1,2 \times 10^7$	$1,1 \times 10^{-14}$	V ₂ ⁻⁰ ; e , FZ, Cz
TR14	0,47	$3,8 \times 10^7$	$3,6 \times 10^{-14}$	VP ^{0/-} , centrum E; e , FZ, Cz
TR15	0,52	$5,0 \times 10^7$	$3,5 \times 10^{-14}$	V ₂ O ⁻⁰ , EX3; e , FZ, Cz
TM1	0,60	$2,3 \times 10^{10}$	$2,6 \times 10^{-11}$	e , FZ

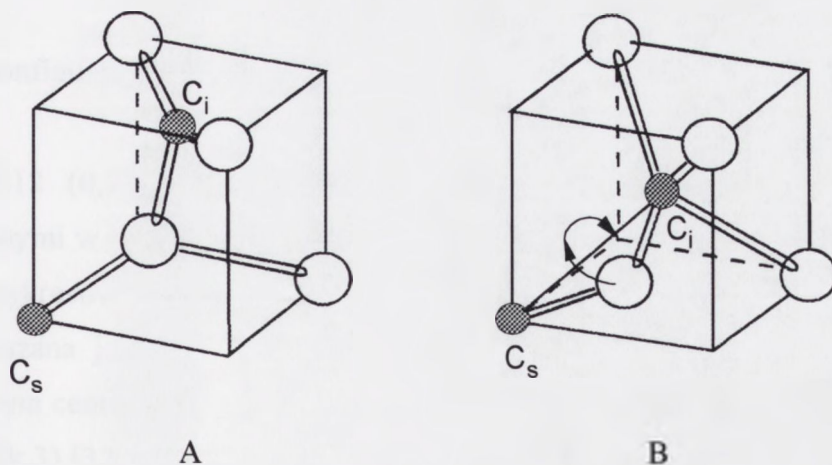
Jednocześnie, pułapki TR3 (0,11 eV) i TR6 (0,17 eV) można przypisać bistabilnym stanom akceptorowym par $C_iC_s^{-0}$. Dobrą zgodność wykresów Arrheniusa dla pułapek TR3 i TR4 otrzymanych metodą HRPITS z wyznaczonymi metodą DLTS wykresami Arrheniusa dla centrów $C_iC_s(B)^{-0}$ i $C_iC_s(A)^{-0}$ ilustruje Załącznik 3. Jak wskazują dane przedstawione na rys. 6.3 b w konfiguracji A energia aktywacji emisji elektronów ze stanu $(C_iC_s)^-$ wynosi 0,17 eV, natomiast w konfiguracji B energia aktywacji emisji elektronów z tego stanu równa jest 0,11 eV. Centra TR4 (0,12 eV) identyfikowane są jako elektronowe pułapki E(0.12), wykryte metodą DLTS, związane z międzywęzłowymi atomami węgla C_i^{-0} [120]. Dobra zgodność wykresów Arrheniusa dla pułapek TR4 i E(0.12) przedstawiona jest w Załączniku 3. Pułapki TR5 (0,165 eV) przypisane są elektronowym centrom A (0,17eV), identyfikowanym jako kompleksy złożone z luk i międzywęzłowych atomów tlenu [31,32,118]. Kompleksy te są typowymi defektami radiacyjnymi w krzemie obserwowanymi metodą DLTS, metodą Halla, metodą ESR i metodą absorpcji w podczerwieni (linia 830 cm^{-1}) [38,123]. Należy podkreślić fakt, że występuje dobra zgodność wykresów Arrheniusa dla pułapek TR5 z wykresami Arrheniusa wyznaczonymi dla centrów A metodą DLTS (Załącznik 3). Centra TR7 (0,23 eV) są pułapkami elektronowymi, identyfikowanymi jako luki podwójne $V_2^{-/-}$ (0,23 eV) [32,118]. Również pułapkami elektronowymi są centra TR13 (0,42 eV) przypisane lukom podwójnym V_2^{-0} (0,42 eV) [32,118]. Z kolei, centra TR8 (0,20 eV) są pułapkami dziurowymi, identyfikowanymi jako luki podwójne $V_2^{0/+}$ (0,20 eV) [32,118]. Dobra zgodność wykresów Arrheniusa wyznaczonych metodą HRPITS dla pułapek TR7, TR8 i TR13 z odpowiednimi wykresami Arrheniusa otrzymanymi metodą DLTS dla defektów $V_2^{-/-}$, $V_2^{0/+}$ i V_2^{-0} zilustrowana została w Załączniku 3.



(a)



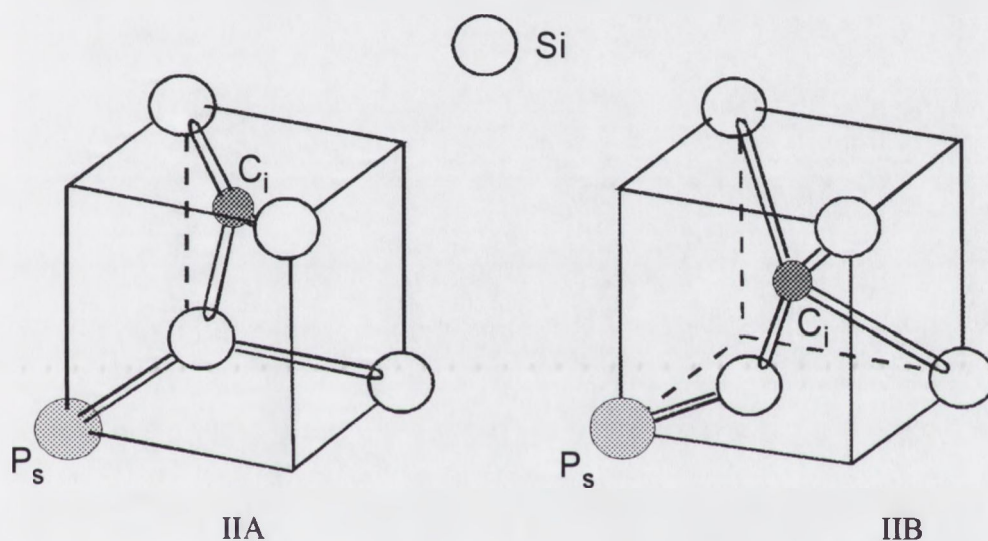
(b)



(c)

Rys. 6.3. Modele konfiguracyjne donorowych centrów defektowych (a) i akceptorowych centrów defektowych (b) odpowiadające modelom strukturalnym A i B par $C_i C_s$ w sieci Si (c) [43].

Parametry centrów TR9 (0,23 eV) zgodne są z parametrami elektronowych pułapek E2(0,23 eV, $\sigma_n=4,0 \times 10^{-16}$ cm²) obserwowanych w krzemie napromieniowanym elektronami. Na podstawie późniejszych badań przeprowadzonych przez Kimerlinga i Grürera [120,45] pułapki te identyfikowane są z kompleksami złożonymi z międzywęzłowych atomów węgla i podstawieniowych atomów fosforu $C_iP_s(III)^{0/+}$. Kompleksy te mogą występować również w innych konfiguracjach atomowych, tworząc głębokie poziomy donorowe i akceptorowe [45]. Pułapki TR10 (0,32 eV) mogą być więc identyfikowane z bistabilnymi parami $C_iP_s(IIB)^{0/+}$, zaś pułapki TR11(0,30 eV) mogą być przypisane bistabilnym parom $C_iP_s(IIA)^{-/0}$ [45]. Modele strukturalne par C_iP_s w konfiguracjach IIA i IIB przedstawiono na rys. 6.4.



Rys. 6.4. Konfiguracje atomowe par C_iP_s w napromieniowanym Si [45].

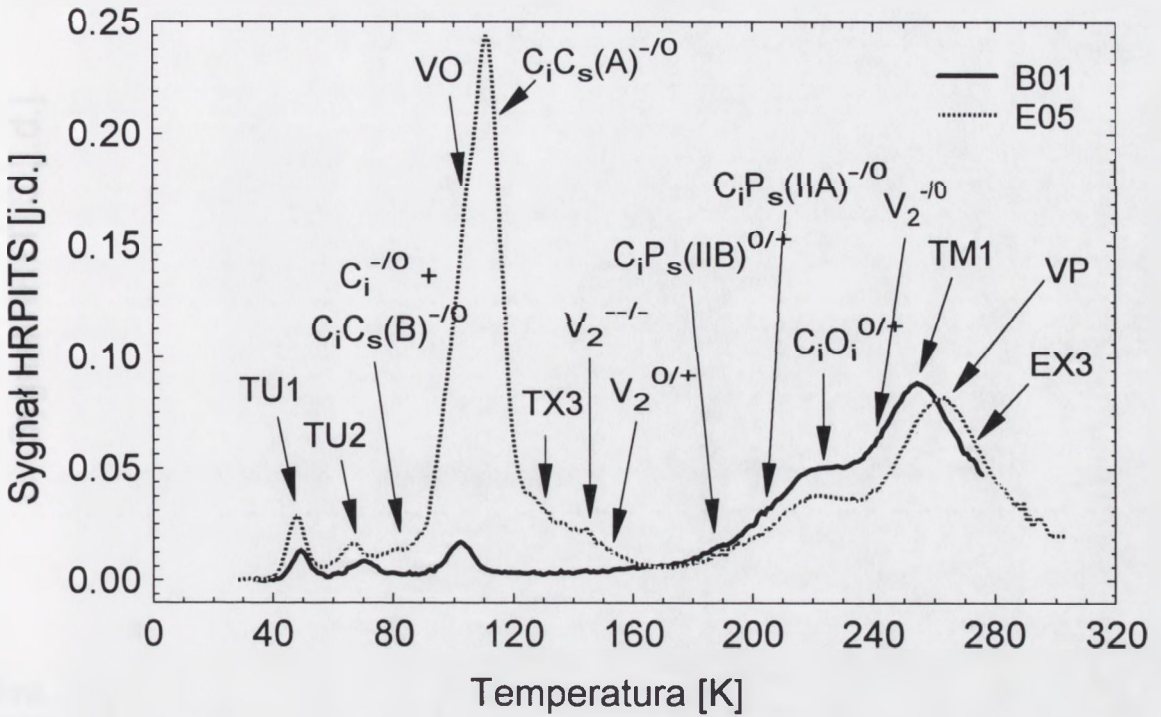
Pułapki TR12 (0,36 eV) identyfikowane są z donorowymi kompleksami $C_iO_i^{+/0}$ obserwowanymi w napromieniowanym krzemie metodami DLTS i TSC [32,48]. Dobra zgodność wykresów Arrheniusa dla tych pułapek z wykresami Arrheniusa dla centrów $C_iO_i^{+/0}$ pokazana jest w Załączniku 3. Pułapki TR14 (0,47 eV) przypisane zostały akceptorowym centrom E (0,45 - 0,47 eV) charakterystycznym dla napromieniowanego Si (Załącznik 3) [32,118]. Centra te identyfikowane są jako pary złożone z luki i atomu fosforu. Centra defektowe TR15 (0,52 eV) identyfikowane są z elektronowymi pułapkami EX3, obserwowanymi wcześniej metodą DLTS w napromieniowanym neutronami krzemie Cz i FZ [32,34,44,93]. Dobra zgodność wykresów Arrheniusa wyznaczonych dla tych pułapek metodami HRPITS i DLTS przedstawiona jest w Załączniku 3. Centra te są prawdopodobnie centrami akceptorowymi związanymi

z kompleksami złożonymi z dwóch luk i atomu tlenu (V_2O^{0}) [34]. Należy dodać, że kompleksy V_2O manifestują się również w widmach absorpcyjnych przy częstotliwości lokalnych drgań sieci (LVM) równej 839 cm^{-1} [123]. Parametry centrów TM1 (0,60 eV) zbliżone są do parametrów elektronowych pułapek $E_c-0,62\text{ eV}$ obserwowanych wcześniej w krzemie poddanym deformacji plastycznej [121]. Centra TM1 są więc prawdopodobnie związane ze skupiskami luk, bądź z kompleksami luk i atomów zanieczyszczeń metalicznych występujących w sąsiedztwie defektów rozciągniętych [121]. W wyniku napromieniowania neutronami jak i deformacji plastycznej mogą być bowiem generowane klastry złożone z kompleksów luk [31,122]. Warto dodać, że wskutek napromieniowania neutronami powstają klastry złożone z luk potrójnych (V_3), luk poczwórnych (V_4) oraz z kompleksów obejmujących pięć luk (V_5) [123]. Centra TX1 (0,13 eV) mogą być przypisane pułapkom dziurowym $E_v+0,13\text{ eV}$ obserwowanym metodą DLTS w krzemie napromieniowanym elektronami [38]. Zarówno centra TX1, jak i pułapki $E_v+0,13\text{ eV}$, wykryte zostały wyłącznie w krzemie otrzymanym metodą Czochralskiego i są prawdopodobnie wieloskładnikowymi kompleksami złożonymi z luki podwójnej i pary atomów węgla (V-C-C-V) [38]. Centra TX2 (0,16 eV) są prawdopodobnie dziurowymi pułapkami $E_v+0,16\text{ eV}$ obserwowanymi w napromieniowanym krzemie metodą DLTS [36]. Mogą być one identyfikowane z centrami K złożonymi z luki, atomu tlenu i atomu węgla (V-O-C) [36]. Parametry centrów TX3 (0,15 eV) zgodne są z parametrami pułapek elektronowych $E_c-0,15\text{ eV}$ występujących w krzemie napromieniowanych protonami i cząstkami α i mogą być związane z kompleksami $C_s-Si_i-C_s$.

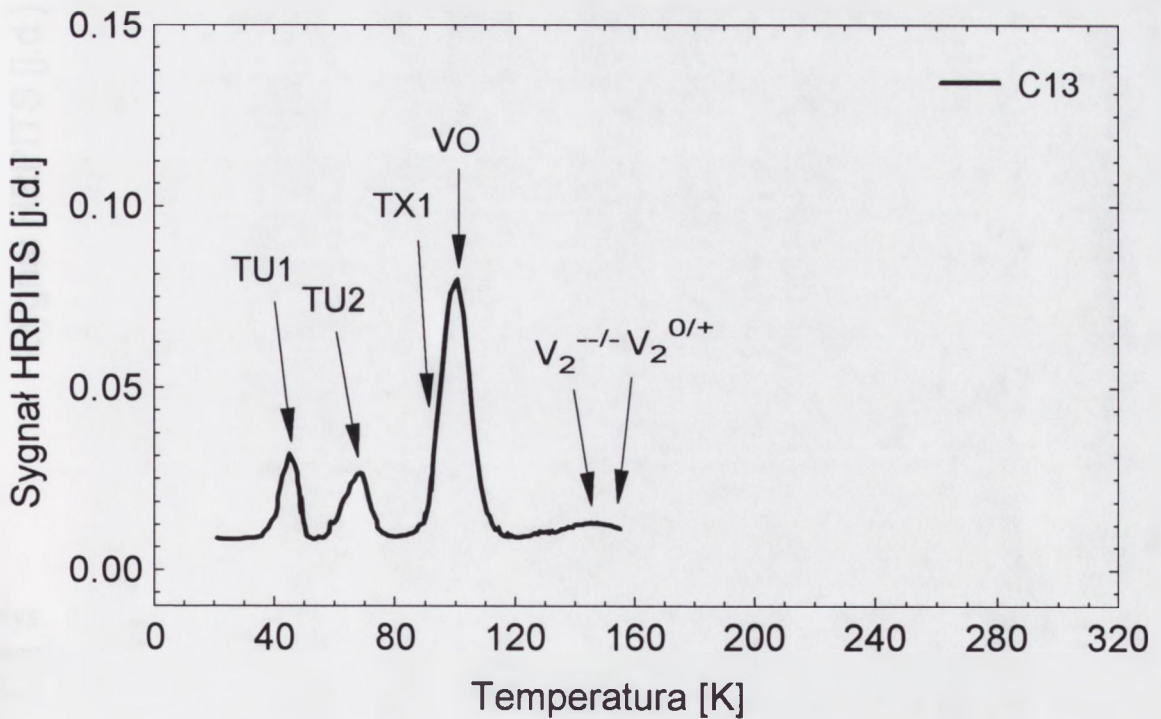
6.3. Wpływ właściwości monokryształów krzemu na radiacyjne zmiany struktury defektowej

Do badań wpływu właściwości monokryształów krzemu na zmiany struktury defektowej wskutek napromieniowania neutronami wykorzystano próbki z monokryształów typu n, otrzymanych metodą beztyglową (FZ) i metodą Czochralskiego (Cz), o różnej koncentracji elektronów i różnej zawartości tlenu i węgla. Ponadto, przeprowadzono badania centrów radiacyjnych w krzemie otrzymanym metodą beztyglową i domieszkowanym cyną. Widma HRPITS wyznaczone przy szybkości emisji nośników ładunku 2080 s^{-1} ilustrujące strukturę defektową po napromieniowaniu neutronami zilustrowano na rys. 6.5 - rys. 6.10.

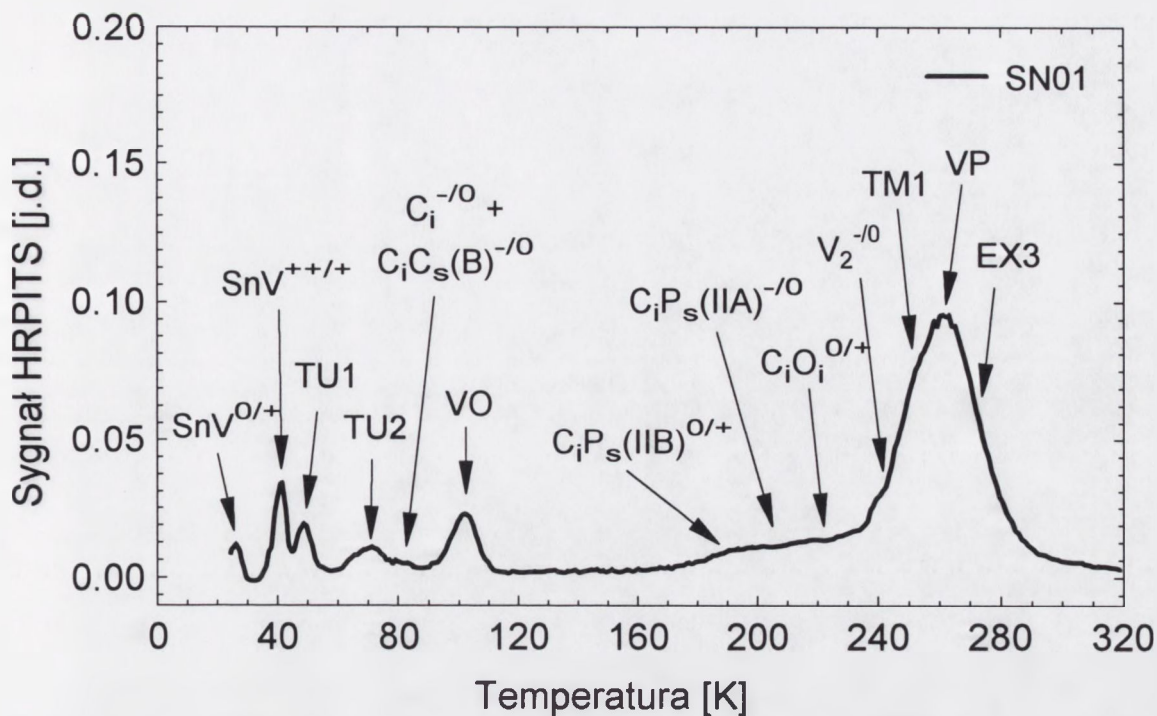
Jak wskazują widma przedstawione na rys. 6.5 i rys. 6.6 struktura defektowa Si napromieniowanego neutronami zależy od koncentracji atomów tlenu i węgla w materiale wyjściowym. Wskutek dużej koncentracji tlenu generowane są głównie kompleksy VO^{-0} , które powstają w wyniku reakcji luk z atomami tlenu. Wpływ koncentracji atomów węgla manifestuje się przede wszystkim powstawaniem akceptorowych par $\text{C}_i\text{C}_s(\text{A})^{-0}$, których koncentracja jest porównywalna z koncentracją centrów A. Koncentracja donorowych par $\text{C}_i\text{C}_s(\text{A})^{0/+}$ oraz par C_iC_s w konfiguracji atomowej B: $\text{C}_i\text{C}_s(\text{B})^{0/+}$ i $\text{C}_i\text{C}_s(\text{B})^{-0}$, a także koncentracja centrów $\text{C}_s\text{-Si}_i\text{-C}_s(\text{TX3})$ i centrów C_i^{-0} jest znacznie mniejsza od koncentracji par $\text{C}_i\text{C}_s(\text{A})^{-0}$. Można również zauważyć, że w materiale o większej koncentracji atomów tlenu i węgla występują luki podwójne $\text{V}_2^{-/+}$ i $\text{V}_2^{0/+}$. Spośród pułapek położonych w pobliżu środka przerwy zabronionej w materiale tym dominują pułapki związane z centrami E oraz centrami $\text{V}_2\text{O}^{-0}(\text{EX3})$. Z drugiej strony w materiale o mniejszej koncentracji atomów tlenu i węgla dominują pułapki związane z kompleksami złożonymi z wielu luk, centra V_2^{-0} i centra $\text{C}_i\text{O}_i^{0/+}$. Jednocześnie w obu rodzajach materiałów obserwowane są niewielkie koncentracje par $\text{C}_i\text{P}_s(\text{IIB})^{0/+}$ i $\text{C}_i\text{P}_s(\text{IIA})^{-0}$. Mała koncentracja atomów tlenu i węgla widoczna jest również w strukturze defektowej krzemu FZ domieszkowanego cyną (próbka SN01). Widmo HRPITS dla tego materiału w części niskotemperaturowej (rys. 6.7), podobnie jak widmo dla próbki B01 (rys. 6.5), wskazuje bowiem na brak akceptorowych par $\text{C}_i\text{C}_s(\text{A})^{-0}$ oraz na małą koncentrację centrów A, a także na małą koncentrację par $\text{C}_i\text{C}_s(\text{A})^{0/+}$, $\text{C}_i\text{C}_s(\text{B})^{0/+}$ i $\text{C}_i\text{C}_s(\text{B})^{-0}$. Jednocześnie w widmie tym (rys. 6.7) manifestują się kompleksy związane z cyną: $\text{SnV}^{0/+}$ i $\text{SnV}^{++/+}$.



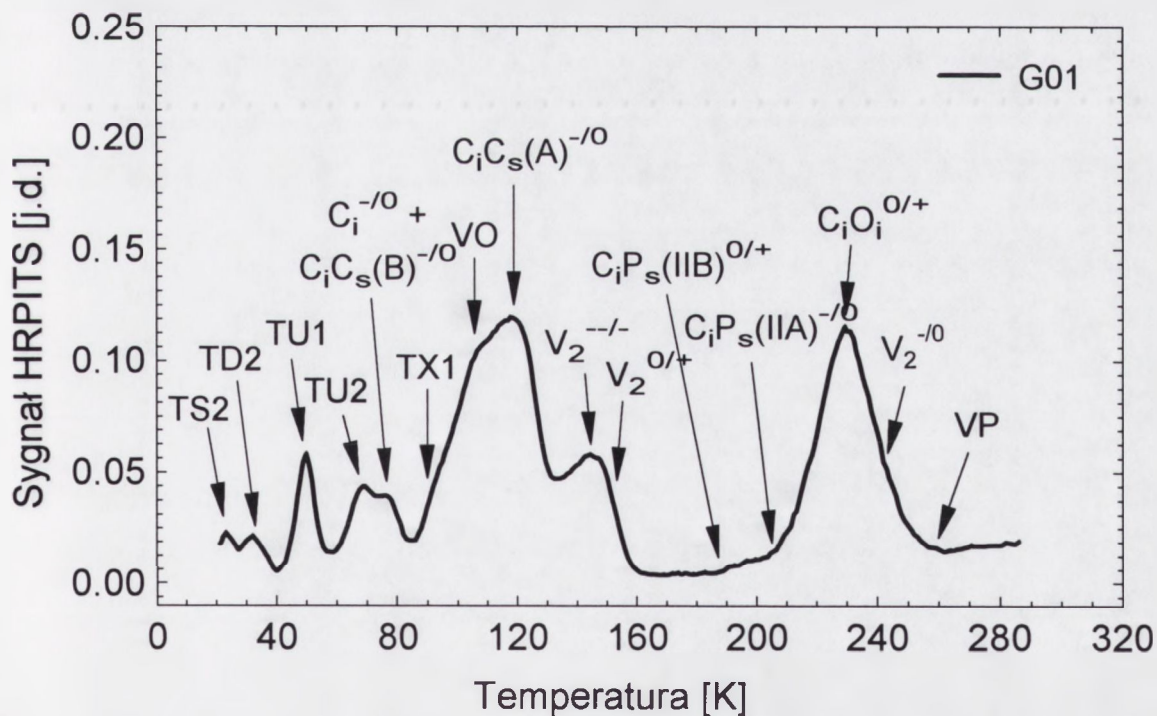
Rys. 6.5. Widma HRPITS dla monokryształów krzemu FZ o różnej koncentracji atomów tlenu $[O_i]$ i atomów węgla $[C_i]$ po napromieniowaniu dawką neutronów $4,8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. B01 - $[O_i] = 2,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, $[C_s] \leq 1,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$; E05 - $[O_i] = 3,0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $[C_s] = 1,0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.



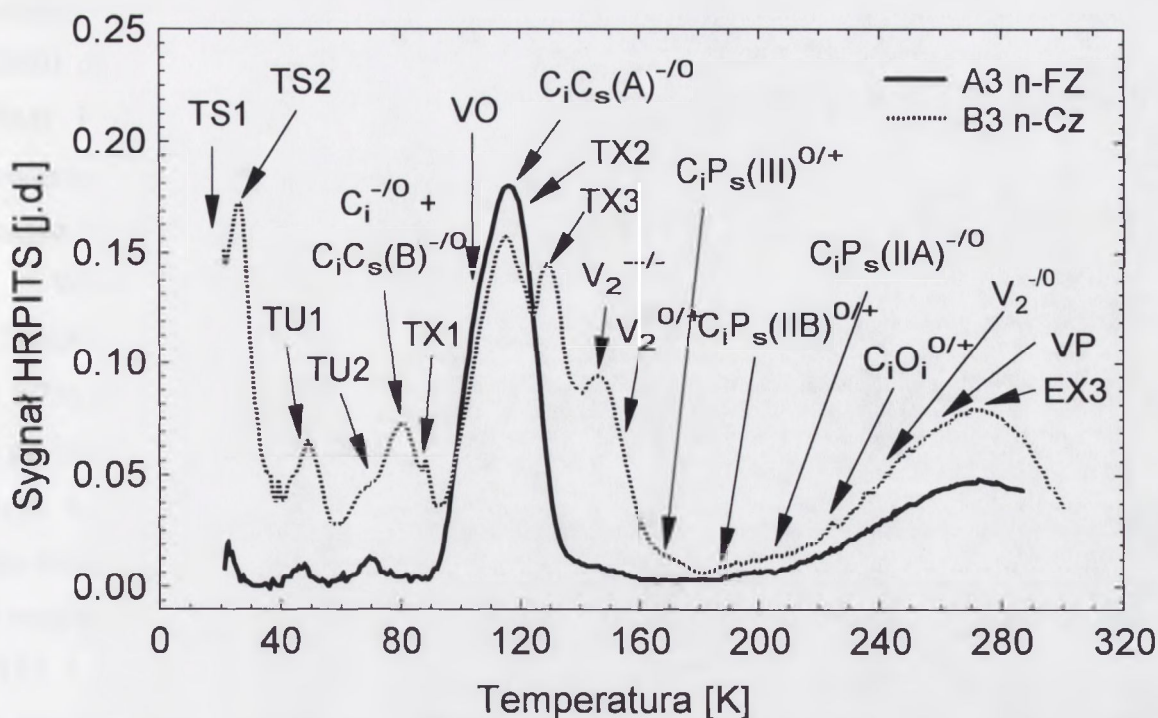
Rys. 6.6. Widmo HRPITS dla monokryształu krzemu FZ o zwiększonej zawartości tlenu ($[O_i] = 1,0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) po napromieniowaniu dawką neutronów $4,8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.



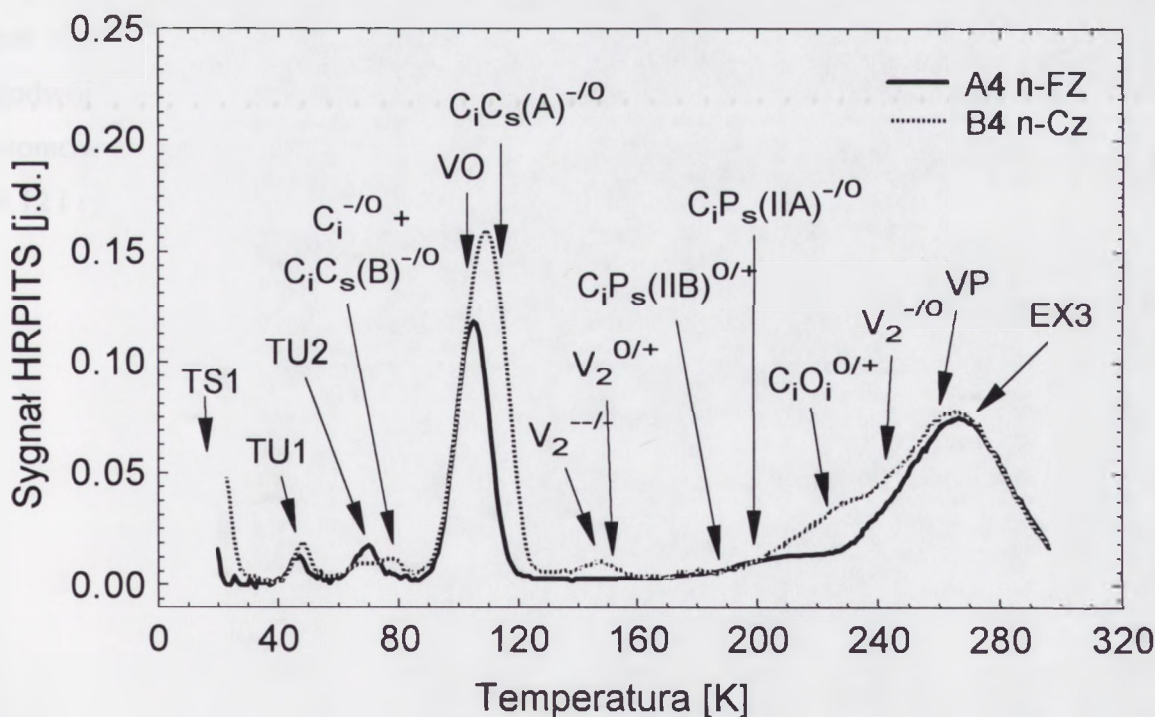
Rys. 6.7. Widmo HRPITS dla monokryształu krzemu FZ domieszkowanego cyną po napromieniowaniu dawką neutronów $1,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. $[O_i] < 1,0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $[C_s] = 1,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ i $[Sn] = 5,0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.



Rys. 6.8. Widmo HRPITS dla monokryształu krzemu Cz o dużej zawartości tlenu i węgla po napromieniowaniu dawką neutronów $4,8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. $[O_i] = 8,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $[C_s] = 8,0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.



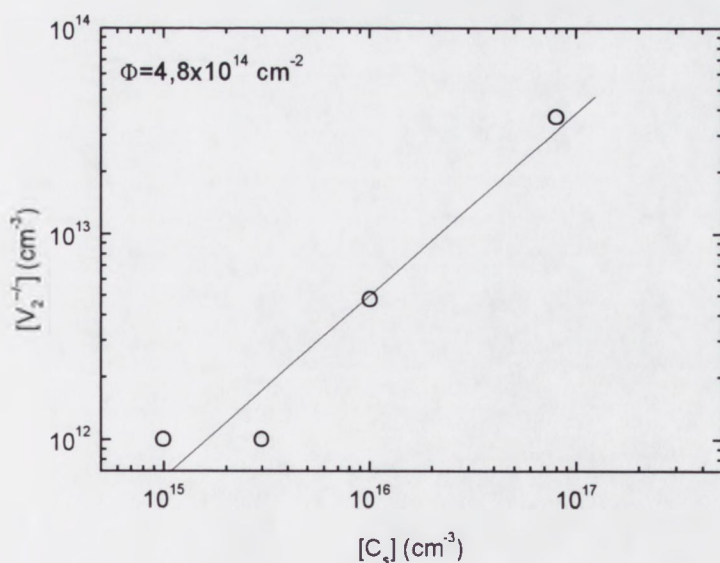
Rys. 6.9. Widma HRPITS dla monokryształów krzemu FZ i Cz po napromieniowaniu dawką neutronów $2,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Próbką A3 - $[O_i]=8,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, $[C_s]<1,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$; próbką B3 - $[O_i]=6,1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $[C_s]=3,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.



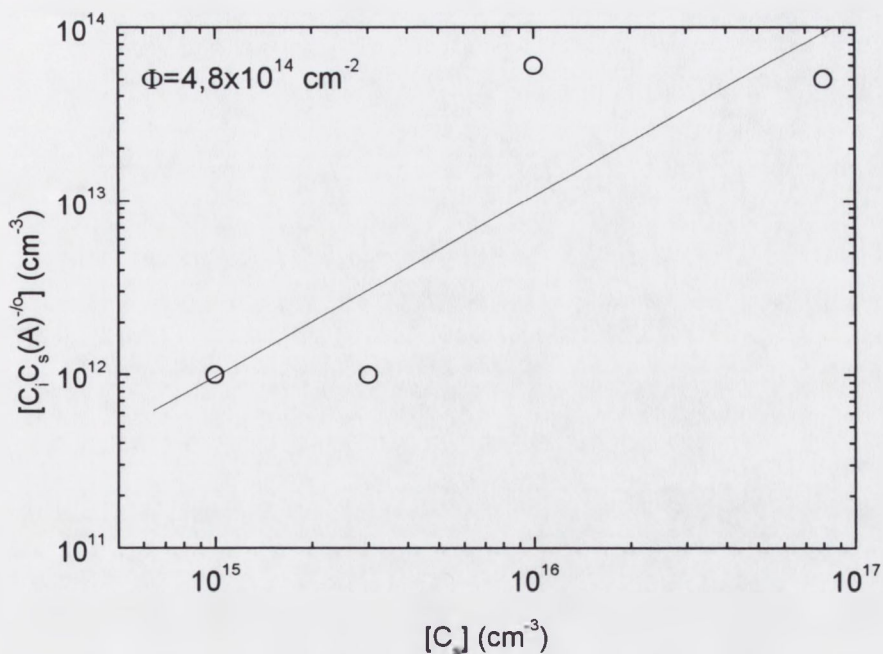
Rys. 6.10. Widma HRPITS dla monokryształów krzemu FZ i Cz po napromieniowaniu dawką neutronów $6,75 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Próbką A4 - $[O_i]=8,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, $[C_s]<1,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$; próbką B4 - $[O_i]=6,1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $[C_s]=3,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

Należy także dodać, że wskutek większej koncentracji fosforu (tabela 6.1) w próbce SN01 dominują kompleksy VP (centra E). Znacząca jest również koncentracja centrów TM1 i centrów EX3. W materiale o dużej zawartości tlenu i węgla (rys. 6.8) obserwowane są zbliżone wartości koncentracji centrów VO, $C_iC_s(A)^{-0}$ i $C_iO_i^{0/+}$. Jednocześnie znacząca jest koncentracja luk podwójnych $V_2^{-/-}$ oraz centrów TX1.

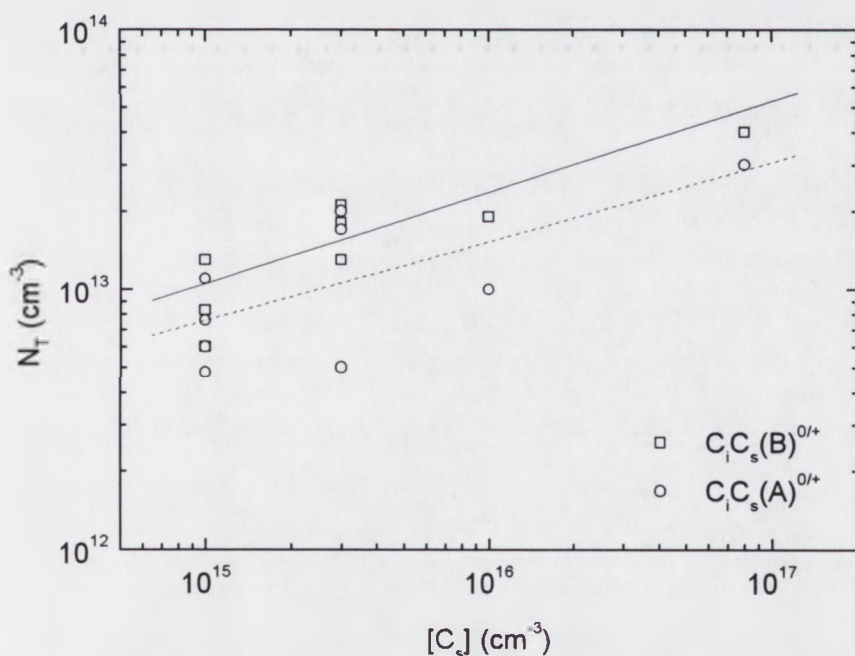
Widma HRPITS przedstawione na rys 6.9 i rys. 6.10 ilustrują strukturę defektową dwóch materiałów (Si FZ i Si Cz) po napromieniowaniu dawką neutronów $2,0 \times 10^{14}$ i $6,75 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, znacznie różniących się koncentracją międzywęzłowych atomów tlenu i podstawieniowych atomów węgla przed napromieniowaniem. Dla dawki $2,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (rys. 6.9) struktura defektowa Si Cz (próbka B3) jest znacznie bogatsza w porównaniu ze strukturą defektową Si FZ (próbka A3) o dużo mniejszej zawartości atomów tlenu i węgla. W szczególności w Si Cz należy wyróżnić dużą koncentrację płytkich donorów TS1 i TS2, znaczną koncentrację centrów TX3 oraz luk podwójnych $V_2^{-/-}$ i $V_2^{0/+}$, a także większą niż w materiale FZ koncentrację centrów V_2^{-0} , VP i EX3. Dla dawki $6,75 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (rys. 6.10) różnice pomiędzy strukturą defektową Si Cz i Si FZ częściowo zanikają. W materiale Cz obserwowana jest jedynie większa koncentracja par $C_iC_s(A)^{-0}$, par $C_iO_i^{0/+}$ i luk podwójnych $V_2^{-/-}$. Zależności koncentracji luk podwójnych $V_2^{-/-}$ oraz par C_iC_s w konfiguracji A i B od koncentracji podstawieniowych atomów węgla przed napromieniowaniem zilustrowano odpowiednio na rys. 6.11, rys. 6.12 i rys. 6.13.



Rys. 6.11. Zależność koncentracji luk podwójnych $V_2^{-/-}$ w krzemie napromieniowanym dawką neutronów $4,8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ od koncentracji podstawieniowych atomów węgla przed napromieniowaniem.



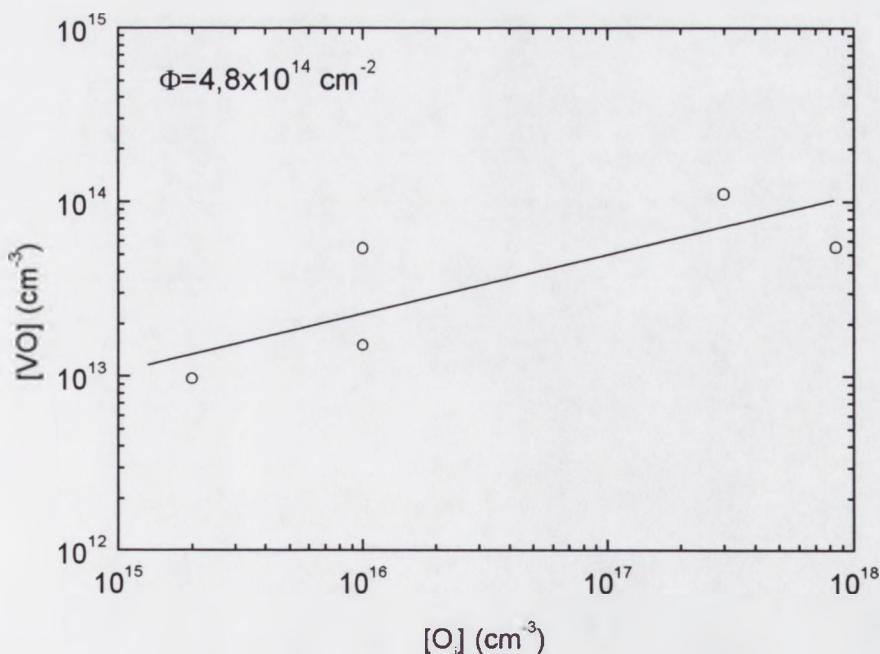
Rys. 6.12. Zależność koncentracji par $C_i C_s(A)^{-0}$ w krzemie napromieniowanym dawką neutronów $4,8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ od koncentracji podstawieniowych atomów węgla przed napromieniowaniem.



Rys. 6.13. Zależności koncentracji donorowych par $C_i C_s$ w konfiguracji A i B w krzemie napromieniowanym dawką neutronów w zakresie $1,0 \times 10^{14} - 1,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ od koncentracji podstawieniowych atomów węgla przed napromieniowaniem.

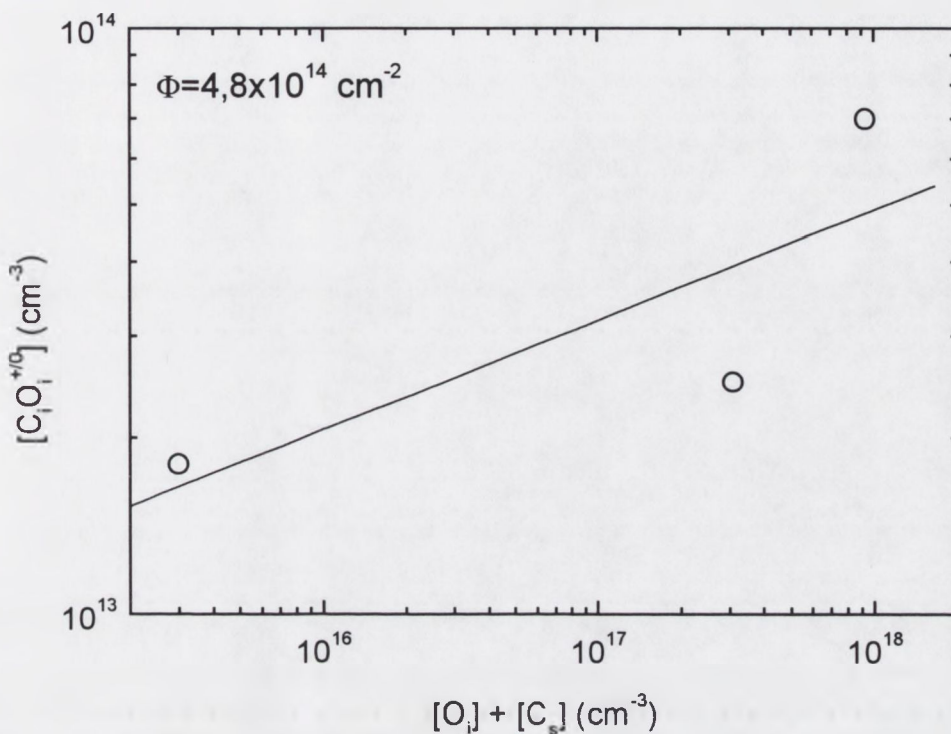
Zależność przedstawiona na rys. 6.11 jest w przybliżeniu liniowa i wskazuje, że luki podwójne V_2^{--} powstają głównie w wyniku zderzeń neutronów z jądrami podstawieniowych atomów węgla. Zderzenia te powodują przesunięcie atomów węgla do pozycji międzywęzłowych (C_i) i powstanie luk, które następnie łączą się ze sobą, tworząc luki podwójne (V_2). Zgodnie z zależnościami przedstawionymi na rys. 6.12 i rys. 6.13 część atomów węgla pozostaje w pozycjach podstawieniowych i wychwytuje międzywęzłowe atomy węgla tworząc aktywne elektrycznie pary C_iC_s .

Na rys. 6.14 przedstawiono koncentrację kompleksów VO (centrów A) w funkcji koncentracji międzywęzłowych atomów tlenu przed napromieniowaniem. Widoczny jest wzrost koncentracji centrów A od $1,0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ do $1,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ze zwiększeniem koncentracji atomów tlenu od $1,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ do $1,0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Dane te wskazują, że koncentracja centrów A nie jest liniową funkcją koncentracji atomów tlenu. Metodą regresji liniowej stwierdzono, że koncentracja tych centrów jest proporcjonalna do $[O_i]^{0,31}$. Zależność tę można wyjaśnić w świetle wyników badań defektów w krzemie napromieniowanym neutronami przeprowadzonych metodą anihilacji pozytonów [64]. Wyniki te wskazują, że oprócz centrów A powstają również kompleksy typu $V(O)_2$, $V_2(O)$ i $V_2(O)_2$ złożone z luk i podstawieniowych atomów tlenu.



Rys. 6.14. Zależność koncentracji kompleksów VO (centrów A) w krzemie napromieniowanym dawką neutronów $4,8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ od koncentracji międzywęzłowych atomów tlenu przed napromieniowaniem.

Rysunek. 6.15 ilustruje wpływ sumarycznej koncentracji atomów tlenu i węgla w materiale wyjściowym na koncentrację generowanych radiacyjnie kompleksów $C_iO_i^{+/0}$.

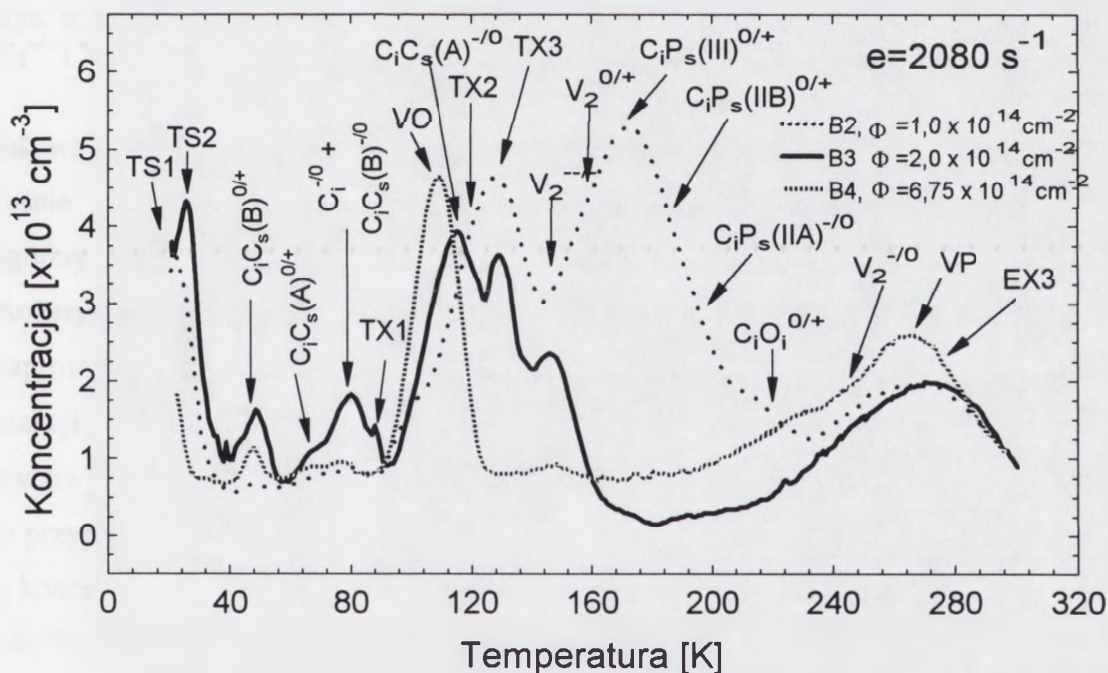


Rys. 6.15. Zależność koncentracji par $C_iO_i^{+/0}$ w krzemie napromieniowanym dawką neutronów $4,8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ od sumarycznej koncentracji międzywęzłowych atomów tlenu i podstawieniowych atomów węgla przed napromieniowaniem.

Zgodnie z danymi przedstawionymi na rys. 6.15 koncentracja kompleksów C_iO_i jest w przybliżeniu proporcjonalna do $([O_i] + [C_s])^{0,2}$. Nieliniowy charakter tej zależności jest prawdopodobnie spowodowany powstawaniem również innych centrów radiacyjnych z udziałem międzywęzłowych atomów tlenu i podstawieniowych atomów węgla.

6.4. Wpływ dawki neutronów na strukturę defektową monokryształów krzemu

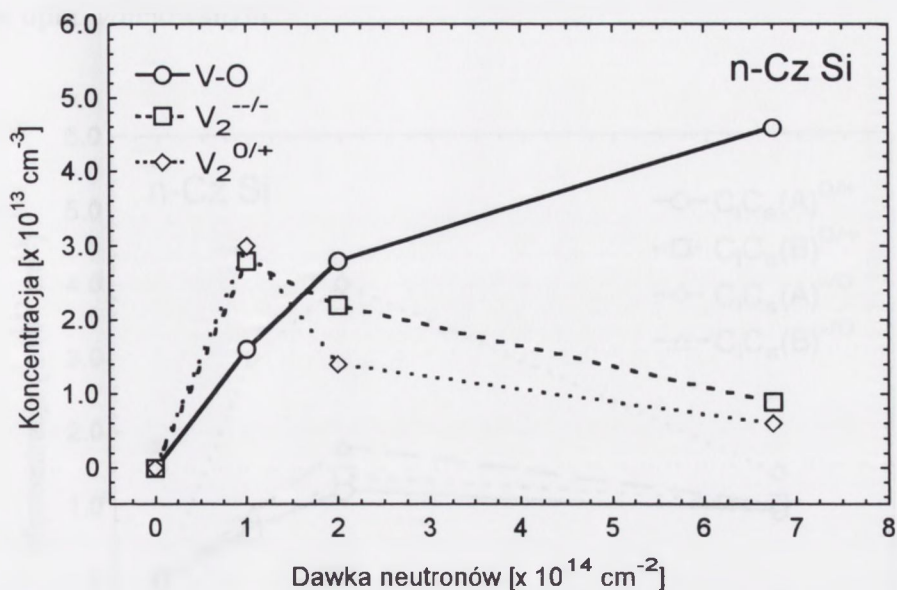
Dawka neutronów jest ważnym parametrem determinującym procesy generacji i anihilacji radiacyjnych centrów defektowych w Si. Stwierdzono, że ze wzrostem dawki neutronów silnie wzrasta rezystywność materiału [32]. Ustalono, że typowa wartość progowa dawki neutronów o energii 1 MeV powodująca zmianę krzemu typu n w typ p wynosi $2,0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ [33]. W wyniku zderzeń neutronów z węzłowymi atomami fosforu atomy te przemieszczają się w pozycje międzywęzłowe [32]. Jednocześnie wskutek oddziaływania neutronów z siecią Si generowane są głębokie centra defektowe kompensujące płytkie donory [32]. Strukturę defektową Si Cz powstałą wskutek napromieniowania materiału trzema dawkami neutronów $1,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, $2,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ i $6,75 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ilustruje rys. 6.16.



Rys. 6.16. Porównanie widm HRPITS ilustrujące zróżnicowanie struktury defektowej Si Cz w zależności od dawki neutronów o energii 1 MeV.

Jak wskazują widma przedstawione na rys. 6.16 koncentracja wykrytych centrów defektowych w różnym stopniu zależy od dawki neutronów. Na przykład koncentracja par $C_i P_s(III)^{0/+}$, $C_i P_s(IIB)^{0/+}$ i $C_i P_s(IIA)^{-/0}$ silnie maleje ze wzrostem dawki neutronów. Z drugiej strony koncentracja kompleksów VO wzrasta ze wzrostem dawki, zaś koncentracja centrów EX3 w niewielkim stopniu zależy od dawki neutronów. Wpływ

dawki neutronów na koncentrację kompleksów VO oraz koncentrację luk podwójnych $V_2^{--/-}$ i $V_2^{0/+}$ wykrytych metodą HRPITS przedstawiono na rys. 6.17.

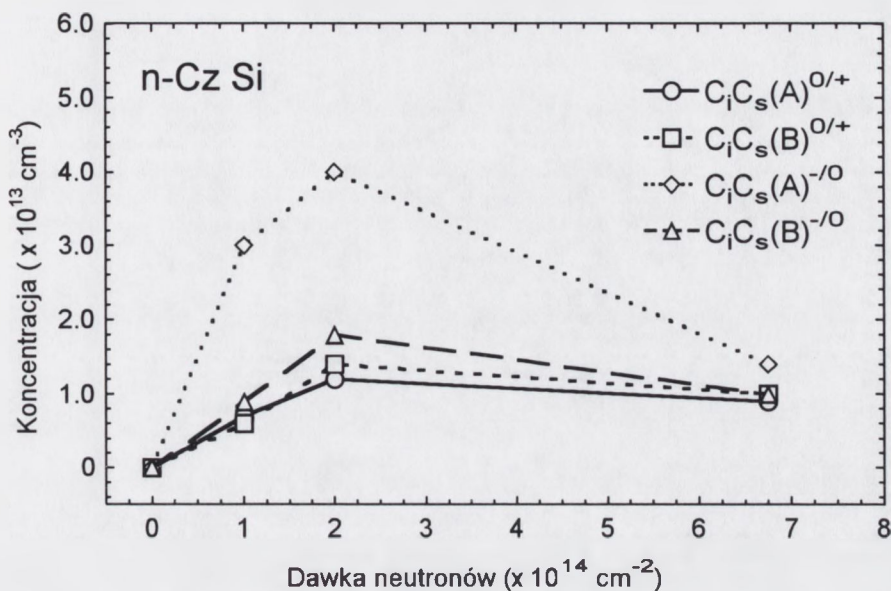


Rys. 6.17. Zależności koncentracji kompleksów VO (centrów A) oraz luk podwójnych $V_2^{--/-}$ i $V_2^{0/+}$ od dawki neutronów o energii 1 MeV.

Jak wskazują dane przedstawione na rys. 6.17 koncentracja centrów A monotonicznie rośnie ze wzrostem dawki neutronów. Charakter zmian koncentracji tych centrów zgodny jest z zależnością otrzymaną przez Gilla i współpracowników [33] w wyniku numerycznego modelowania procesu generacji defektów radiacyjnych w krzemie napromieniowanym neutronami. Kompleksy VO powstają wskutek bezpośredniej reakcji luk z międzywęzłowymi atomami tlenu, które są efektywnymi centrami wychwytu migrujących luk powstałych podczas napromieniowania. Tak więc, w przypadku gdy koncentracja atomów tlenu jest znacznie większa od koncentracji luk, o koncentracji centrów A decyduje głównie szybkość generacji oraz szybkość migracji luk. Należy zauważyć, że dla dawek powyżej $2,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ koncentracja kompleksów VO wzrasta przy jednoczesnym maleniu koncentracji luk podwójnych. Fakt ten wskazuje, że szybkość migracji luk jest zależna od dawki neutronów i istotnie wzrasta dla dawek powyżej $2,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. W przypadku dawki $1,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ koncentracja luk podwójnych jest większa niż koncentracja centrów A. Wskutek małej szybkości migracji luk większe jest bowiem prawdopodobieństwo połączenia się luk w luki podwójne niż wychwytu luk przez atomy tlenu.

Rysunek 6.18 ilustruje wpływ dawki neutronów na koncentrację donorowych i akceptorowych par C_iC_s w konfiguracjach A i B. Należy zauważyć, że koncentracja par $C_iC_s(A)^{-0}$ dla dawek neutronów w zakresie $(1,0-5,0) \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ znacznie przewyższa

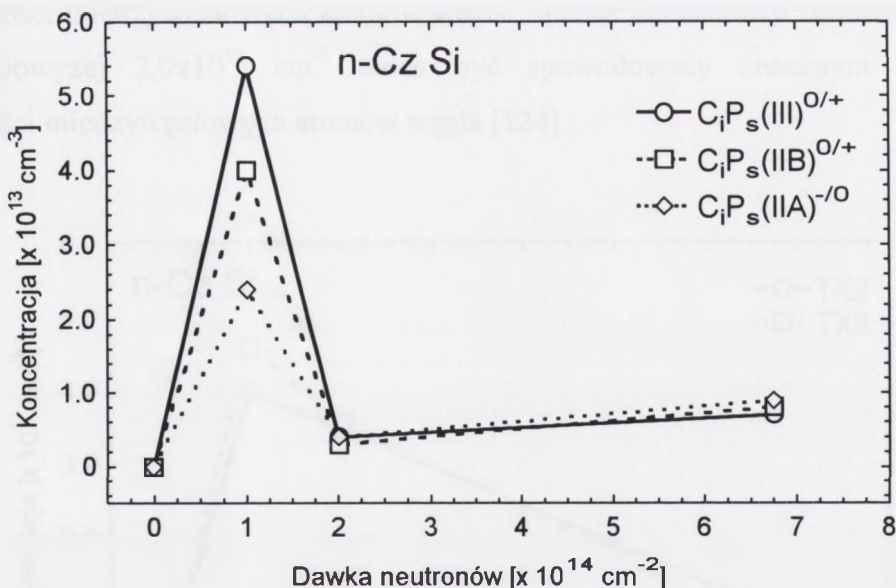
koncentrację pozostałych par C_iC_s . Fakt ten wskazuje, że podczas napromieniowania neutronami proces powstawania akceptorowych par C_iC_s w konfiguracji A jest procesem uprzywilejowanym.



Rys. 6.18. Zależności koncentracji donorowych i akceptorowych par C_iC_s w konfiguracji A i B od dawki neutronów o energii 1 MeV.

Maksymalna koncentracja par C_iC_s w obu konfiguracjach obserwowana jest dla dawki neutronów $2,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. W zakresie dawek neutronów mniejszych od $2,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ przyrost dawki powoduje zwiększenie koncentracji par C_iC_s . W tym zakresie dawek koncentracja podstawieniowych atomów węgla jest większa od koncentracji generowanych radiacyjnie atomów międzywęzłowych ($C_s \gg C_i$). Jednocześnie, niewielka ruchliwość międzywęzłowych atomów węgla powoduje, że jest duże prawdopodobieństwo związania międzywęzłowych atomów węgla przez atomy podstawieniowe. Dla dawek większych od $2,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ wzrasta ruchliwość międzywęzłowych atomów węgla [124] i jednocześnie wartości koncentracji podstawieniowych atomów węgla zbliżają się do wartości koncentracji atomów międzywęzłowych ($C_s > C_i$). Czynniki te powodują malenie koncentracji par C_iC_s ze wzrostem dawki w przedziale od $2,0 \times 10^{14}$ do $6,75 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

Wpływ dawki neutronów na koncentrację donorowych i akceptorowych par C_iP_s ilustruje rys. 6.19.

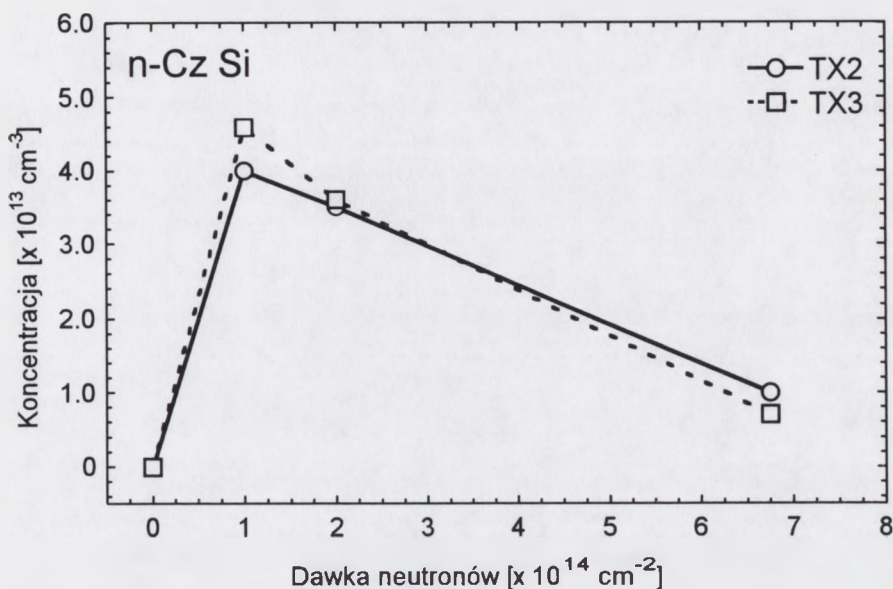


Rys. 6.19. Zależności koncentracji donorowych i akceptorowych par C_iP_s od dawki neutronów o energii 1 MeV.

Zależności przedstawione na rys. 6.19 wskazują, że pary C_iP_s powstają głównie w wąskim zakresie dawek neutronów od $2,5 \times 10^{13}$ do $2,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Maksymalna koncentracja tych par obserwowana jest dla dawki $1,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Z kolei, dla dawki $6,75 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ występują tylko śladowe koncentracje par C_iP_s . W przypadku dawki $1,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ duże prawdopodobieństwo powstawania par C_iP_s spowodowane jest z jednej strony dostatecznie dużą koncentracją podstawieniowych atomów fosforu (P_s), z drugiej zaś niewielką ruchliwością międzywęzłowych atomów węgla (C_i). Należy dodać, że koncentracja podstawieniowych atomów fosforu przed napromieniowaniem wynosiła $\sim 2,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ (tabela 6.1, próbka B). Gwałtowny spadek koncentracji par C_iP_s występujący dla dawki $2,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ można wyjaśnić dużym ubytkiem podstawieniowych atomów fosforu, spowodowanym ich przechodzeniem w pozycje międzywęzłowe wskutek oddziaływania z neutronami. Ubytek podstawieniowych atomów fosforu wyjaśnia także obserwowany wzrost rezystywności materiału w funkcji dawki neutronów.

Na rys. 6.20 przedstawiono zależności ilustrujące wpływ dawki neutronów na koncentrację centrów TX2 (centra K , V-O-C) i TX3 (C_s -Si- C_s). Zmiany koncentracji tych centrów w funkcji dawki podobne są do zmian przedstawionych na rys. 6.17 dotyczących koncentracji luk podwójnych. Największa koncentracja centrów TX2 i TX3 obserwowana jest w zakresie dawek od $1,0 \times 10^{14}$ do $2,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Ze względu na dużą koncentrację atomów tlenu (tabela 6.1, próbka B), koncentracja centrów TX2 zależna jest od koncentracji i szybkości migracji generowanych luk oraz od koncentracji

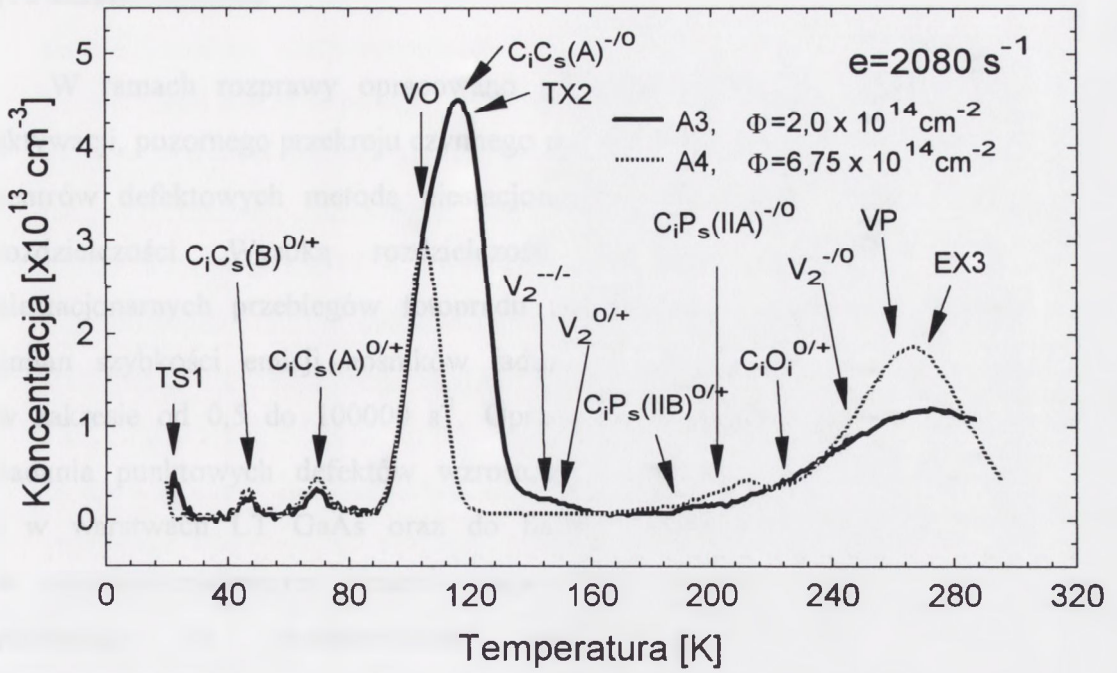
i ruchliwości międzywęzłowych atomów węgla. Spadek koncentracji centrów TX2 dla dawek powyżej $2,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ może być spowodowany znacznym wzrostem ruchliwości międzywęzłowych atomów węgla [124].



Rys. 6.20. Zmiany koncentracji centrów defektowych TX2 (V-O-C) i TX3 (C_s -Si_i-C_s) w funkcji dawki neutronów o energii 1 MeV.

Koncentracja centrów TX3 zależna jest od koncentracji podstawieniowych atomów węgla oraz od koncentracji i ruchliwości międzywęzłowych atomów krzemu, stanowiących drugi składnik pary Frenkela. W zakresie dawek do $1,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ o koncentracji TX3 decyduje koncentracja międzywęzłowych atomów krzemu, zaś dla dawek powyżej $1,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ koncentrację centrów TX3 determinuje malejąca koncentracja podstawieniowych atomów węgla.

Rysunek 6.21 ilustruje zmiany w strukturze defektowej Si FZ wywołane wzrostem dawki neutronów od $2,0 \times 10^{14}$ do $6,75 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Należy podkreślić, że zgodnie z zależnościami przedstawionymi na rys. 6.19 dla dawek powyżej $2,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ obserwowane są śladowe koncentracje par C_iP_s . Koncentracje poszczególnych centrów defektowych, wyznaczone na podstawie przedstawionych widm HRPITS, wskazują, że ze wzrostem dawki koncentracja kompleksów VO wzrasta od $7,2 \times 10^{13}$ do $8,3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Wzrasta również koncentracja kompleksów VP i centrów EX3. Jednocześnie, koncentracja par $C_iC_s(A)^{-/0}$, która dla dawki $2,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ wynosi $8,0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, w przypadku dawki $6,75 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ maleje poniżej $1,0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. Z kolei, koncentracja



Rys. 6.21. Porównanie widm HRPITS ilustrujące zróżnicowanie struktury defektowej Si FZ w zależności od dawki neutronów.

centrów TX2 ze wzrostem dawki maleje od $2,0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ do wartości poniżej $1,0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. Koncentracje pozostałych centrów defektowych: $C_i C_s(B)^{0/+}$, $C_i C_s(A)^{0/+}$, $V_2^{--/}$, $V_2^{0/+}$, $C_i O_i^{0/+}$ i $V_2^{-/0}$ są niewielkie i małym stopniu zależą od dawki neutronów.

7. Podsumowanie

W ramach rozprawy opracowano procedury służące do wyznaczania energii aktywacji, pozornego przekroju czynnego na wychwyty nośników ładunku i koncentracji centrów defektowych metodą niestacjonarnej spektroskopii fotoprądowej o dużej rozdzielczości. Wysoką rozdzielczość uzyskano poprzez cyfrowy pomiar niestacjonarnych przebiegów fotoprądu umożliwiającą określanie temperaturowych zmian szybkości emisji nośników ładunku uwalnianych z centrów defektowych w zakresie od 0,5 do 100000 s⁻¹. Opracowane procedury zostały zastosowane do badania punktowych defektów wzrostowych w litych monokryształach SI GaAs i w warstwach LT GaAs oraz do badania punktowych defektów radiacyjnych w wysokorezystywnym krzemie napromieniowanym neutronami. Procedury te pozwalają na przedstawienie struktury defektowej półprzewodników wysokorezystywnych w postaci energetycznych rozkładów koncentracji centrów defektowych, znacznie ułatwiających określanie wpływu czynników technologicznych na procesy powstawania defektów.

Po raz pierwszy przeprowadzono badania wzrostowych centrów defektowych w litych monokryształach SI GaAs metodą niestacjonarnej spektroskopii fotoprądowej o dużej rozdzielczości. Centra te badano w próbkach pochodzących z monokryształów SI GaAs otrzymanych metodą Czochralskiego z hermetyzacją cieczową oraz w próbkach z monokryształu otrzymanego metodą pionowego przesuwu gradientu temperatury. Najważniejsze wyniki tych badań można sformułować następująco:

1. Wykryto 31 pałapek o energii aktywacji w zakresie od 0,013 do 0,76 eV, które przypisano defektom rodzimym, zanieczyszczeniom, kompleksom złożonym z defektów rodzimych oraz kompleksom złożonym z zanieczyszczeń i defektów rodzimych.
2. We wszystkich próbkach litych monokryształów SI GaAs występują centra EL2^{0/+} (As_{Ga}), centra EL3 (O_i-V_{As}), centra P19 (V_{As}-As_i), centra EL6 (As_{Ga}-V_{As}), centra P18 (Cu^{+/·}) oraz płytkie pałapki P4 (C_{As}^{0/+}) i P5 (Si_{As}^{-/0}). Obecność tych centrów spowodowana jest nadmiarem arsenu, deformacją plastyczną oraz zanieczyszczeniami wprowadzanymi w procesie technologicznym.
3. Określono wpływ metody monokryształizacji SI GaAs na koncentrację centrów defektowych. Stwierdzono, że w kryształ otrzymanym metodą LEC występuje kilkakrotnie większa koncentracja centrów defektowych: EL3 (O_i-V_{As}), EL14 (V_{Ga}-V_{As}), P19 (V_{As}-As_i), P12 (B_{As}^{-/·}), P7 (Ga_{As}^{0/+}) oraz P6 (V_{As}^{-/0}) niż w kryształ

otrzymanym metodą VGF. Fakt ten związany jest z większą deformacją plastyczną monokryształów otrzymywanych metodą LEC oraz zastosowaniem B_2O_3 do hermetyzacji cieczy w procesie monokryształizacji tą metodą.

4. Określono wpływ obróbki termicznej na strukturę defektową SI GaAs. Stwierdzono, że wygrzewanie wielostopniowe kryształów otrzymanych metodą LEC (1140 °C/16,5 h+555 °C/1,5 h+900 °C/4 h) powoduje zmniejszenie koncentracji następujących centrów defektowych: EL3 (O_i-V_{As}), P22 ($As_{Ga}^{++/+}$), P21 ($V_{Ga}^{2+/3-}$), EL6 ($As_{Ga}-V_{As}$), EL5 ($As_{Ga}-V_{Ga}$), HB6 (0,29 eV), EL11 (0,17 eV), EL14 ($V_{Ga}-V_{As}$) i EL17 (0,21 eV) w stosunku do wygrzewania standardowego (950 °C/4 h). Zmiana ta spowodowana jest częściową anihilacją izolowanych defektów rodzimych oraz rozpadem kompleksów podczas długotrwałej obróbki termicznej. Stwierdzono ponadto, że koncentracja centrów P23 (Fe) i P18 ($Cu^{+/-}$) nie zależy od warunków obróbki termicznej.
5. Określono wpływ koncentracji centrów defektowych: P23 (Fe), P18 ($Cu^{+/-}$), EL3 (O_i-V_{As}) i EL14 ($V_{Ga}-V_{As}$) na ruchliwość hallowską nośników ładunku. W grupie monokryształów o rezystywności $(2,0-2,6) \times 10^7 \Omega cm$ wzrost koncentracji tych defektów w zakresie od $1,0 \times 10^{14}$ do $1,2 \times 10^{15} cm^{-3}$ powoduje zmniejszenie ruchliwości hallowskiej z 6900 do 5500 cm^2/Vs .
6. Przedstawiono model wyjaśniający występowanie ujemnej amplitudy niestacjonarnego przebiegu fotoprądu w niektórych kryształach SI GaAs w temperaturach powyżej temperatury pokojowej. Zjawisko to związane jest z wychwytem nadmiarowych elektronów przez centra monopolarne i jednoczesną termiczną emisję dziur z nie obsadzonych elektronami centrów $EL2^+$. Stwierdzono, że występuje ono w monokryształach charakteryzujących się niską koncentracją centrów P23 (Fe) i EL3 (O_i-V_{As}). Zaobserwowano, że rolę centrów monopolarnych mogą pełnić pułapki elektronowe P14 (EL17) lub D1(EL11).

Po raz pierwszy metodę niestacjonarnej spektroskopii fotoprądowej o dużej rozdzielczości zastosowano do badania wzrostowych centrów defektowych w wysokorezystywnych warstwach LT GaAs. Najważniejsze rezultaty tych badań można przedstawić następująco:

1. Wykryto 15 pułapek o energii aktywacji w zakresie od 0,004 do 0,64 eV, które w większości przypisano defektom rodzimym i ich kompleksom. Stwierdzono, że pułapki T1 (0,004 eV), T2 (0,011 eV), T6 (0,21 eV), T7 (0,17 eV), T10 (0,36 eV), T11 (0,26 eV) i T15 (0,64 eV) nie występują w litych monokryształach SI GaAs i są charakterystyczne dla warstw LT GaAs.

2. Stwierdzono, że zmiana temperatury osadzania warstw LT GaAs z 300 do 400 °C powoduje około trzykrotne zmniejszenie koncentracji centrów defektowych takich jak: T5 (0,12 eV; $V_{Ga}^{0/+}$), T6 (0,21 eV), T7 (0,17 eV), T8 ($V_{Ga}-V_{As}$), T9 (0,34 eV; $As_{Ga}-V_{As}$), T10 (0,36 eV) i T11 (0,26 eV).

Po raz pierwszy metodę niestacjonarnej spektroskopii fotoprądowej o dużej rozdzielczości zastosowano do badania centrów radiacyjnych w wysokorezystywnym krzemie napromieniowanym szybkimi neutronami. W szczególności przeprowadzono badania wpływu dawki neutronów na koncentrację centrów radiacyjnych w krzemie otrzymanym metodą Czochralskiego o koncentracji atomów fosforu $1,9 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, koncentracji atomów węgla $3,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ oraz koncentracji atomów tlenu $6,1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Najważniejsze rezultaty tych badań można przedstawić następująco:

1. Wykryto 24 pułapki o energii aktywacji w zakresie od 0,01 do 0,60 eV, które przypisane zostały płytkim donorom, kompleksom SnV w dwóch stanach ładunkowych, bistabilnym parom C_iC_s i C_iP_s w różnych stanach ładunkowych, lukom podwójnym V_2 w kilku stanach ładunkowych, międzywęzłowym atomom węgla C_i oraz kompleksom VO_i , VP, V_2O i C_iO_i .
2. Określono zależność koncentracji luk podwójnych ($V_2^{-/-}$) od koncentracji podstawieniowych atomów węgla (C_s) w materiale wyjściowym dla dawki $4,8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Stwierdzono, że zmiana koncentracji C_s od około $1,0 \times 10^{15}$ do $1,0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ powoduje wzrost koncentracji $V_2^{-/-}$ od około $1,0 \times 10^{12}$ do $1,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Zależność ta wskazuje, że luki podwójne $V_2^{-/-}$ w znacznym stopniu powstają wskutek przechodzenia atomów węgla w pozycje międzywęzłowe pod wpływem oddziaływania neutronów.
3. Określono zależność koncentracji par $C_iC_s(A)^{-0}$ od koncentracji C_s . Stwierdzono, że po napromieniowaniu dawką neutronów $4,8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ zmiana koncentracji atomów C_s od około $1,0 \times 10^{15}$ do $1,0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ powoduje wzrost koncentracji par $C_iC_s(A)^{-0}$ od wartości $1,0 \times 10^{12}$ do $1,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.
4. Określono zależność koncentracji kompleksów VO_i od koncentracji atomów tlenu w materiale wyjściowym. Stwierdzono, że po napromieniowaniu dawką neutronów $4,8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ koncentracja kompleksów VO_i wzrasta proporcjonalnie do $[O_i]^{0,31}$ ze wzrostem koncentracji atomów tlenu od $1,0 \times 10^{15}$ do $1,0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Zależność ta wskazuje, że oprócz kompleksów VO_i mogą powstawać również bardziej złożone kompleksy typu $V(O)_2$, V_2O i $V_2(O)_2$.
5. Określono zależność koncentracji kompleksów VO_i od dawki neutronów w zakresie od $1,0 \times 10^{14}$ do $6,75 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Stwierdzono, że zmiana dawki neutronów w tym

- zakresie powoduje wzrost koncentracji kompleksów VO_i od około $1,5 \times 10^{13}$ do $4,6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.
6. Określono zależność koncentracji luk podwójnych $V_2^{-/+}$ i $V_2^{0/+}$ od dawki neutronów w zakresie od $1,0 \times 10^{14}$ do $6,75 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Stwierdzono, że maksymalna koncentracja tych luk równa $\sim 3,0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ występuje dla dawki $\sim 1,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Dla dawki $6,75 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ koncentracja luk podwójnych $V_2^{-/+}$ i $V_2^{0/+}$ wynosi około $8,0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.
 7. Określono zależność koncentracji akceptorowych i donorowych par C_iC_s w konfiguracjach A i B od dawki neutronów w zakresie od $1,0 \times 10^{14}$ do $6,75 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Zaobserwowano, że maksymalna koncentracja par $C_iC_s(A)^{-/0}$, $C_iC_s(B)^{-/0}$, $C_iC_s(A)^{0/+}$ i $C_iC_s(B)^{0/+}$ występuje dla dawki $2,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. W przypadku par $C_iC_s(A)^{-/0}$ koncentracja ta wynosi $4,0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, zaś w przypadku par $C_iC_s(B)^{-/0}$, $C_iC_s(A)^{0/+}$ i $C_iC_s(B)^{0/+}$ koncentracja ta zawiera się w przedziale $(1,2-1,7) \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Ze wzrostem dawki do wartości $6,75 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ najsilniej maleje koncentracja par $C_iC_s(A)^{-/0}$, osiągając wartość około $1,4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.
 8. Określono zależność koncentracji par C_iP_s w różnych konfiguracjach atomowych i stanach ładunkowych od dawki neutronów w zakresie od $1,0 \times 10^{14}$ do $6,75 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Zaobserwowano, że maksymalna koncentracja par $C_iP_s(\text{III})^{0/+}$, $C_iP_s(\text{IIB})^{0/+}$ i $C_iP_s(\text{IIA})^{-/0}$ występuje dla dawki $1,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ i wynosi odpowiednio $5,5 \times 10^{13}$, $4,0 \times 10^{13}$ i $2,4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Koncentracja tych par silnie maleje dla dawek powyżej $1,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ i dla dawki $2,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ osiąga wartość $\sim 4,0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. Fakt ten spowodowany jest przejściem znacznej koncentracji podstawieniowych atomów fosforu w pozycje międzywęzłowe dla dawki $2,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.
 9. Określono zależność koncentracji pułapek TX2 (0,16 eV) i TX3 (0,15 eV), przypisanych odpowiednio kompleksom V-O-C i $C_s\text{-Si}_i\text{-C}_s$, od dawki neutronów w zakresie od $1,0 \times 10^{14}$ do $6,75 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Stwierdzono, że maksymalna koncentracja tych pułapek równa $\sim 4,0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ występuje dla dawki $1,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Dla dawki $6,75 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ koncentracja pułapek TX2 i TX3 wynosi około $1,0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Zależność ta jest podobna do zależności koncentracji luk podwójnych $V_2^{-/+}$ i $V_2^{0/+}$ od dawki neutronów.
 10. Stwierdzono, że w krzemie otrzymanym zarówno metodą Czochralskiego jak i metodą beztyglową ze wzrostem dawki neutronów od $2,0 \times 10^{14}$ do $6,75 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ koncentracja pułapek TR14 (0,47 eV) i TR15 (0,52 eV), przypisanych odpowiednio kompleksom VP i V_2O , wzrasta od $\sim 1,0 \times 10^{13}$ do $\sim 2,0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Pułapki te,

zlokalizowane w środku przerwy zabronionej, mają istotny wpływ na degradację parametrów detektorów cząstek elementarnych.

Wyniki badań przedstawione w niniejszej rozprawie zostały zawarte w następujących publikacjach:

1. R. Kozłowski, P. Kamiński oraz E. Nossarzewska-Orłowska, High-resolution photoinduced transient spectroscopy of neutron irradiated bulk silicon, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 2001 (w druku)
2. R. Kozłowski, P. Kamiński, P. Kordoš, M. Pawłowski oraz R. Ćwirko, Deep-level defects in semi-insulating LT MBE GaAs, *SPIE Proceedings 2001* (w druku)
3. R. Kozłowski, Wyznaczanie czasu życia nośników ładunku i poziomów rekombinacyjnych w materiałach wysokorezystywnych poprzez pomiar temperaturowej zależności fotoprądu, *Materiały Elektroniczne*, **T.28** (1/2), 2000, str.5-17
4. R. Kozłowski, P. Kamiński oraz E. Nossarzewska-Orłowska, High-resolution photoinduced transient spectroscopy as a new characterization tool for defect engineering of irradiated silicon., *Proceedings 1st ENDEASD Workshop, Greece, 1999*, str. 186–195
5. C. Longeaud, J.P. Kleider, P. Kamiński, R. Kozłowski, M. Pawłowski oraz J. Ćwirko, Investigation of defect levels in semi-insulating materials by modulated and transient photocurrent: comparison of methods, *Semicond. Sci. Technol.* **14** 1999, str. 747-756
6. C. Longeaud, J.P. Kleider, P. Kamiński, R. Kozłowski, M. Pawłowski oraz R. Ćwirko, New techniques for the characterization of defect levels in semi-insulating materials, *Proceedings of the 10th Conference on Semiconducting and Insulating Materials SIMC-X, Berkeley, California, USA, 1998*, str. 72-75
7. R. Kozłowski, M. Pawłowski, P. Kamiński oraz J. Ćwirko, Electronic properties of grown-in defects in semi-insulating GaAs, *Proceedings ICSSC '98, SPIE Proceedings Series volume 3725, 1998*, str. 209-213
8. P. Kamiński, M. Pawłowski, R. Ćwirko, M. Palczewska oraz R. Kozłowski, Characterisation of deep-level defects in semi-insulating GaAs and InP by high resolution photoinduced transient spectroscopy (HRPITS), *Proceedings of the SIMC-X Conference, Toulouse, France, 1996, IEEE Catalog Number 96CH 35881*, str. 141–144

Ponadto, wyniki badań były prezentowane na następujących konferencjach międzynarodowych:

1. 3rd International Conference on Radiation Effects on Semiconductor Materials, Detectors and Devices, Firenze, Italy, June 28-30, 2000
2. International Conference on Solid State Crystals – Materials Science and Applications, Zakopane, Poland, October 9-13, 2000
3. First European Network on Defect Engineering of Advanced Semiconductor Device (ENDEASD) Workshop, Santorini, Greece, April 21-22, 1999
4. ROSE Workshop, CERN, Geneva, Switzerland, 2-4 December 1998
5. International Conference on Solid State Crystals '98, Zakopane, Poland, 12-16 October 1998

Summary

New procedures enabling the trap activation energy, apparent capture cross section and concentration to be determined from the measurements of the digitally recorded photocurrent transients have been worked out. As a result, a new measurement technique called High Resolution Photoinduced Transient Spectroscopy (HRPITS) has been created. Using this technique the traps can be studied in a wide range of carrier emission rate windows from 0.5 to 100000 s⁻¹.

For the first time the HRPITS technique has been employed to study grown-in defect centres in bulk crystals of SI GaAs. The centres were studied in the samples SI GaAs crystals obtained by the LEC method as well as in the samples of the crystal grown by the VGF method. The most important results of these investigations can be formulated as follows:

1. Owing to the high resolution, 31 traps with activation energies ranging from 0.013 to 0.76 eV related to native defects, impurities and complexes formed by native defects as well as to complexes formed by native defects and impurities were detected.
2. In all samples of SI GaAs bulk crystals the defects EL2^{0/+} (As_{Ga}), EL3 (O_i-V_{As}), P19 (V_{As}-As_i), EL6 (As_{Ga}-V_{As}), P18 (Cu^{+/-}) as well as shallow traps P4 (C_{As}^{0/-}) and P5 (Si_{As}⁻⁰) were found. The traps observed are formed due to an excess of As, plastic deformation and impurities incorporated in technological processes.
3. The effect of growth method on the concentration of traps was determined. It is found that in the LEC crystal the concentrations of traps EL3 (O_i-V_{As}), EL14 (V_{Ga}-V_{As}), P19 (V_{As}-As_i), P12 (B_{As}^{-/-}), P7 (Ga_{As}^{0/-}) and P6 (V_{As}⁻⁰) are much higher than that in the VGF crystal. This is due to greater plastic deformation occurring during the growth using the LEC method and implementation of B₂O₃ in this method.
4. The effect of heat treatment on defect structure SI GaAs has been determined. It is shown that the multi-step annealing (1140 °C/16.5 h+555 °C/1.5 h+900 °C/4 h) of LEC crystals results in diminishing of the concentrations of the following defects: EL3 (O_i-V_{As}), P22 (As_{Ga}^{+/+/+}), P21 (V_{Ga}^{2-/3-}), EL6 (As_{Ga}-V_{As}), EL5 (As_{Ga}-V_{Ga}), HB6 (0.29 eV), EL11 (0.17 eV), EL14 (V_{Ga}-V_{As}) and EL17 (0.21 eV) compared with the concentrations after standard annealing (950 °C/4 h). This is due to the partial annihilation of the isolated native defects and disintegration of the complexes during

the long-time annealing. Moreover, the concentrations of traps P23 (Fe) and P18 (Cu^{+}) are found to be independent of the heat treatment conditions.

5. It is shown that the Hall mobility is mainly affected by the concentrations of the following defects: P23 (Fe), P18 (Cu^{+}), EL3 ($\text{O}_i\text{-V}_{\text{As}}$) and EL14 ($\text{V}_{\text{Ga}}\text{-V}_{\text{As}}$). In the SI GaAs LEC crystals with resistivity of $2.0\text{-}2.6 \times 10^7 \text{ } \Omega\text{cm}$ the increase in concentrations of these defects involves the decrease of the Hall mobility from 6900 to $5500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.
6. A mechanism explaining the occurrence of the negative amplitude of the photocurrent decay at temperatures above the room temperature is presented. This mechanism, based on a two-centre model, relies on the capture of the excess electrons by monopolar centres and thermal emission of holes from the unoccupied EL2^+ centres. This phenomenon is observed in crystals with low concentrations of P23 (Fe) and EL3 ($\text{O}_i\text{-V}_{\text{As}}$) centres. It is suggested that the electron traps P14 (EL17) or D1 (EL11) can act as the monopolar centres.

For the first time the HRPITS technique has been used to study grown-in defect centres in epitaxial layers of LT GaAs with high resistivity. The most important results of these investigations can be formulated as follows:

1. The occurrence of 15 traps with activation energy in the range of 0.004-0.64 eV was found. The majority of these traps are assigned to the native defects and their complexes. The traps T1 (0.004 eV), T2 (0.011 eV), T6 (0.21 eV), T7 (0.17 eV), T10 (0.36 eV), T11 (0.26 eV) and T15 (0.64 eV) are typical of LT GaAs and are not observed in bulk SI GaAs.
2. The effect of the growth temperature on the concentration of traps was determined. It is shown that an increase in the growth temperature from 300 to 400 °C results in the threefold decrease in the concentrations of traps such as: T5 (0.12 eV; $\text{V}_{\text{Ga}}^{0/+}$), T6 (0.21 eV), T7 (0.17 eV), T8 ($\text{V}_{\text{Ga}}\text{-V}_{\text{As}}$), T9 (0.34 eV; $\text{As}_{\text{Ga}}\text{-V}_{\text{As}}$), T10 (0.36 eV) and T11 (0.26 eV).

For the first time the HRPITS technique has been used to study radiation defects in high resistivity neutron irradiated Si. In particular, the influence of neutron dose on the concentration of radiation centres generated in Czochralski-grown silicon with a phosphorus concentration of $1.9 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, a carbon concentration of $3.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ and an oxygen concentration of $6.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ has been studied. The most important results of these investigations can be formulated as follows:

1. The occurrence of 24 traps with activation energy in the range of 0.01-0.60 eV was found. These traps are assigned to the shallow donors, SnV complexes in two charge

states, bistable C_iC_s and C_iP_s pairs in different charge states, divacancies V_2 in several charge states, carbon interstitials C_i as well as to complexes VO_i , VP , V_2O and C_iO_i .

2. The relationship between the concentration of divacancies ($V_2^{-/-}$) and the concentration of substitutional carbon (C_s) in the starting material was determined. For neutron dose of $4.8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ an increase in the C_s concentration from 1.0×10^{15} to 1.0×10^{17} results in the increase in $V_2^{-/-}$ concentration from 1.0×10^{12} to $1.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. This result indicates that the vast majority of divacancies $V_2^{-/-}$ are created due to knocking out the carbon atoms from substitutional positions during neutron irradiation.
3. The relationship between the concentration of bistable $C_iC_s(A)^{-0}$ pairs and the C_s concentration in the starting material was determined. It is found that with increasing C_s concentration in the range of 1.0×10^{15} - $1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ the concentration of $C_iC_s(A)^{-0}$ pairs increases from 1.0×10^{12} to $1.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ during irradiation with a neutron dose of $4.8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.
4. The dependence of the concentration of VO_i complexes on the concentration of O_i in the starting material was determined. It is found that after irradiation with a neutron dose $4.8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ the concentration of VO_i complexes increases proportionally to $[O_i]^{0.31}$. This relationship indicates that apart from the VO_i complexes, more complex defects such as $V(O)_2$, V_2O and $V_2(O)_2$ can be created.
5. The dependence of the concentration of VO_i complexes on the neutron dose was determined. It is found that with increasing the neutron dose in the range of 1.0×10^{14} - $6.75 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ the concentration of VO_i complexes increases from $\sim 1.5 \times 10^{13}$ to $4.6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.
6. The relationships between the concentrations of $V_2^{-/-}$ and $V_2^{0/+}$ divacancies and the neutron dose were determined. It is shown that the maximum concentrations of these divacancies are observed at the dose of $1.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ and are equal to $\sim 3.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. At the dose of $6.75 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ the concentrations of $V_2^{-/-}$ and $V_2^{0/+}$ divacancies are much lower and equal to $8.0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$.
7. The relationships between the concentrations of acceptor and donor C_iC_s pairs in A and B configurations and the neutron dose in the range of 1.0×10^{14} - $6.75 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ were determined. It is shown that the maximum concentrations of $C_iC_s(A)^{-0}$, $C_iC_s(B)^{-0}$, $C_iC_s(A)^{0/+}$ and $C_iC_s(B)^{0/+}$ pairs occur at the dose of $2.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. The maximum concentration of $C_iC_s(A)^{-0}$ pairs is equal to $4.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ and that of $C_iC_s(B)^{-0}$, $C_iC_s(A)^{0/+}$ and $C_iC_s(B)^{0/+}$ pairs is in the range of $(1.2-1.7) \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

With increasing the dose up to $6.75 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ the concentration of pairs $C_i C_s(A)^{-0}$ strongly decreases reaching the value of $1.4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

8. The relationships between the concentrations of $C_i P_s$ pairs in various configurations and charge states and the neutron dose in the range of 1.0×10^{14} - $6.75 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ were determined. It is shown that the maximum concentrations of $C_i P_s(\text{III})^{0/+}$, $C_i P_s(\text{IIB})^{0/+}$ and $C_i P_s(\text{IIA})^{-0}$ pairs, equal to 5.5×10^{13} , 4.0×10^{13} and $2.4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, respectively, occur at the dose of $1.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. The concentrations of these pairs dramatically decrease reaching the value of $\sim 4.0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ at the dose of $2.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. This result is likely due to substantial knocking out the substitutional phosphorus atoms at the neutron dose of $2.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.
9. The relationships between the concentrations of traps TX2 (0.16 eV) and TX3 (0.15 eV), tentatively identified with V-O-C and $C_s\text{-Si}_i\text{-C}_s$ complexes, and the neutron dose in the range of 1.0×10^{14} - $6.75 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ were determined. It is shown that the maximum concentrations of these traps are equal to $\sim 4.0 \times 10^{13}$ and occur at the dose of $1.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. With increasing the dose, the concentrations of traps TX2 and TX3 gradually decrease reaching the value of $\sim 1.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ at the dose of $6.75 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. This behaviour is similar to that of divacancies $V_2^{-/-}$ and $V_2^{0/+}$.
10. It is shown that with increasing the neutron dose from 2.0×10^{14} to $6.75 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ the concentrations of electron traps TR14 (0.47 eV) and TR15 (0.52 eV) increase from $\sim 1.0 \times 10^{13}$ to $\sim 2.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ in silicon grown both by Czochralski and float-zone methods. These traps, assigned to VP and V_2O complexes, as midgap traps have significant influence on degradation of parameters of particles detectors.

Results obtained within the framework of the thesis were presented in the following papers:

1. R. Kozłowski, P. Kamiński oraz E. Nossarzewska-Orłowska, High-resolution photoinduced transient spectroscopy of neutron irradiated bulk silicon, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 2001 (w druku)
2. R. Kozłowski, P. Kamiński, P. Kordoš, M. Pawłowski oraz R. Ćwirko, Deep-level defects in semi-insulating LT MBE GaAs, SPIE Proceedings 2001 (w druku)
3. R. Kozłowski, Determination of carrier lifetime and recombination levels in high-resistivity materials from photocurrent measurements, Materiały Elektroniczne, T.28 (1/2), 2000, str.5-17 (in Polish)
4. R. Kozłowski, P. Kamiński oraz E. Nossarzewska-Orłowska, High-resolution photoinduced transient spectroscopy as a new characterization tool for defect engineering of irradiated silicon., Proceedings 1st ENDEASD Workshop, Greece, 1999, str. 186-195
5. C. Longeaud, J.P. Kleider, P. Kamiński, R. Kozłowski, M. Pawłowski oraz J. Ćwirko, Investigation of defect levels in semi-insulating materials by modulated

and transient photocurrent: comparison of methods, *Semicond. Sci. Technol.* **14** 1999, str. 747-756

6. C. Longeaud, J.P. Kleider, P. Kamiński, R. Kozłowski, M. Pawłowski oraz R. Ćwirko, New techniques for the characterization of defect levels in semi-insulating materials, *Proceedings of the 10th Conference on Semiconducting and Insulating Materials SIMC-X*, Berkeley, California, USA, 1998, str. 72-75
7. R. Kozłowski, M. Pawłowski, P. Kamiński oraz J. Ćwirko, Electronic properties of grown-in defects in semi-insulating GaAs, *Proceedings ICSSC '98*, SPIE Proceedings Series volume 3725, 1998, str. 209-213
8. P. Kamiński, M. Pawłowski, R. Ćwirko, M. Palczewska oraz R. Kozłowski, Characterisation of deep-level defects in semi-insulating GaAs and InP by high resolution photoinduced transient spectroscopy (HRPITS), *Proceedings of the SIMC-X Conference*, Toulouse, France, 1996, IEEE Catalog Number 96CH 35881, str. 141-144

The results obtained were also presented at the following international conferences:

1. 3rd International Conference on Radiation Effects on Semiconductor Materials, Detectors and Devices, Firenze, Italy, June 28-30, 2000
2. International Conference on Solid State Crystals – Materials Science and Applications, Zakopane, Poland, October 9-13, 2000
3. First European Network on Defect Engineering of Advanced Semiconductor Device (ENDEASD) Workshop, Santorini, Greece, April 21-22, 1999
4. ROSE Workshop, CERN, Geneva, Switzerland, 2-4 December 1998
5. International Conference on Solid State Crystals '98, Zakopane, Poland, 12-16 October 1998

Podziękowania

Szczególnie dziękuję promotorowi dr hab. inż. Pawłowi Kamińskiemu za wprowadzenie mnie w ciekawy świat centrów defektowych oraz za okazaną pomoc, opiekę naukową, cenne dyskusje i krytyczne uwagi w czasie powstawania niniejszej rozprawy.

Dr Elżbiecie Nossarzewskiej-Orłowskiej serdecznie dziękuję za wieloletnią opiekę naukową, bez której nie powstałaby niniejsza praca.

Dziękuję Dyrektorowi Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych dr Zygmuntowi Łuczyńskiemu za zainteresowanie pracą i ułatwienie jej realizacji.

Profesorowi Andrzejowi Jeleńskiemu dziękuję za zainteresowanie wykonywaną przeze mnie pracą oraz cenne dyskusje i sugestie dotyczące ostatecznej redakcji pracy.

Serdecznie dziękuję dr inż. Andrzejowi Hrubanowi, mgr Stanisławie Strzeleckiej i mgr inż. Waławowi Orłowskiemu za udostępnienie próbek monokryształów SI GaAs oraz wprowadzenie w zagadnienia technologii otrzymywania monokryształów SI GaAs

Pragnę podziękować także dr inż. Michałowi Pawłowskiemu i dr inż. Robertowi Ćwirko z Wojskowej Akademii Technicznej za współpracę przy budowie stanowiska pomiarowego do badania centrów defektowych metodą HRPITS oraz cenne wskazówki metrologiczne.

Dziękuję również wszystkim Koleżankom i Kolegom z Zakładu Epitaksji ITME za życzliwą atmosferę w trakcie wykonywania pracy.

Literatura

1. D. C. Look, w *Semiconductors and Semimetals*, Vol. 38, Chapter 3: Defects relevant for compensation in semi-insulating GaAs., Academic Press, Inc. 1992, str. 91-114
2. S. Miyazawa, Effect of dislocations on GaAs-MESFET threshold voltage, and the growth of dislocation-free, semi-insulating GaAs, *Prog. Crystal Growth and Charact.*, **23** 1991, str. 23-71
3. J. Nishizawa oraz Y. Oyama, Stoichiometry control of compound semiconductor crystals (Part one), *Mat. Elektroniczne.*, **T.24** (4) 1996, str. 5-25
4. P.M. Petroff, L.C. Kimerling, Dislocation climb model in compound semiconductors with zinc blende structure, *Appl. Phys. Lett.*, **29** (8) 1976, str. 461
5. J. Lagowski, H.C. Gatos, J.M. Parsey, K. Wada, M. Kamińska oraz W. Walukiewicz, *Appl. Phys. Lett.*, **40** 1982, str. 341
6. G. Milnes, *Deep impurities in semiconductors*, John Wiley & Sons, New York 1973
7. R.N. Thomas, H.M. Hobgood, G.W. Eldridge, D.L. Barrett, T.T. Braggins, L.B. Ta oraz S.K. Wang, w *Semiconductors and Semimetals*, vol. 20, Chapter 1: High-purity LEC grown and direct implantation of GaAs for monolithic microwave circuits, Academic Press, Inc. 1984
8. B. Surma, M. Gładysz, St. Strzelecka oraz M. Możdżonek, Badania widm absorpcyjnych w półizolacyjnym GaAs, *Mat. Elektro.*, **T.22** (2) 1994, str. 25-47
9. St. Strzelecka, A. Hruban, M. Gładysz, W. Orłowski, E. Wegner, M. Piersa, B. Surma, A. Gładki oraz A. Mirowska, Wpływ węgla na własności półizolacyjnych monokryształów arsenku galu, *Mat. Elektro.*, **T.24** (2/3) 1996, str. 43-56
10. M. Bugajski, Double acceptor (77/200 meV) native defects in GaAs, *Electron Techn.*, **28** (1/2) 1995, str. 3-28
11. W. Dalecki, W. Orłowski, M. Gładysz, St. Strzelecka, A. Hruban oraz K. Nowysz, Trójtlenek boru do krystalizacji materiałów półprzewodnikowych otrzymanywanych metodą LEC, *Mat. Elektro.*, **T.25** (4) 1997, str. 23-33
12. S. Kuisma, K. Saarinen, P. Hautojärvi, Z.-Q. Fang oraz D. Look, Microscopic nature of thermally stimulated current and electrical compensation in semi-insulating GaAs, *J. Appl. Phys.* **81** (8) 1997, str. 3512-3521
13. C. Corbel, C. LeBerr, K. Saarinen oraz P. Hautojärvi, Device-relevant point defects in GaAs and InP, *Mat. Sc. Eng.*, **B44** 1997, str. 173-180
14. C. Delerue, Electronic structure and electron-paramagnetic-resonance properties of intrinsic defects in GaAs, *Phys. Rev. B*, **44** (19) 1991, str. 10 525-10 535
15. A.A. Bonapasta, B. Bonami, M. Capizzi, L. Cherubini, V. Emiliani, A. Frova, R.N. Sacks oraz F. Sarto, The spectrum of energy levels of the Ga-vacancy/deuterium complexes in p-GaAs, *J. Appl. Phys.*, **73** (7) 1993, str. 3326-3331
16. N. Ohkubo, M. Shishikura oraz S. Matsumoto, Thermal conversion of semi-insulating GaAs in high-temperature annealing, *J. Appl. Phys.*, **73** (2) 1993, str. 615-618
17. P.C. Srivastava, S. Chandra oraz U.P. Singh, Acceptor states in Pd/n-GaAs devices and effect of hydrogenation, *Semicond. Sci. Technol.* **6** 1991, str. 1126-1129
18. H. Xu oraz U. Lindefelt, Electronic structure of neutral and charged vacancies in GaAs, *Phys. Rev B*, **41** (9) 1990, str. 5979-5990
19. P. Kamiński, Zastosowanie niestacjonarnej spektroskopii głębokich poziomów do badania struktury defektowej półprzewodników typu $A^{III}B^V$, *Prace ITME*, zeszyt 36, Warszawa WEMA 1991
20. C. Bourgoin, H. J. von Bardeleben oraz D. Stiévenard, Native defects in gallium arsenide, *J. Appl. Phys.* **64** 1988, str. R65-R91
21. M. Martin, A. Mitonneau oraz A. Mircea, Electron traps in bulk and epitaxial GaAs crystals, *Electron. Lett.*, **13** (7) 1977, str. 191-193
22. P. Kamiński, Z. Niziński oraz A. Materna, Deep levels in indium-doped GaAs, *Acta Phys. Pol.*, **A77** (2/3) 1990, str. 331-333
23. P. Kamiński, G. Gawlik oraz R. Kozłowski, Deep Levels in Rapid Thermal Annealed GaAs, *Mater. Science and Engineering*, **B28** 1994, str. 439-443
24. B.K. Jones, J.M. Santana oraz T. Sloan, Defects in neutron irradiated LEC semi-insulating GaAs, *Materials Science Forum Vols.* 258-263 1997, str. 1039-1044
25. A. Mitonneau, M. Martin oraz A. Mircea, Hole traps in bulk and epitaxial GaAs crystals, *Electron. Lett.*, **13** (22) 1977, str. 666-668
26. N. Kullendorff, L.Jansson oraz L-A. Ledebø, Copper-related deep level defects in III-V semiconductors, *J. Appl. Phys.*, **54** (6) 1983, str. 3203-3212
27. C.C. Tin, C.K. Teh oraz F.L. Weichman, States of copper during diffusion in semi-insulating GaAs, *J. Appl. Phys.*, **63** (2) 1988, str. 355-359

28. K. Kaufman, E. Klausman, J. Schneider oraz H. Ch. Alt, Negative U, off center O_{As} in GaAs and its relation to the EL3 level, *Phys. Rev. B* **43** 1991, str. 12106-12109
29. M. Skowroński, S.T. Neild oraz R.E. Kremer, Location of energy levels of oxygen-vacancy complex in GaAs, *Appl. Phys. Lett.*, **57** (9) 1990, str. 902-904
30. K. Yasutake, H. Kakiuchi, A. Takeuchi, K. Yoshii oraz H. Kawabe, Deep-level characterization in semi-insulating GaAs by photo-induced current and Hall effect transient spectroscopy, *J. Mat. Science: Materials in Electronics*, **8** 1997, str. 239-245
31. G.D. Watkins, Intrinsic defects in silicon, *Proceedings 1st ENDEASD Workshop, Greece, 1999*, str. 3-17
32. S. J. Watts, Radiation effects in silicon detectors, *Proceedings 1st ENDEASD Workshop, Greece, 1999*, str. 93-109
33. K. Gill, G. Hall oraz B. MacEvoy, Bulk damage effects in irradiated silicon detectors due to clustered divacancies, *J. Appl. Phys.* **82** (1) 1997, str. 126-136
34. A.C. MacEvoy oraz G. Hall, Defect kinetics in novel detector materials, *Proceedings 1st ENDEASD Workshop, Greece, 1999*, str. 57-74
35. G.D. Watkins, J.R. Troxell oraz A.P. Chatterjee, Vacancies and interstitials in silicon, *Inst. Phys. Conf. Ser. No. 46: Chapter 1*, 1979, str. 16-30
36. Woprosy radiacyjnej technologii polprzewodników, pod redakcją L.S. Smirnowa, Nowosybirsk 1980
37. G. Svensson oraz M. Willander, Generation of divacancies in silicon irradiated by 2-MeV electrons: Depth and dose dependence., *J. Appl. Phys.*, **62** (7) 1987, str. 2758-2762
38. C.A. Londos, Divacancy production in low-temperature electron irradiated silicon, *Phys. Rev. B*, **35** (14) 1987, str. 7511-7514
39. M. Suezawa, Thermal properties of H-related complexes in electron-irradiated Si doped with H, *J. Appl. Phys.*, **86** (9) 1999, str. 4865-4870
40. S.J. Taylor, M. Yamaguchi, S. Matsuda, T. Hisamatsu oraz o. Kawasaki, Investigation of carrier removal in electron irradiated silicon diodes, *J. Appl. Phys.*, **82** (7) 1997, str. 3239-3250
41. M. Yamaguchi, A. Khan, S.J. Taylor, K. Ando, T. Yamaguchi, S. Matsuda oraz T. Aburaya, Deep level analysis of radiation-induced defects in Si crystals and solar cells, *J. Appl. Phys.*, **86** (1) 1999, str. 217-223
42. L.C. Kimerling, M.T. Asom, J.L. Benton, P.J. Drevinsky oraz C.E. Cafer, Interstitial defect reactions in silicon, *Mat. Sc. Forum*, Vols. **38-41** 1989, str. 141-150
43. L.W. Song, X.D. Zahn, B.W. Benson oraz G.D. Watkins, Bistable interstitial-carbon pair in silicon, *Phys. Rev. B*, **42** (9) 1990, str. 5765-5783
44. G.D. Watkins, Defect metastability and bistability, *Mat. Sc. Forum* Vols. **38-41**, 1989, str. 39-50
45. E. Grürer oraz B.W. Benson, Multiconfigurational carbon-group V pair defects in silicon, w *Materials Research Society Symposium Proceedings, volume 163, Impurities, defects and diffusion in semiconductors: bulk and layered structures*, 1990, str. 295-298
46. Y. Tokuda, A. Usami oraz Y. Inoue, Photo-induced current transient spectroscopy for high-resistivity neutron-transmutation-doped silicon, *Semicond. Sci. Technol.*, **2** 1987, str. 251-254
47. E. Fretwurst, M. Kuhnke, M. Moll oraz G. Lindström, Relation between microscopic defects and macroscopic changes in silicon detector properties after hadron irradiation., *Proceedings 1st ENDEASD Workshop, Greece, 1999*, str. 39-49
48. 3rd RD48 Status Report, The ROSE Collaboration, CERN, Geneva, 1999
49. C. Tivarus, I. Pintilie, L. Pintilie, M. Petris oraz D. Moisa, Proton irradiation effect in epitaxial silicon detectors, *Proceedings 1st ENDEASD Workshop, Greece, 1999*, str. 147-156
50. A.R. Peaker, J. H. Evans-Freeman, I. H. Hawkins, P.Y.Y. Khan, J. Terry, L. Rubaldo, M. Ahmed, S. Watts oraz L. Dobaczewski, High resolution DLTS studies of vacancy-related defects in irradiated and in ion-implanted n-type silicon., *Proceedings 1st ENDEASD Workshop, Greece, 1999*, str. 31-38
51. M. Moll, H. Feick, E. Fretwurst oraz G. Lindstrom, Correlation between a deep hole trap and the reverse annealing effect in neutron-irradiated silicon detectors, *Nucl. Instr. & Meth. in Phys. Res. A* **288** 1988, str. 194-197
52. R.H. Bube, *Photoelectronic properties of semiconductors*, Cambridge University Press 1992
53. C.A. Londos, N.V. Sarlis oraz L.G. Fytros, Shoulder at the 887 cm^{-1} infrared band in neutron irradiated Si, *J. Appl. Phys.*, **85** (12) 1999, str. 8074-8078
54. *Deep Centers in semiconductors – A State of the Art. Approach*, Edited by A.T. Pantelides, Gordon and Breach Science Publishers, 1986
55. M. Palczewska, Charakterystyka defektów paramagnetycznych z związków półprzewodnikowych typu $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ metodą ESR, *Prace ITME, zeszyt 45*, Warszawa ITME 1995
56. R. Dwiliński, M. Palczewska, P. Kaczor, K. Korona, A. Wyszomłek, R. Bożek, M. Kamińska, Optical and electrical studies of FR1 and FR2 defects in GaAs, *Acta phys. Pol.*, **A82** (4), 1992, str. 613

57. M. Baeumler, P.M. Mooney oraz U. Kaufmann, Determination of FR3 acceptor level by direct excitation of the FR3 EPR in undoped semiinsulating GaAs, *Mater. Sc. Forum* vols. **38-41** 1989, str. 785-790
58. R. Addinall oraz R.C. Newman, Ga_{As} and B_{As} antisite defects in gallium, *Semicond. Sci. Technol.*, **7** 1992, str 1005-1007
59. H.Ch. Alt oraz M. Maier, Assessment of the boron impurity in semi-insulating gallium arsenide by localized vibrational mode spectroscopy, *Semicond. Sci. Technol.*, **6** 1991, str. 343-347
60. R.C. Lutz, P. Specht, R. Zhao, O.H. Lam, F. Borner, J. Gebauer, R. Krause-Rehberg oraz E.R. Weber, Native point defect analysis in non-stoichiometric GaAs: an annealing study, *Physica B*, **273-274**, 1999, str. 722-724
61. J. Gebauer, R. Krause-Rehberg, C. Domke, Ph. Ebert oraz K. Urban, Positron annihilation and scanning tunneling defects in highly Si-doped GaAs, *Materials Science Forum* Vols. **258-263** 1997, str. 885-892
62. J. Gebauer, R. Krause-Rehberg, M. Lausmann oraz G. Lippold, Equilibrium vacancies in Te-doped GaAs studied by positron annihilation, *Materials Science Forum* Vols. **258-263** 1997, str. 905-910
63. J. Strörmer, W. Triftshäuser, N. Hozhabri oraz K. Alavi, Vacancy-type defects in molecular beam epitaxy low temperature grown GaAs, a positron beam lifetime study, *Appl. Phys. Lett.* **69** (13) 1996, str. 1867-1869
64. A. Li, H. Huang, D. Li, S. Shengnan oraz H. Du, A positron lifetime study of defects in neutron-irradiated Si, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, Part 1, No. 3A 1993, str. 1033-1038
65. M. Pavlović, U.V. Desnica, Precise determination of deep trap signature and their relative and absolute concentrations in semi-insulating GaAs, *J. Appl. Phys.* **84** (4) 1998, str. 2018-2024
66. M. Pavlović, U.V. Desnica oraz J. Gladić, Complete set of deep traps in semi-insulating GaAs, *J. Appl. Phys.*, **88** (8) 2000, str. 4563-4569
67. Z.-Q. Fang, D.C. Look, H. Yamamoto oraz H. Shimakura, Effect of multistep wafer-annealing on main traps on Czochralski-grown semi-insulating GaAs, *Appl. Phys. Lett.* **69** (22) 1996, str. 3417-3418
68. M. Moll, Radiation damage in silicon particle detectors – microscopic defects and macroscopic properties, *Disseration zur Erlangung des Doktorgrades des Fachbereichs Physik der Universität Hamburg*, 1999
69. Ch. Hurtes, M. Boulou, A. Mitonneau oraz D. Bois, Deep-level spectroscopy in high-resistivity materials, *Appl. Phys. Lett.* **32** (12) 1978, str. 821-823
70. R.D. Fairman, F.J. Morin oraz J.R. Oliver, The influence of semi-insulating substrates on the electrical properties of high-purity GaAs buffer layers grown by vapour-phase epitaxy, *Ins. Phys. Conf. Ser. No. 45: Chapter 2*, 1979, str. 134-143
71. R.E. Kremer, M.C. Arian, J.C. Abele oraz J.S. Blakemore, Transient photoconductivity measurements in semi-insulating GaAs. I. An analog approach, *J. App. Phys.*, **62** (6) 1987, str. 2424-2431
72. C.C. Tin, C.K. Teh oraz F.L. Weichman, States of copper during diffusion in semi-insulating GaAs, *J. Appl. Phys.*, **63** (2) 1988, str. 355-359
73. D. Seghier oraz H.P. Gislason, On deep levels in high-resistivity LEC-GaAs investigated by means of photo induced current transient spectroscopy, *Proceedings of the SIMC-X Conference, Toulouse, France, 1996, IEEE Catalog Number 96CH 35881*, str. 145-148
74. Z. Fang, L. Shaw, T.E. Schlesinger oraz A.G. Milnes, Photo-induced transient spectroscopy PITS study on undoped LEC grown semi-insulating GaAs, *Solid State Electron.*, **32** (5) 1989, str. 405-411
75. O. Yoshie oraz M. Kamihara, Photo-Induced Current Transient Spectroscopy in High-Resistivity Bulk Material. II. Influence of Non-Exponential Transient on Determination of Deep Trap Parameters, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22** (4) 1983, str. 629-635
76. J.C. Abele, R.E. Kremer oraz J.S. Blakemore, Transient photoconductivity measurements in semi-insulating GaAs. II. A digital approach, *J. App. Phys.*, **62** (6) 1987, str. 2432- 2438
77. K. Chekaoui, S. Kallel oraz G. Marrakchi, A comparative study of the defects in Fe-doped or undoped semi-insulating InP after high temperature annealing, *Semiconducting and semi-insulating materials conference, IEEE SIMC-9, Toulouse. France, 1996*, str.59-62
78. K. Yasutake, H. Kakiuchi, A. Takeuchi, K. Yoshii oraz H. Kawabe, Deep-level characterization in semi-insulating GaAs by photo-induced current and Hall effect transient spectroscopy, *J. Mat.Science: Materials in Electronics*, **8** 1997, str. 239-245
79. P. Kamiński, M. Palczewska, M. Pawłowski, R. Kozłowski, R. Ćwirko, Zastosowanie niestacjonarnej spektroskopii fotonowej do badania głębokich centrów defektowych w materiałach półizolujących typu $A^{III}B^V$, *Sprawozdanie z wykonania projektu badawczego KBN nr: 8 S501 028 07, Warszawa* 1997
80. S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons, New York 1981

81. R. Kozłowski, Wyznaczanie czasu życia nośników ładunku i poziomów rekombinacyjnych w materiałach wysokorezystywnych poprzez pomiar temperaturowej zależności fotoprądu, *Materiały Elektroniczne*, **T.28** (1/2), 2000, str.5-17
82. C. Longeaud, J.P. Kleider, P. Kamiński, R. Kozłowski, M. Pawłowski oraz J. Ćwirko, Investigation of defect levels in semi-insulating materials by modulated and transient photocurrent: comparison of methods, *Semicond. Sci. Technol.* **14** 1999, str. 747-756
83. R. Kozłowski, P. Kamiński, Analiza porównawcza struktury defektowej półizolujących kryształów GaAs badanej za pomocą niestacjonarnej spektroskopii fotoprądowej HRPITS, sprawozdanie z wykonania pracy naukowo-badawczej ITME, Warszawa 2000
84. S. Mohajerzadeh, C.R. Solvakumar, J.P. Noel oraz C. Houghton, A field-assisted emission model of interface states in heterostructure devices, *J. Appl. Phys.*, **78** (12) 1995, str. 7382-7386
85. F.D. Auret, S.A. Goodman oraz W.E. Meyer, Electric-field-enhanced emission from radiation-induced hole traps in p-GaAs, *Semicond. Sci. Technol.*, **10** 1995, str. 1376-1381
86. G.A. Dussel, R.H. Bube, Electric field effects in trapping processes, *J. Appl. Phys.*, **37** 1966, str. 2797-2084
87. St. Strzelecka, M. Gładysz, E. Wegner, M. Piersa oraz A. Hruban, Metody charakteryzacji półizolacyjnych monokryształów GaAs, *Mat. Elektro.*, **T.20** (3) 1992, str. 9-20
88. B. Ziebro, J.W. Hemsky oraz D.C. Look, Defect models in electron-irradiated n-type GaAs, *J. Appl. Phys.* **72** (1) 1992, str. 78-81
89. C.M.H. Driscoll, A.F.W. Willoughby oraz E.W. Williams, A photoluminescence study of defects in non-stoichiometric gallium arsenide using concurrent electrical and structural characterization, *J. Mat. Science*, **9** 1974, str. 1615-1623
90. K. Boncek oraz D. L. Rode, Characterisation of residual carbon in semi-insulating GaAs, *J. Appl. Phys.* **64** 1988, str. 6315-6321
91. M. Brozel, Defect densities in SI LEC GaAs, *EMIS Datareview*, 1990
92. F.D. Auret, S.A. Goodman, G. Myburg, W.O. Barnard oraz D.T.L. Jones, Electrical characterization of neutron irradiation induced defects in undoped epitaxially grown n-GaAs, *J. Appl. Phys.*, **74** (7) 1993, str. 4339-4342
93. E. Nossarzewska-Orłowska, R. Kozłowski, A. Brzozowski, Spreading resistance and C-DLTS spectra of proton-irradiated mesa diodes made on thick epitaxial Si layers, *Nuclear Instr. and Methods in Phys. Research A* **426** 1999, str. 78-80
94. W.C. Mitchel, G.J. Brown, D.W. Fischer, P.W. Yu oraz J.E. Lang, Characterization of the intrinsic double acceptor in undoped p-type gallium arsenide, *J. Appl. Phys.*, **62** (6) 1987, str. 2320-2328
95. P.H. Yu, W.C. Mitchel, M.G. Mier, S.S. Li oraz L. Wang, Evidence of intrinsic double acceptor in GaAs, *Appl. Phys. Lett.*, **41** (6) 1982, str. 532-534
96. R.C. Newman, E.G. Grosche, M.J. Ashwin, B.R. Davidson, D.A. Robbie, R.S. Leigh oraz M.J.L. Sangster, Recent measurement and theory relating to impurity-induced LVMS in GaP and GaAs, *Materials Science Forum Vols.* **258-263** 1997, str. 1-10
97. J. Fujimoto, Structural aspects on non-stoichiometry and heavy doping of GaAs, *Mater. Sci. Eng.*, **B14** 1992, str. 426-438
98. M.J. Ashwin, M. Fahy, J.J. Harris, R.C. Newman, D.A. Sanson, R. Addinall, D.S. McPhail oraz V.K.M. Sharma, The lattice locations of silicon atoms in delta-doped layers in GaAs, *J. Appl. Phys.*, **73** (2) 1993, str. 633-639
99. T. Richter, G. Kühnel, W. Sigel oraz J.R. Nikas, Activation energies of the EL6 trap and the 0.15 eV donor and their correlation in GaAs, *Semicond. Sci. Technol.* **15** 2000, str. 1039-1044
100. A.A. Rezazadeh oraz D.W. Palmer, An electron-trapping defect level associated with the 235 K annealing stage in electron-irradiated n-GaAs, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **18** 1985, str. 43-54
101. P. Kamiński, Z. Niziński oraz A. Materna, Deep levels in indium-doped GaAs, *Acta Phys. Pol.*, **A77** (2/3) 1990, str. 331-333
102. P. Kamiński, G. Gawlik oraz R. Kozłowski, Deep Levels in Rapid Thermal Annealed GaAs, *Mater. Science and Engineering*, **B28** 1994, str. 439-443
103. F.H. Eisen, K. Bachem, E. Klausman, K. Koehler oraz R. Haddad, Ion irradiation damage in n-type GaAs in comparison with its electron irradiation damage, *J. Appl. Phys.*, **72** (12) 1992, str. 5593-5601
104. C. Le Berre, C. Corbel, K. Sarinen, S. Kuisma, P. Hautojärvi oraz R. Fornari, Evidence of two kinds of acceptors in undoped semi-insulating GaAs: Positron trapping at gallium vacancies and negative ions, *Phys. Rev. B* **52** (11) 1995, str. 8112-8120
105. G. Shiraki, Y. Tokuda oraz K. Sassa, Electron emission and capture kinetics of bistable medium-deep center in n-type bulk GaAs, *Proceedings of the SIMC-X Conference, Toulouse, France, 1996*, IEEE Catalog Number 96CH 35881, str. 299-302
106. M. Kamińska oraz E.R. Weber, EL2 defect in GaAs, w: *Imperfections in III/V Materials, Semiconductor and semimetals*, **38**, Academic Press. Inc. 1993

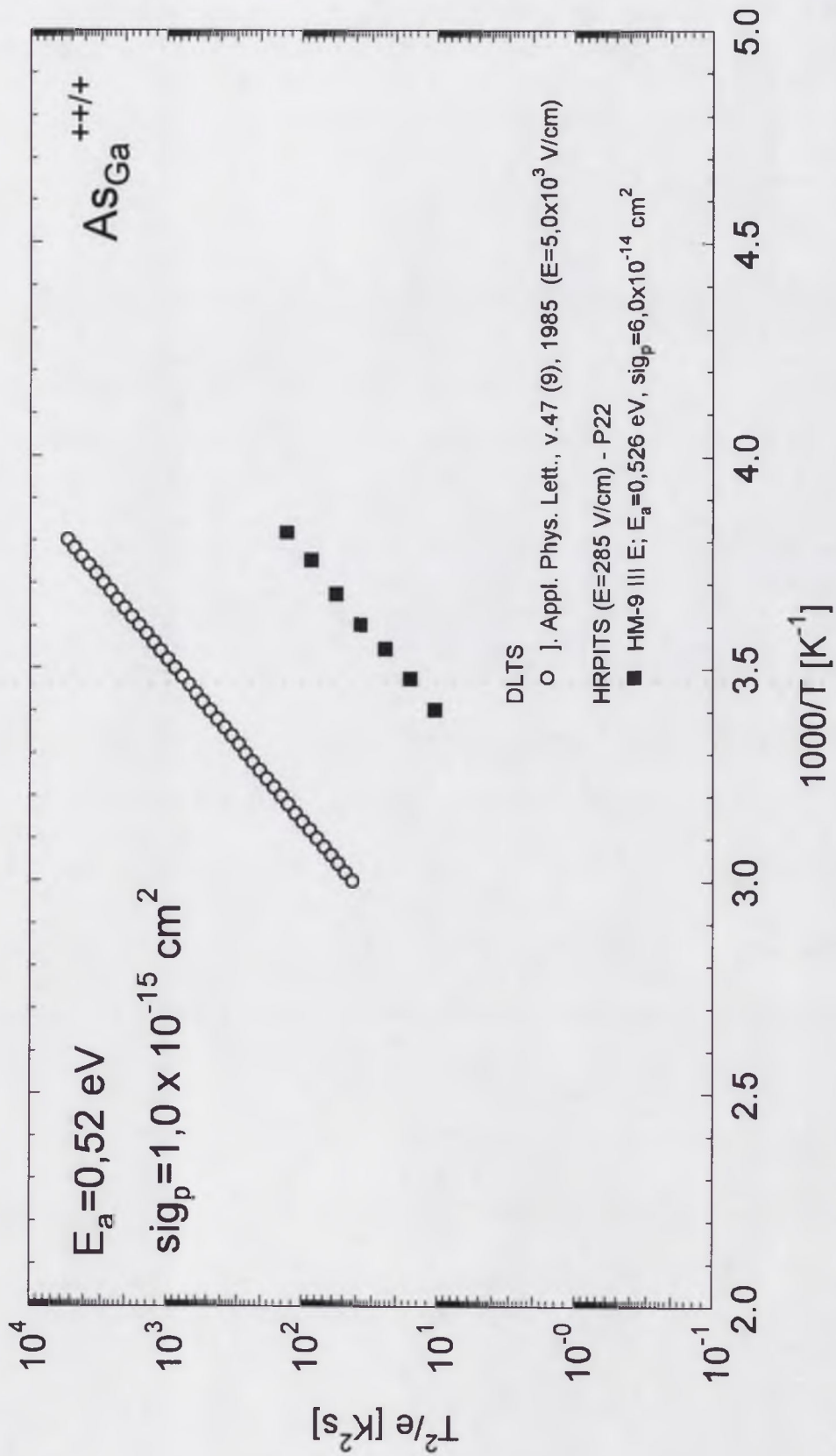
107. J.C. Bourgoin, M. Zazoui oraz M.A. Zaidi, Recombination centers in electron irradiated Si and GaAs, *Materials Science Forum* Vols. 258-263 1997, str. 629-634
108. P. Trautman oraz J.M. Baranowski, Light induced ordering of the EL2 defects in the metastable state, *Acta Phys. Pol A*, **84** (4) 1993, str. 677-680
109. W.L. Wang, S.S. Li oraz D.H. Lee, On the physical origins of the EL2 center in GaAs, *J. Electrochem. Soc.* **133** (1) 1986, str. 196-199
110. J. Lagowski, D.G. Lin, T.-P. Chen, M. Skowroński oraz H.C. Gatos, Native hole trap in bulk GaAs and its association with the double-charge state of the arsenic antisite defect, *Appl. Phys. Lett.*, **47** (9) 1985, str. 929-931
111. E.R. Weber, H. Ennen, U. Kaufman, J. Windscheif oraz J. Schneider, Identification of As_{Ga} antisites in plastically deformed GaAs, *J. Appl. Phys.*, **53** (9) 1982, str. 6140-6143
112. V. Kazukauskas, J. Storasta oraz J-V Vaitkus, Interactions of deep levels and potential fluctuations in scattering and recombination phenomena in semi-insulating GaAs, *J. Appl. Phys.* **80** (4) 1996, str. 2269-2278
113. X. Liu, A. Prasad, W. M. Chen, A. Kurpiewski, A. Stoschek, Z. Liliental-Weber and E.R. Weber, Mechanism responsible for the semi-insulating properties of low-temperature-grown GaAs, *Appl. Phys. Lett.*, **65** (23) 1994, str. 3002-3004
114. N. Hozhabri, J. C. Montoya oraz K. Alavi, Photocurrent study of molecular beam epitaxy GaAs grown at low temperature, *J. Appl. Phys.*, **87** (5) 2000, str. 2353-2356
115. T. Hashizume, S. Shiobara oraz H. Hasegawa, Dominant electron trap with metastable state in molecular beam epitaxial GaAs grown at low temperatures, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36** 1997, str. 1775-1780
116. S. Shiobara, T. Hashizume oraz H. Hasegawa, Deep level and conduction mechanism in low-temperature GaAs grown by molecular beam epitaxy, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35** 1996, str. 1159-1164
117. D.C. Look, Z.-Q. Fang, H. Yamamoto, J. R. Sizelove, M. G. Mier oraz C. E. Stutz., Deep traps in molecular-beam-epitaxial GaAs grown at low temperatures, *J. Appl. Phys.*, **76** (2) 1994, str. 1029-1032
118. Schultz, *Landolt-Börnstein New Series III/22B*, Academic Press Inc., Boston, 1994
119. V. V. Emtsev, G.A. Oganessian oraz K. Schmaltz, Formation of deep thermal donors in heat-treated Czochralski silicon, *Appl. Phys. Lett.*, **68** (17) 1996, str. 2375-2377
120. L.C. Kimerling, M.T. Asom, J.L. Benton, P.J. Drevinsky oraz C.E. Cafer, Interstitial defect reactions in silicon, *Mat. Sc. Forum*, Vols. **38-41** 1989, str. 141-150
121. P. Kamiński, R. Kozłowski, A. Misiuk, Pułapki elektronowe w krzemie wygrzewanym w warunkach wysokich ciśnień, *Materiały Elektron. ITME*, **T.24** (1) 1996, str. 5-14
122. P. Omling, E.R. Weber, L. Montelius, H. Alexander oraz J. Michel, Electrical properties of dislocations and point defects in plastically deformed silicon, *Phys. Rev. B*, **32** (10) 1985, str. 6571-6581
123. C.A. Londos, N.V. Sarlis oraz L.G. Fytros, Shoulder at the 887 cm⁻¹ infrared band in neutron irradiated Si, *J. Appl. Phys.*, **85** (12) 1999, str. 8074-8078
124. J.L. Benton, J. Michel, L.C. Kimerling, B.E. Weir oraz R.A. Gottscho, Carbon reactions in reactive ion etched silicon, *J. of Electronic Mat.*, **20** (9) 1991, str. 643-647

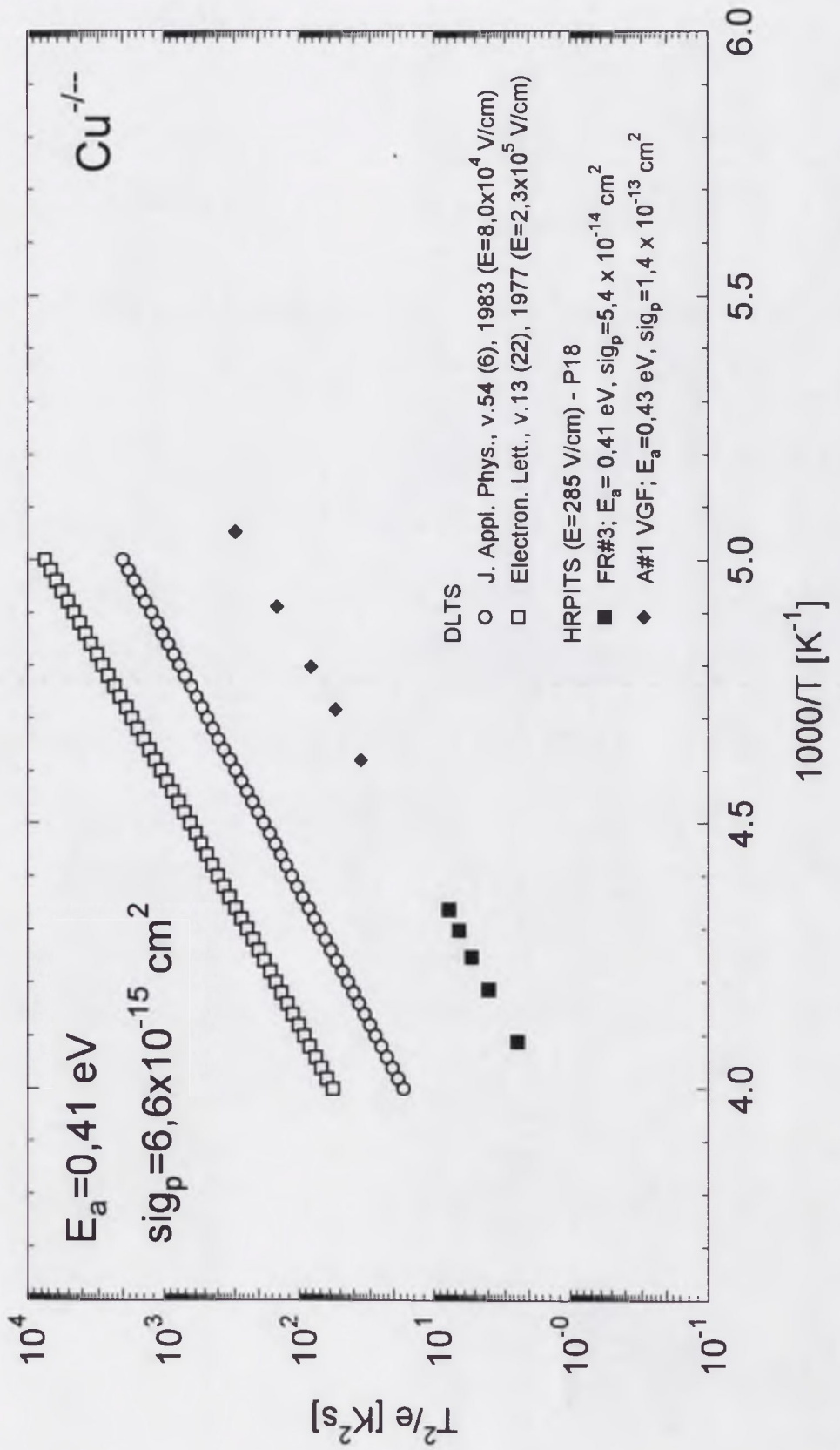
Roman Kozłowski

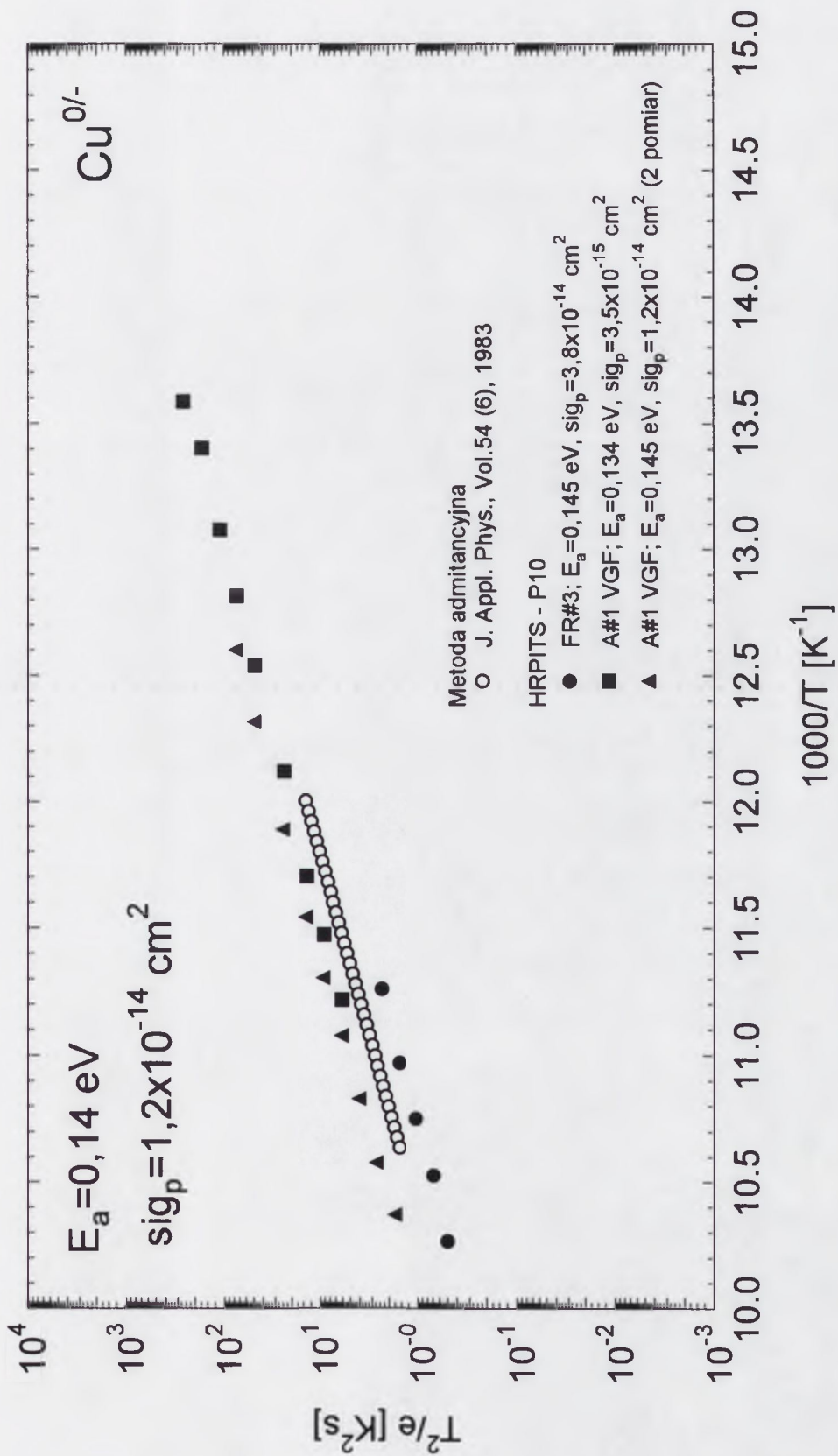
Niestacjonarna spektroskopia fotoprądowa o dużej rozdzielczości jako nowa metoda badania centrów defektowych w półprzewodnikach wysokorezystywnych

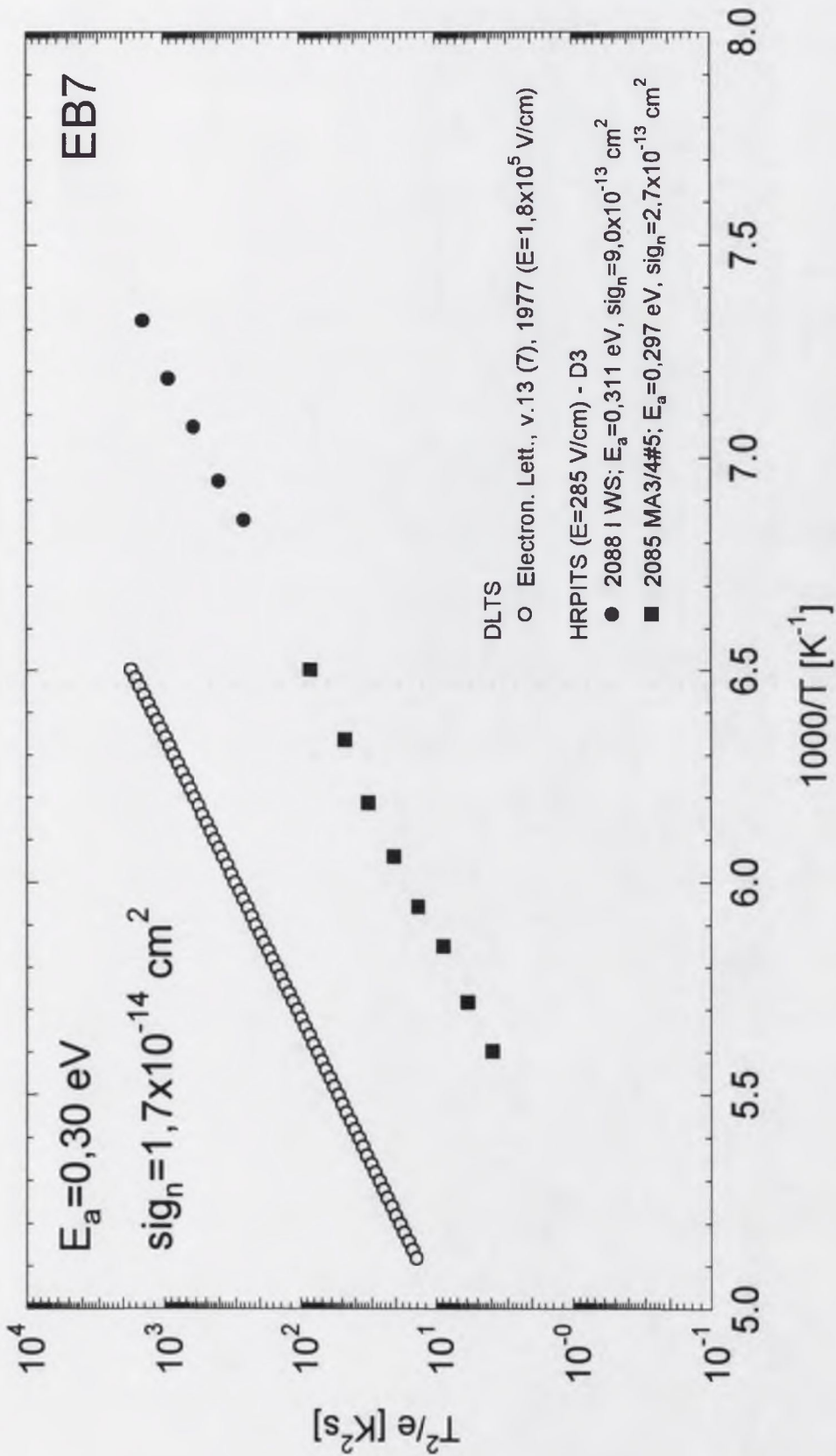
Załącznik 1

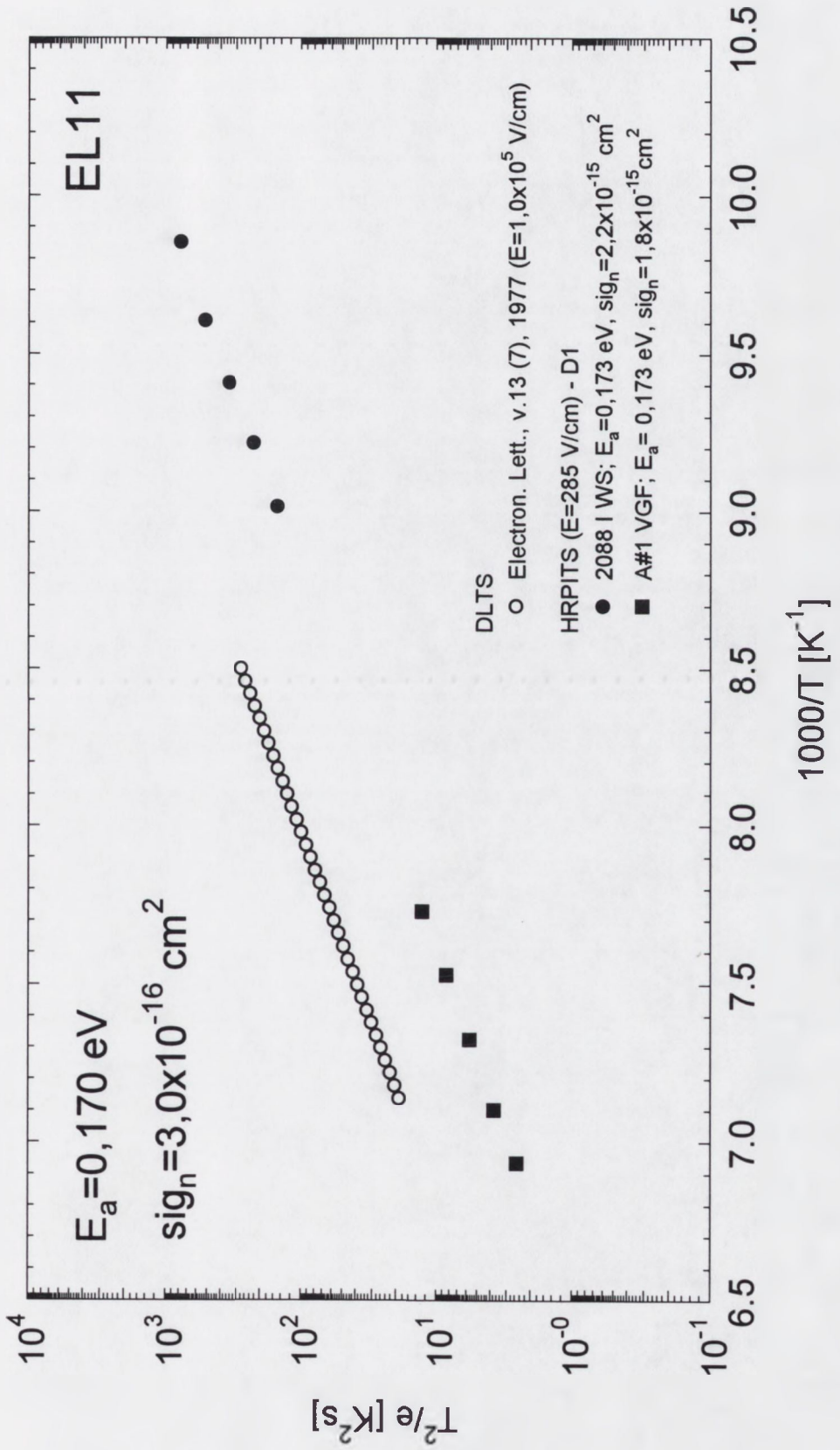
Porównanie wykresów Arrheniusa dla centrów defektowych wykrytych w GaAs metodą HRPITS i metodą DLTS

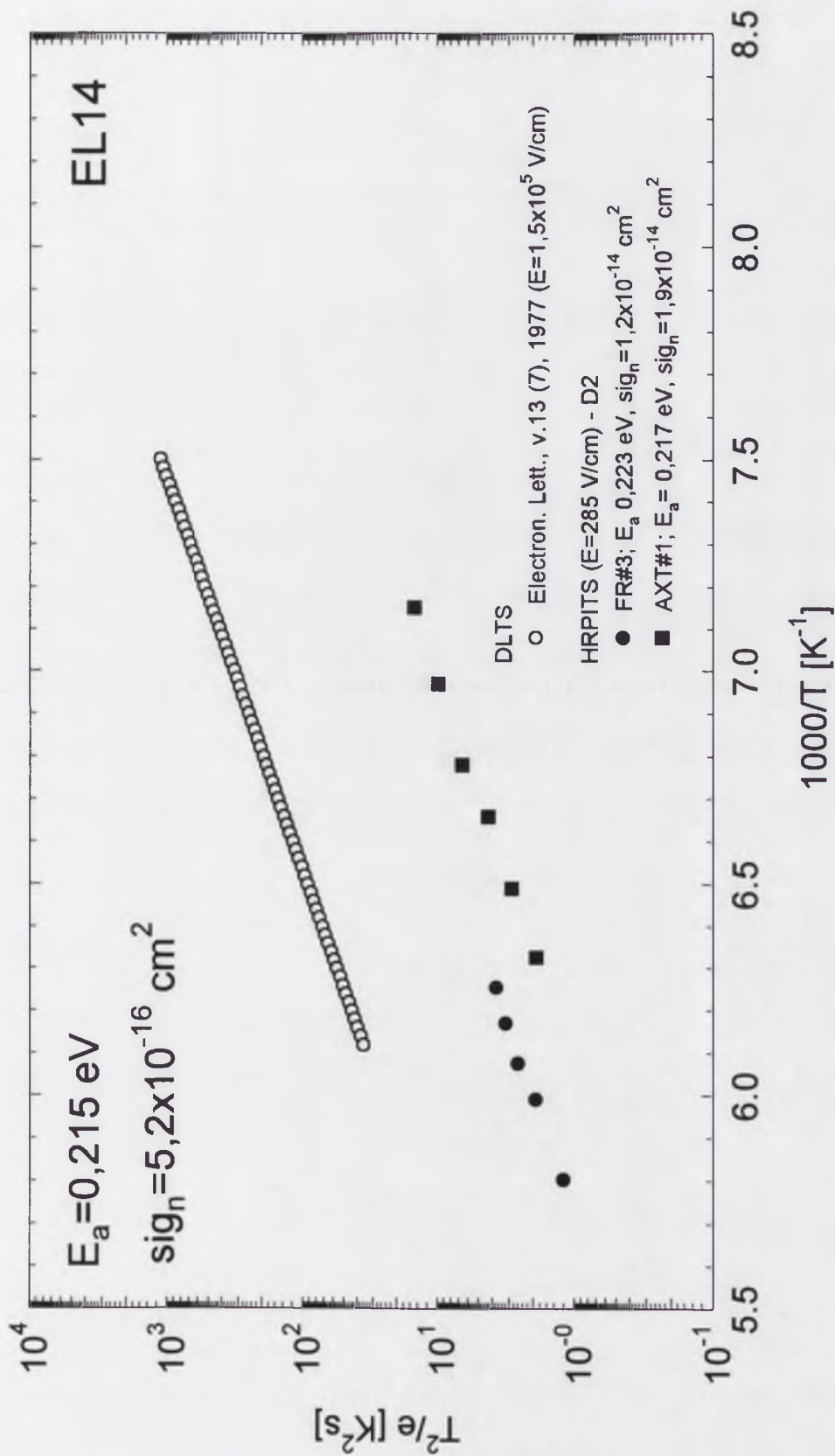


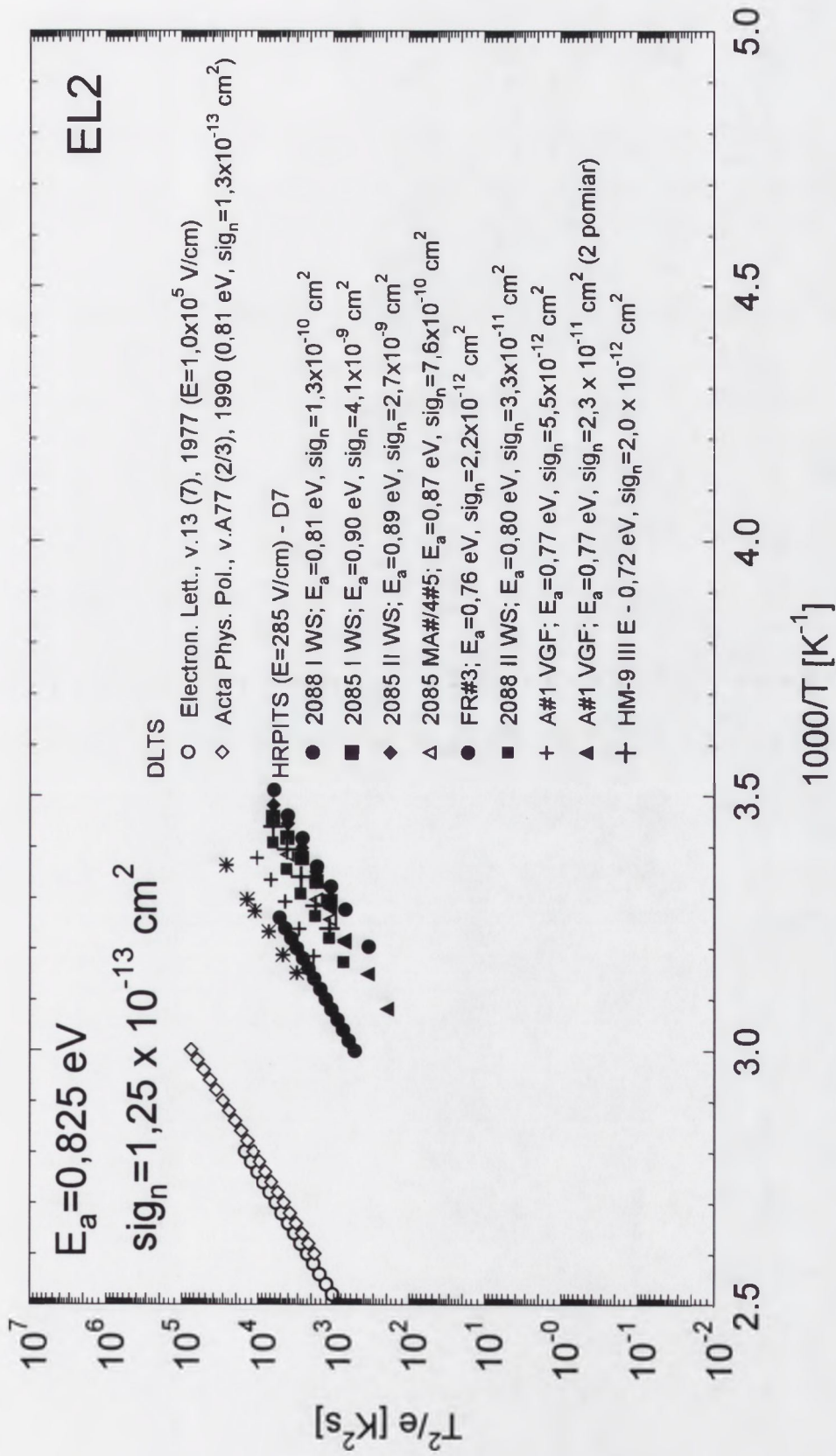


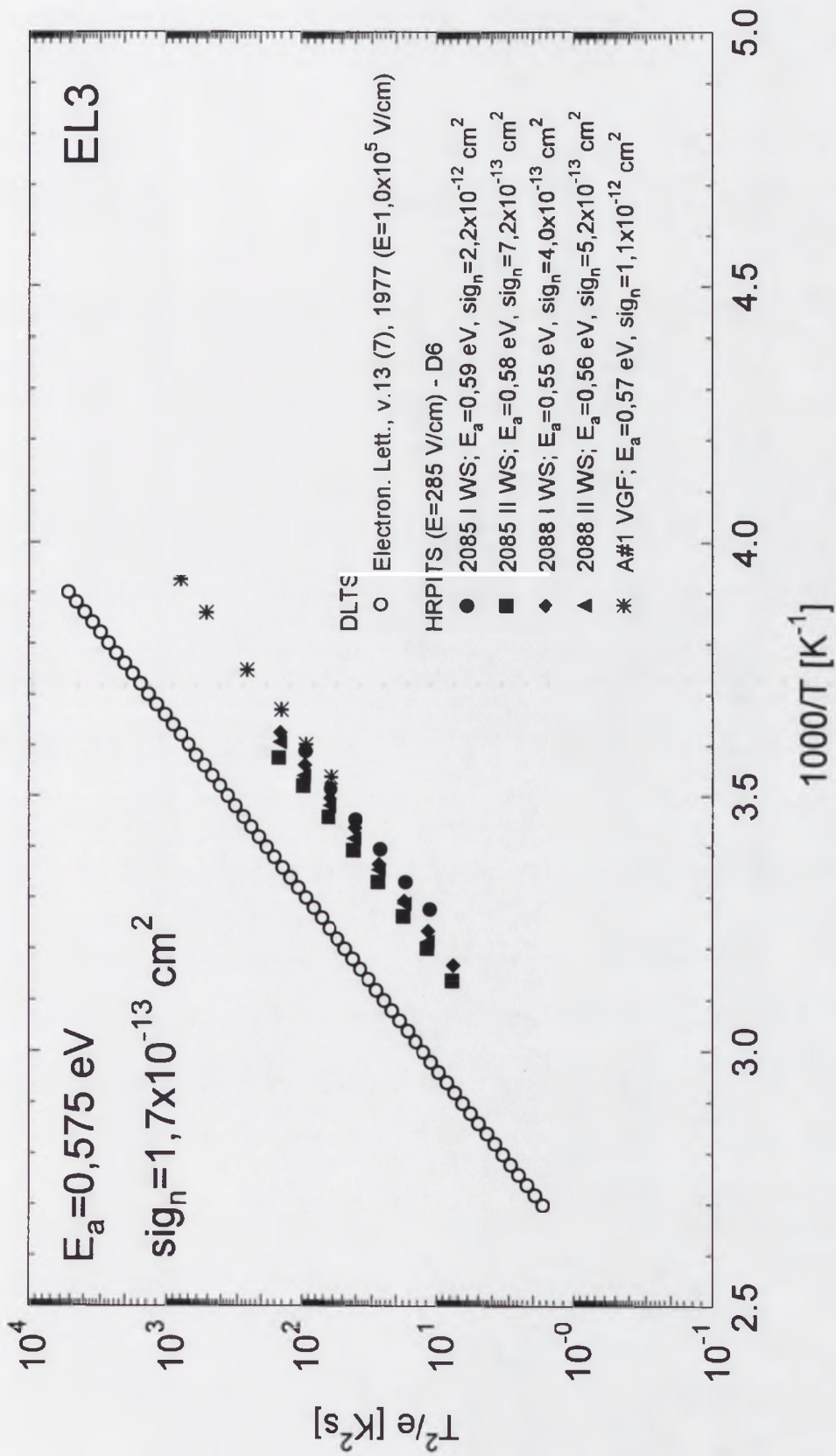


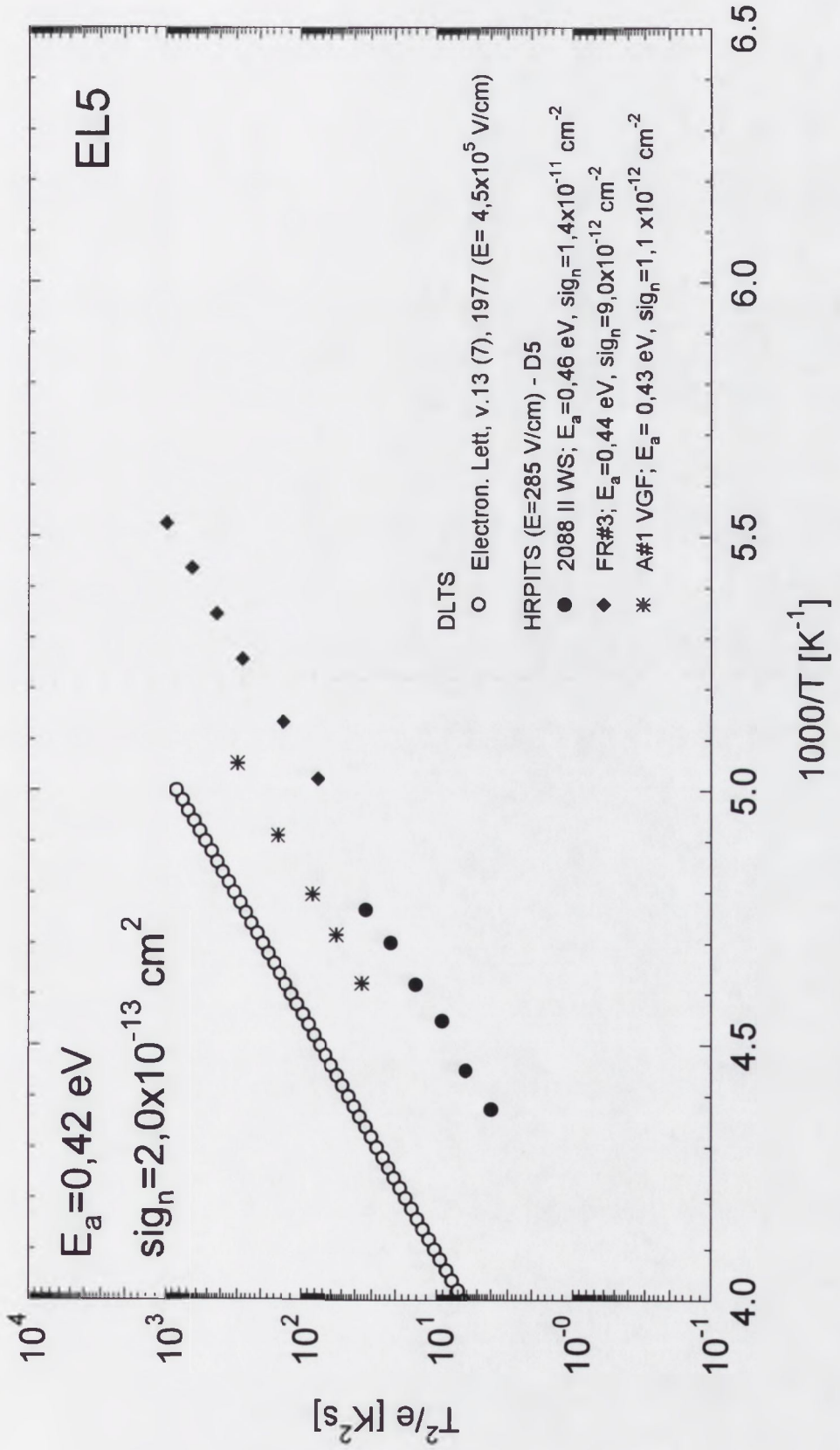


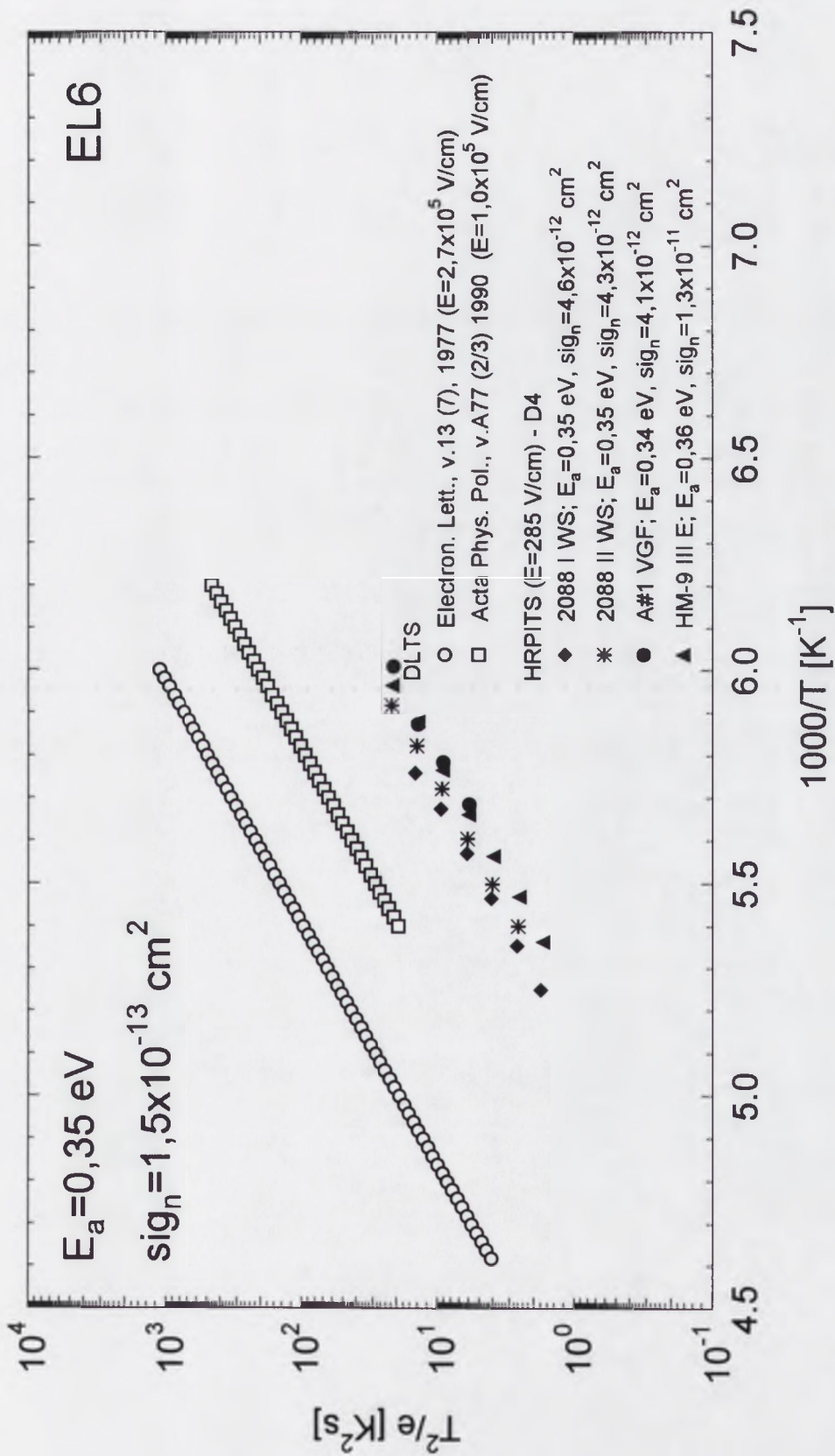


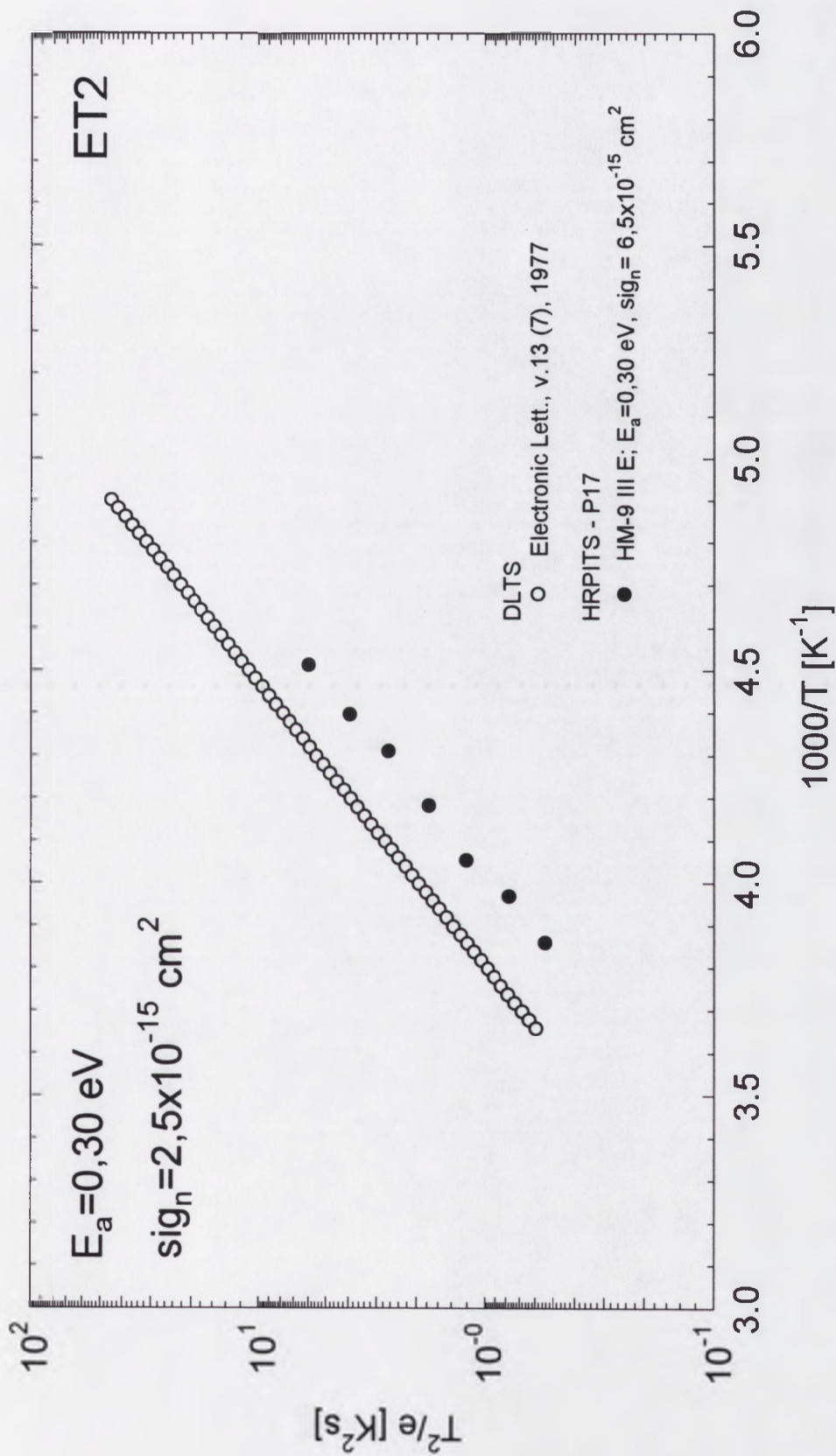


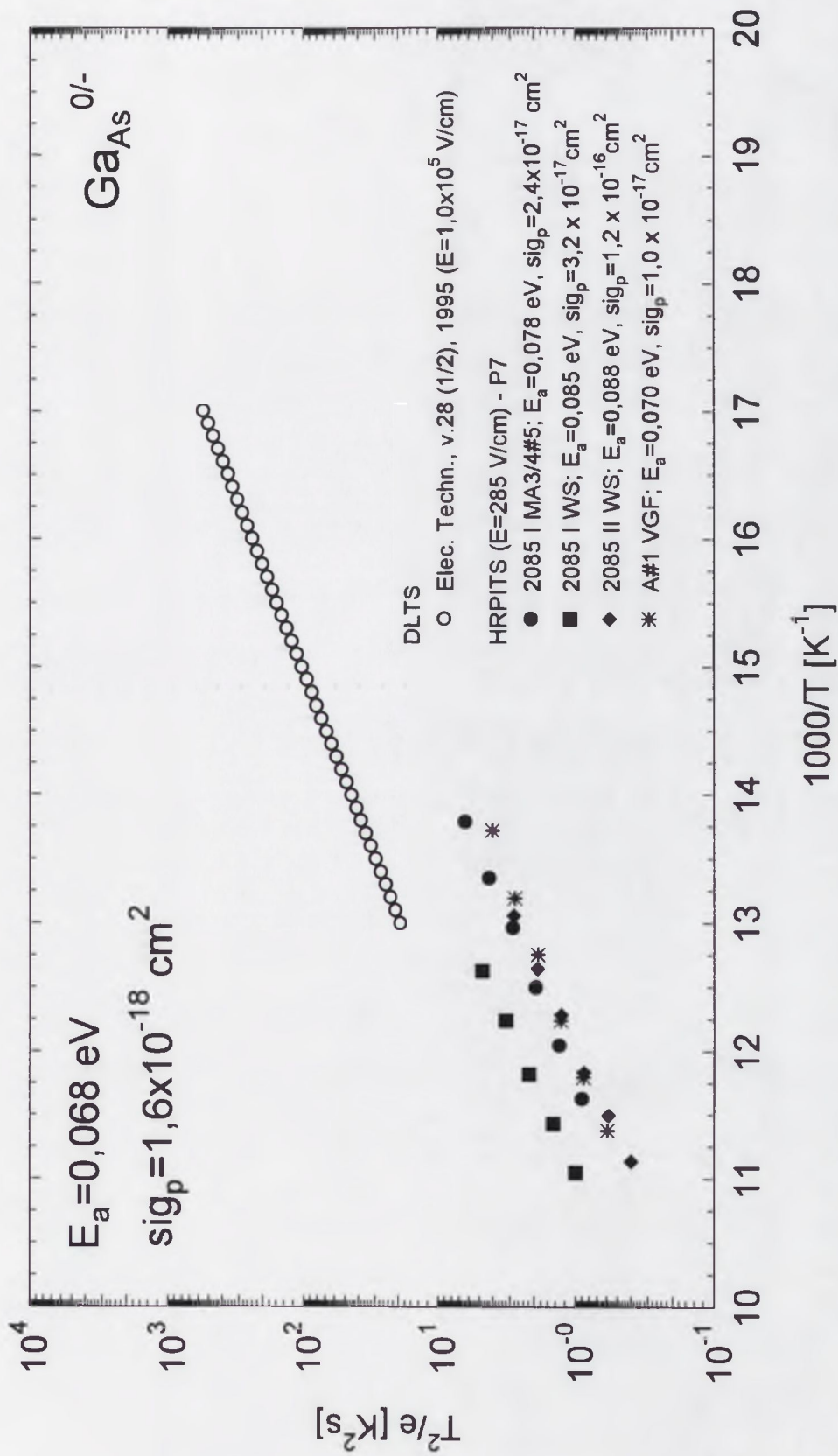


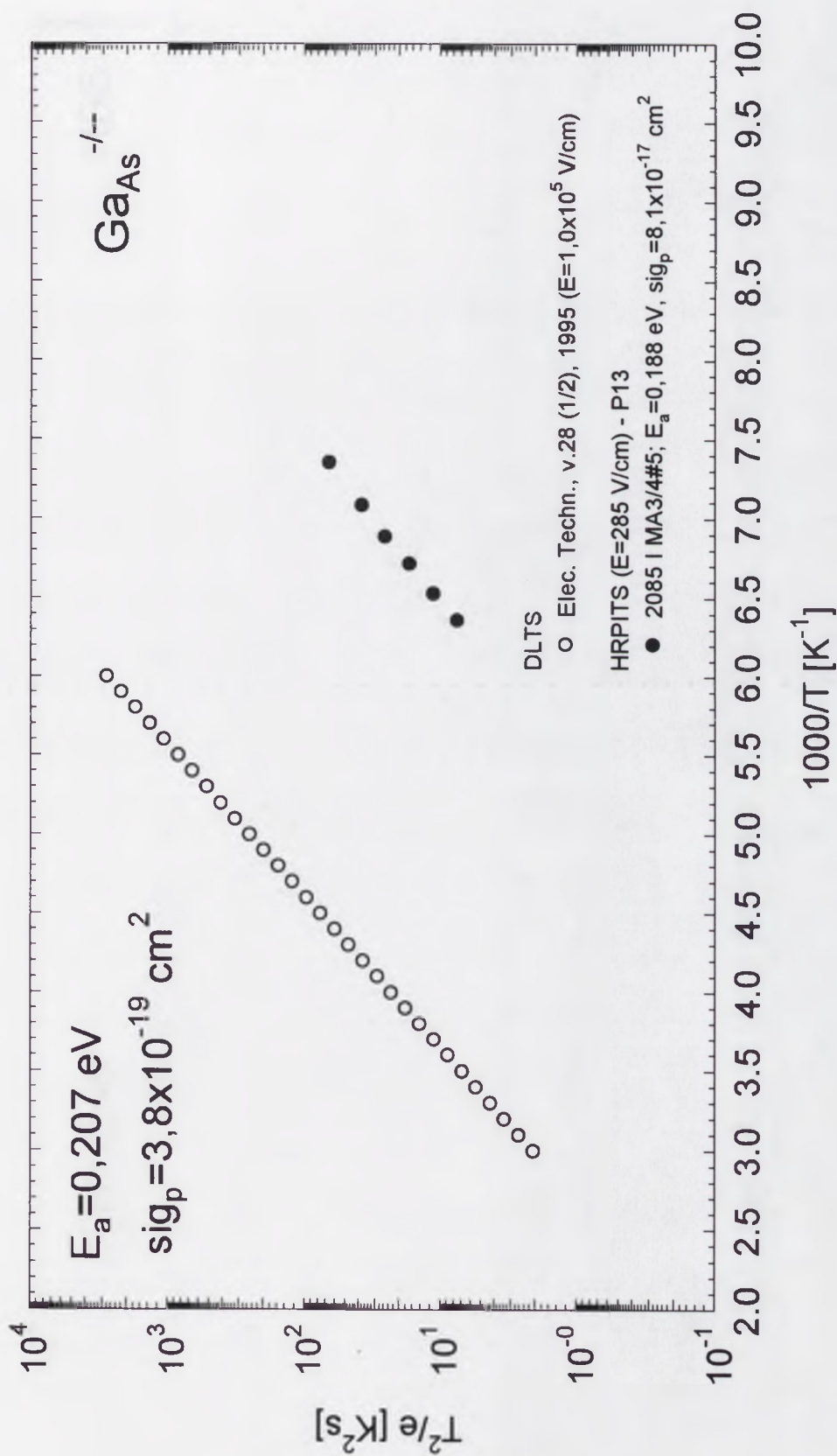


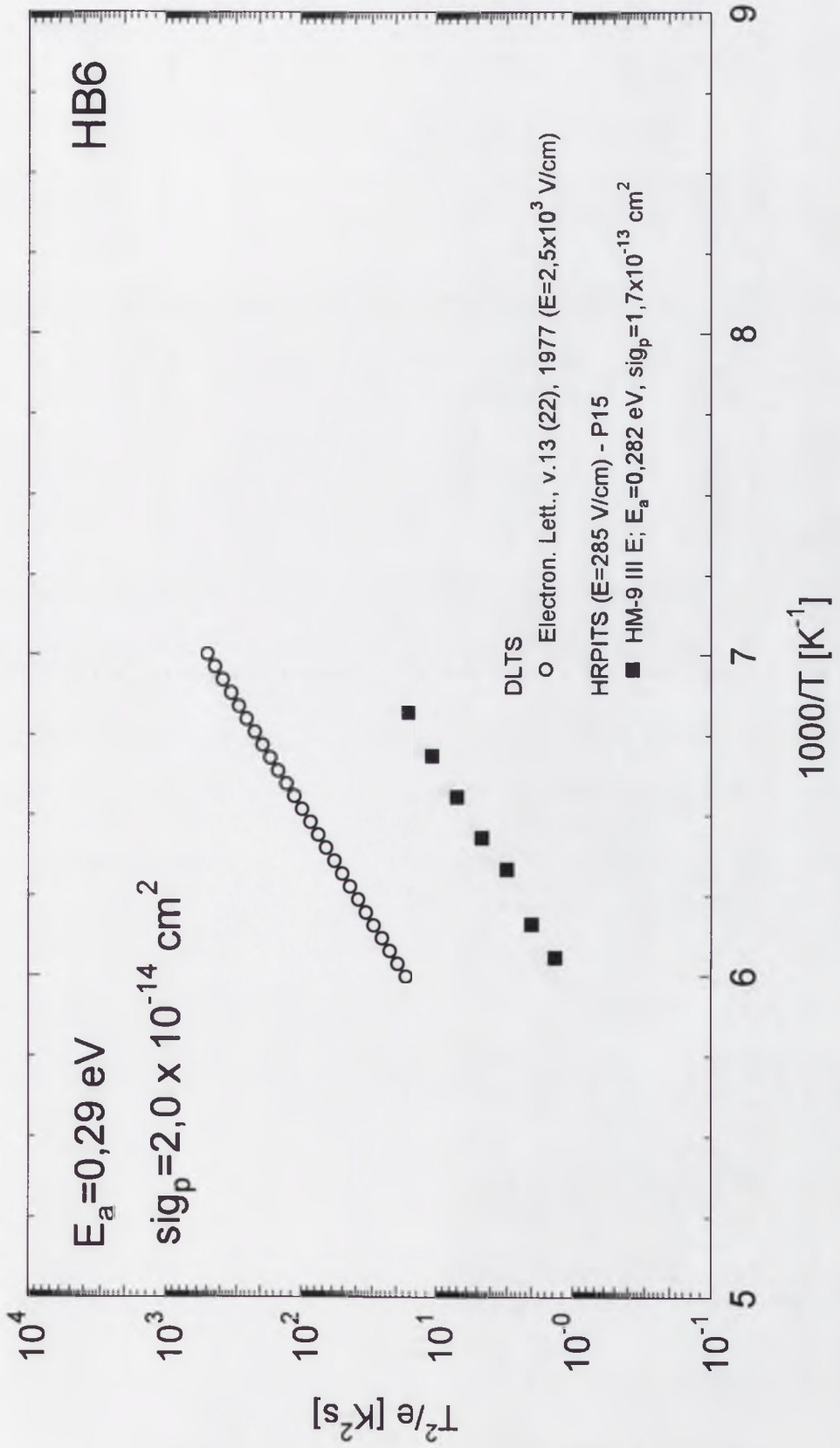


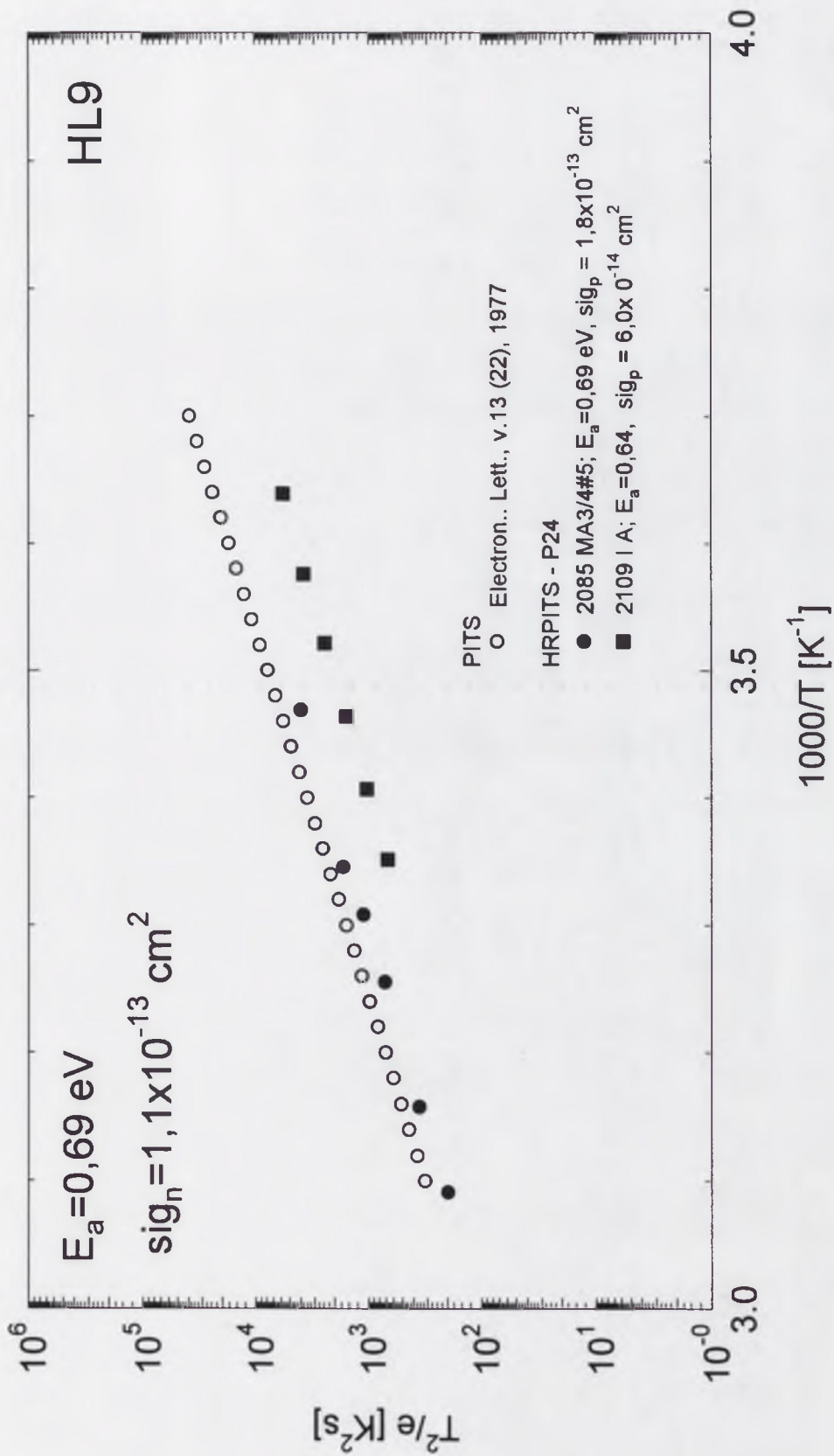


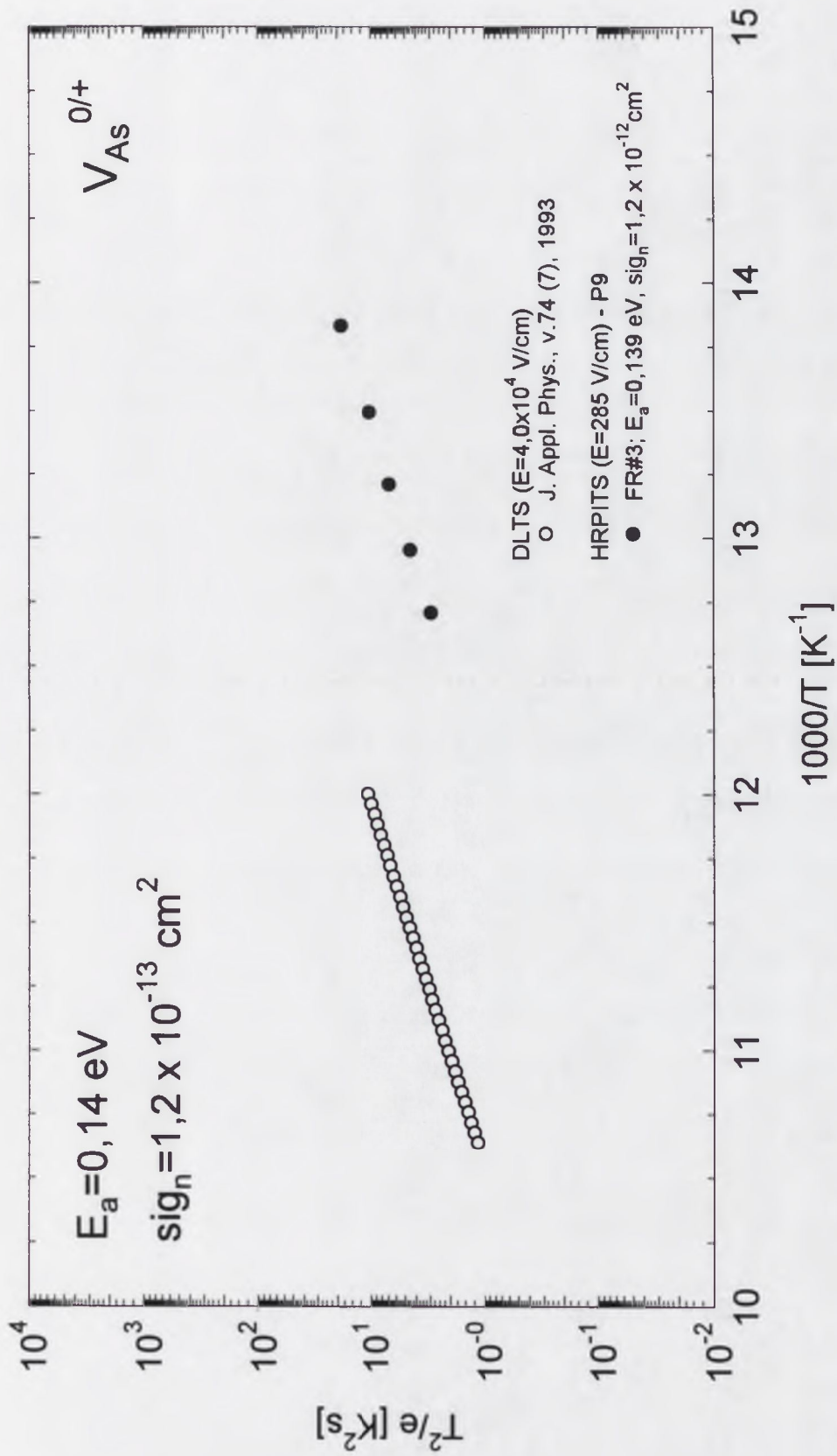












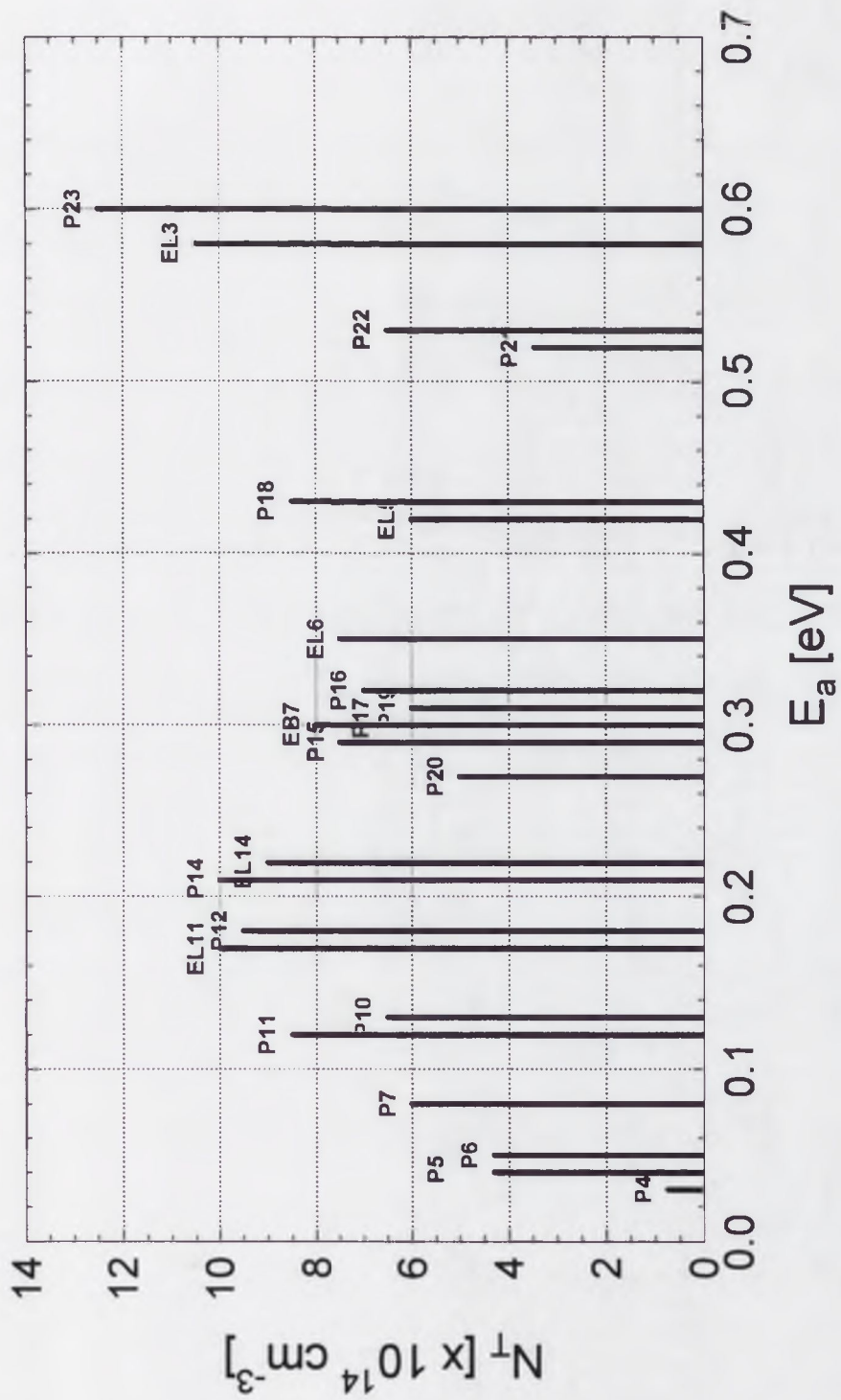
Roman Kozłowski

Niestacjonarna spektroskopia fotoprądowa o dużej rozdzielczości jako nowa metoda badania centrów defektowych w półprzewodnikach wysokorezystywnych

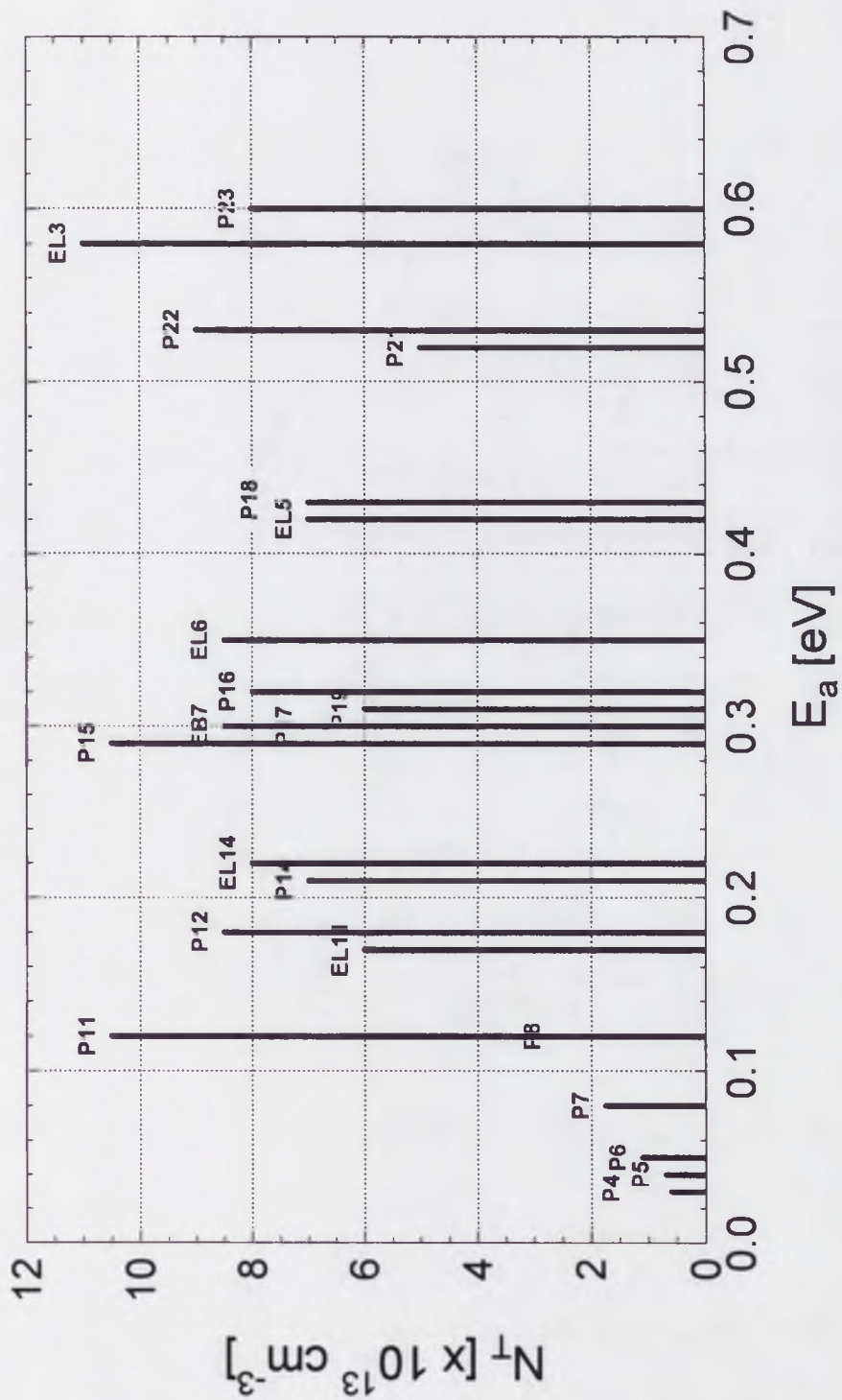
Załącznik 2

Rozkłady energetyczne koncentracji centrów defektowych w litych krysztalach GaAs wyznaczone metodą HRPITS

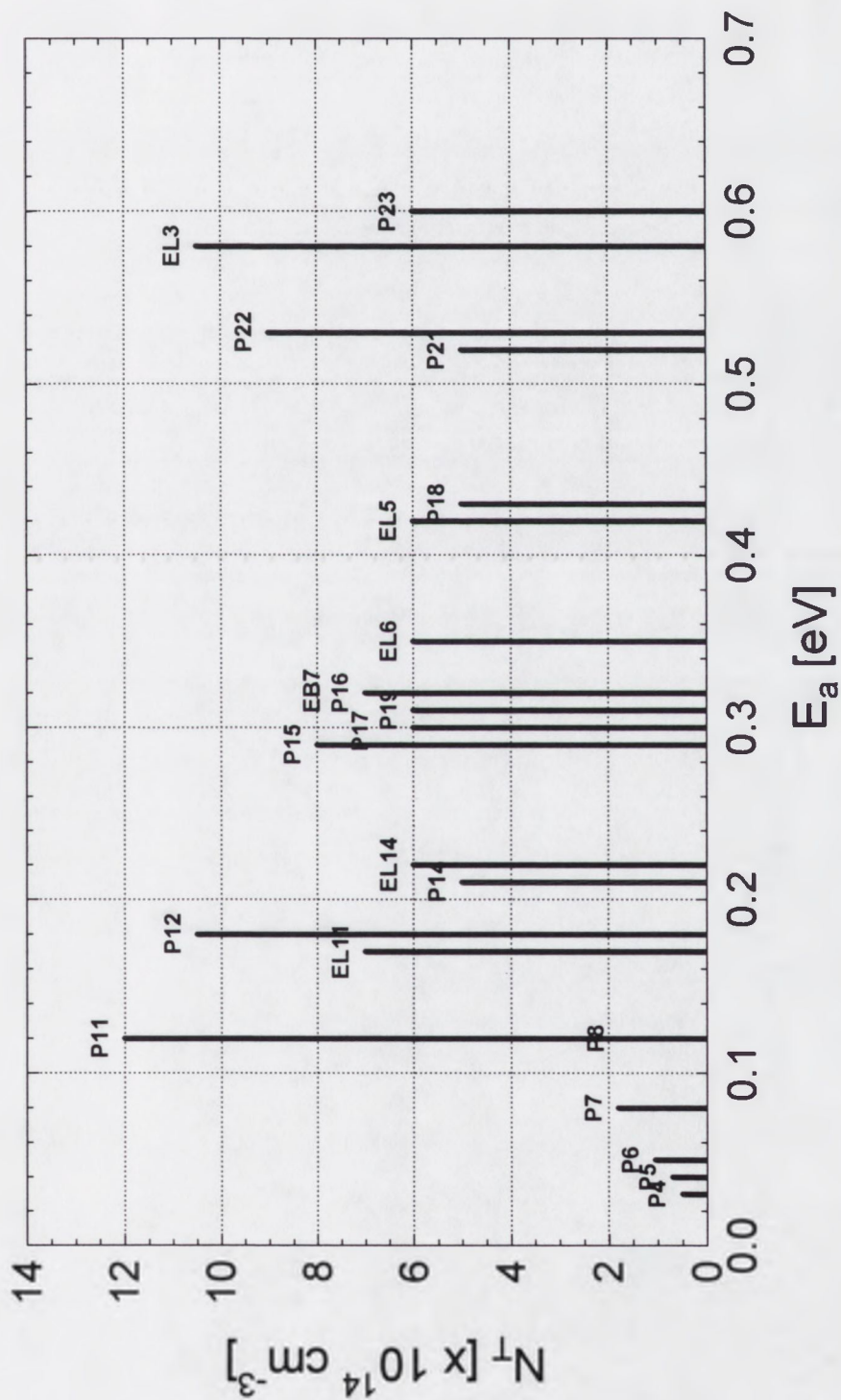
1829 #5



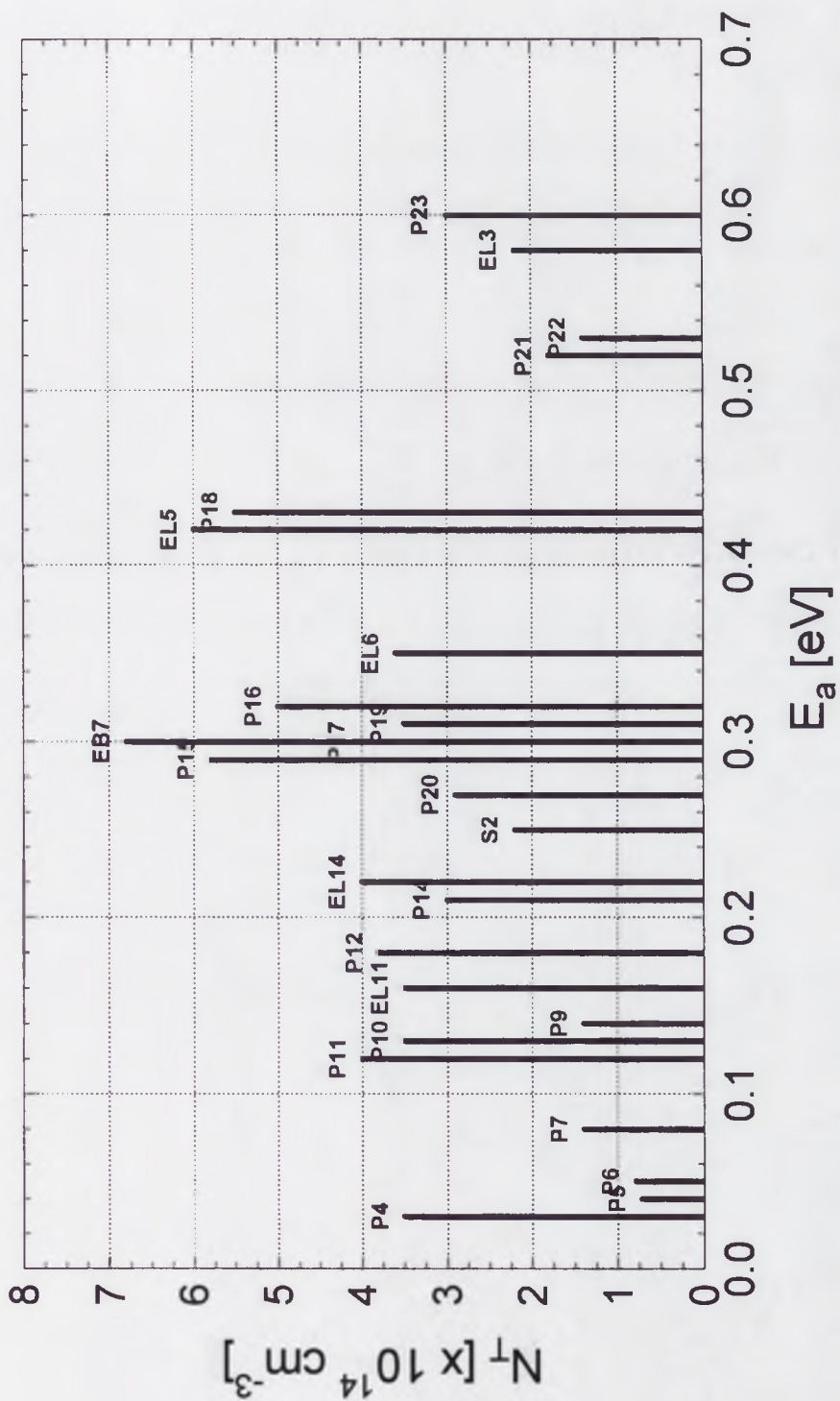
2081 I WS



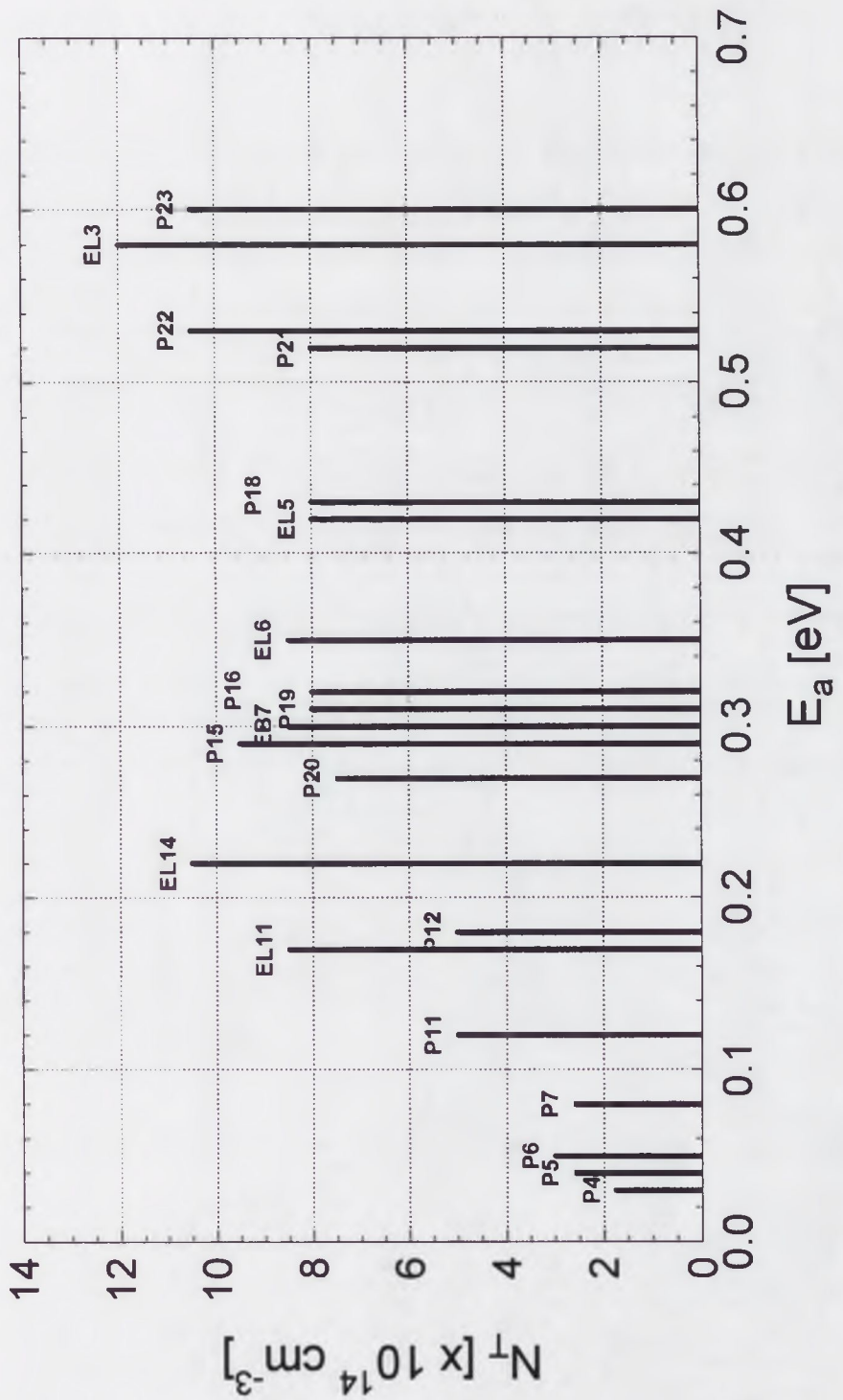
2081 II WS



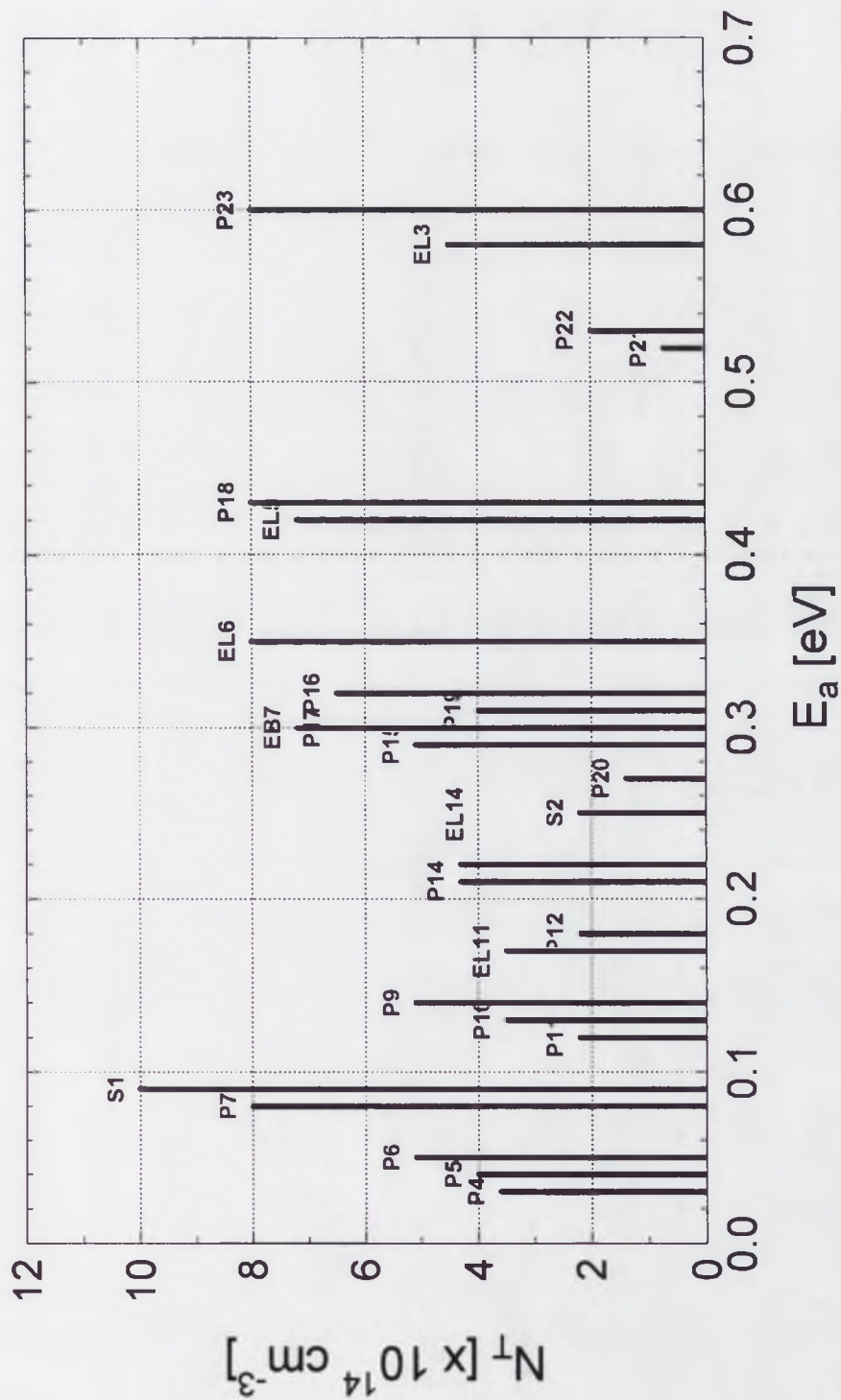
2085 I A



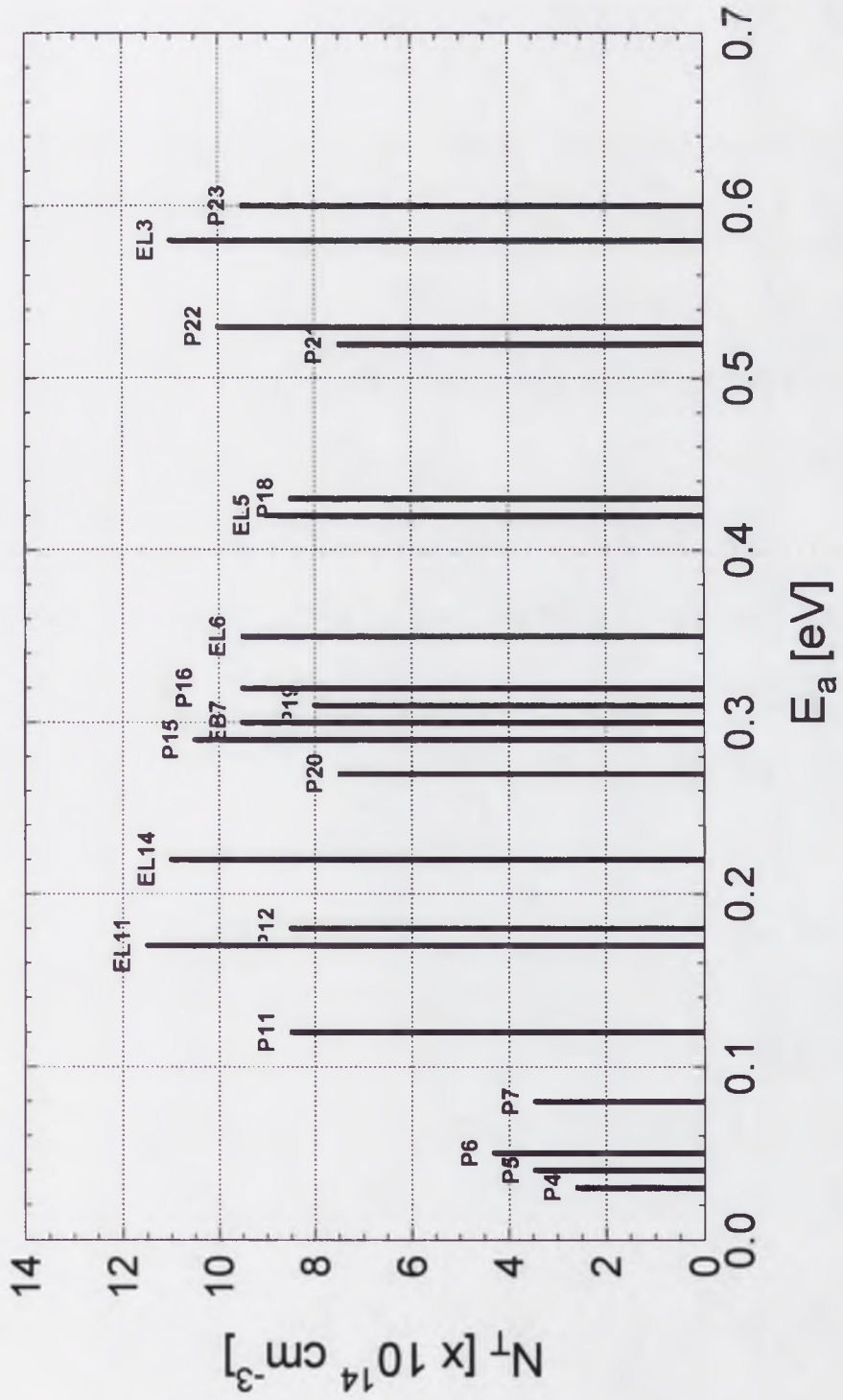
2085 I WS



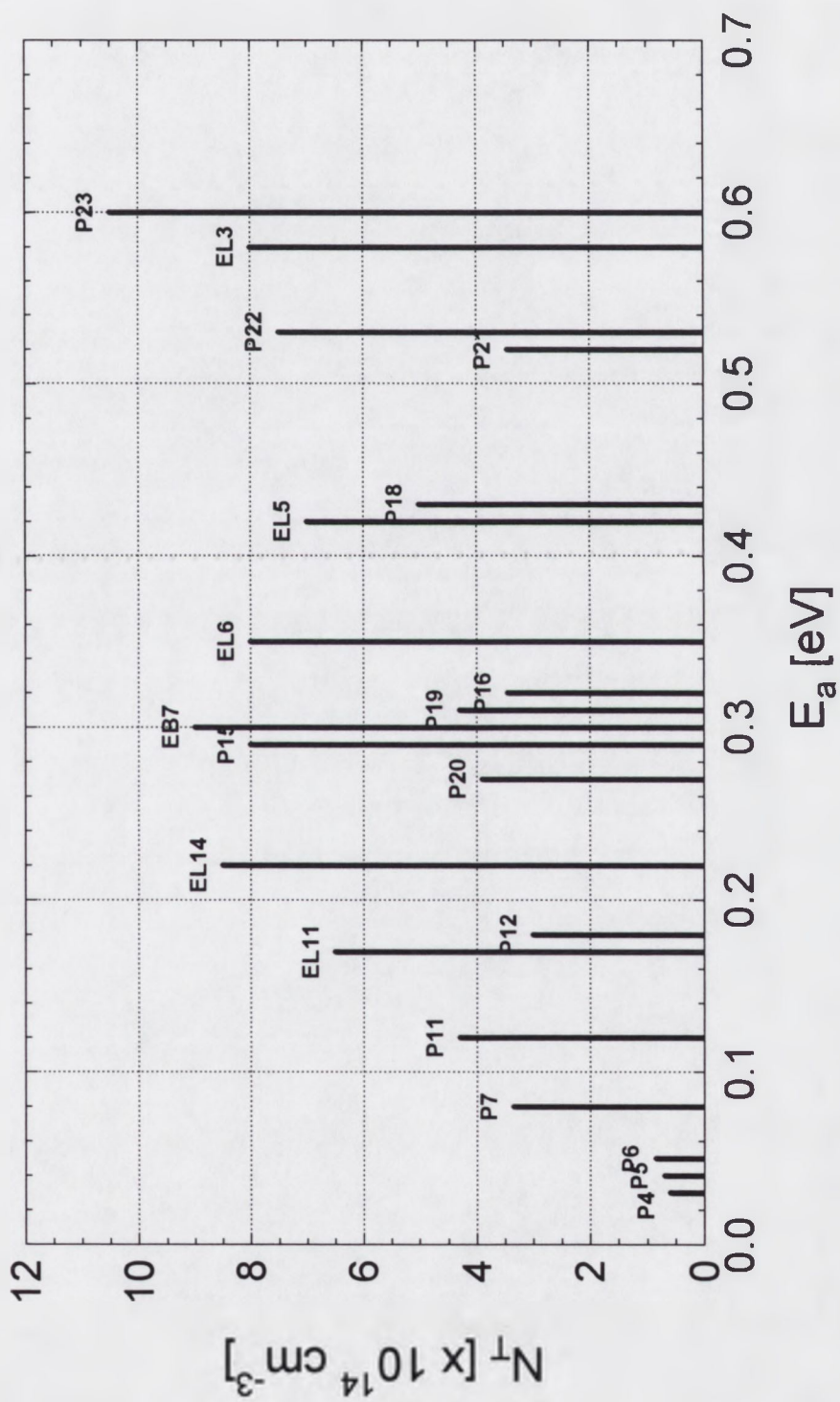
2085 II A



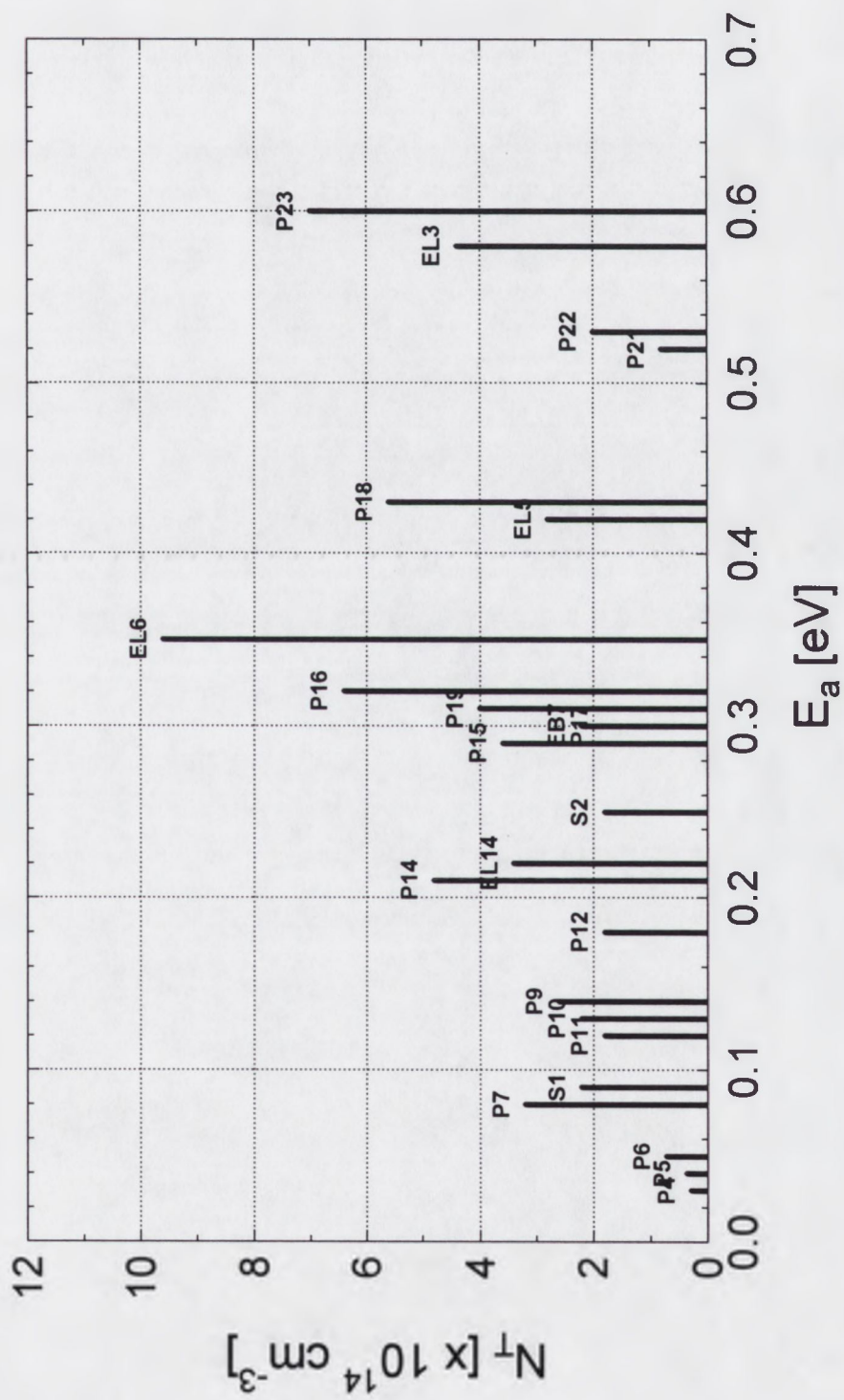
2085 II WS



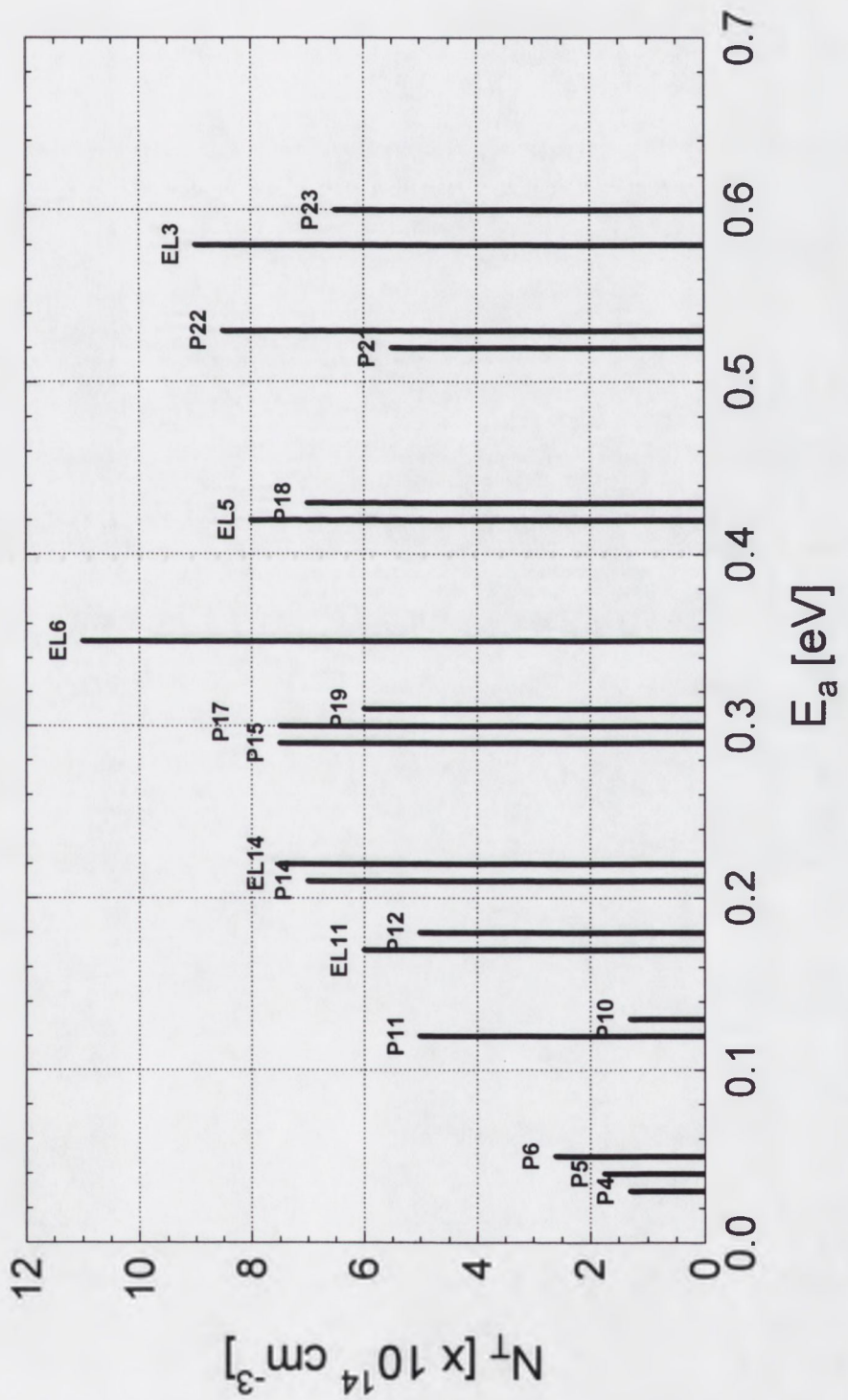
2085 MA3/4 #5



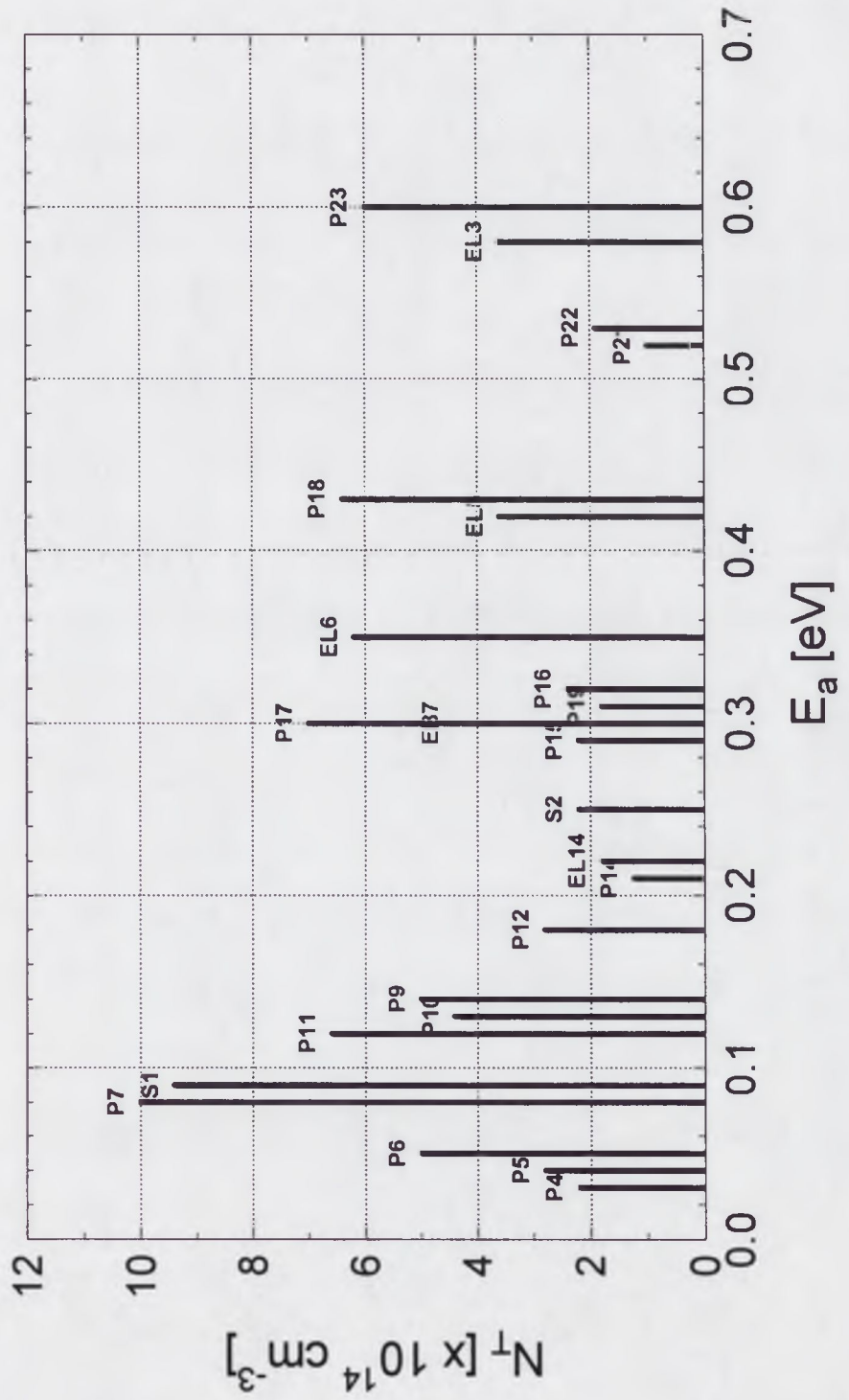
2088 I A



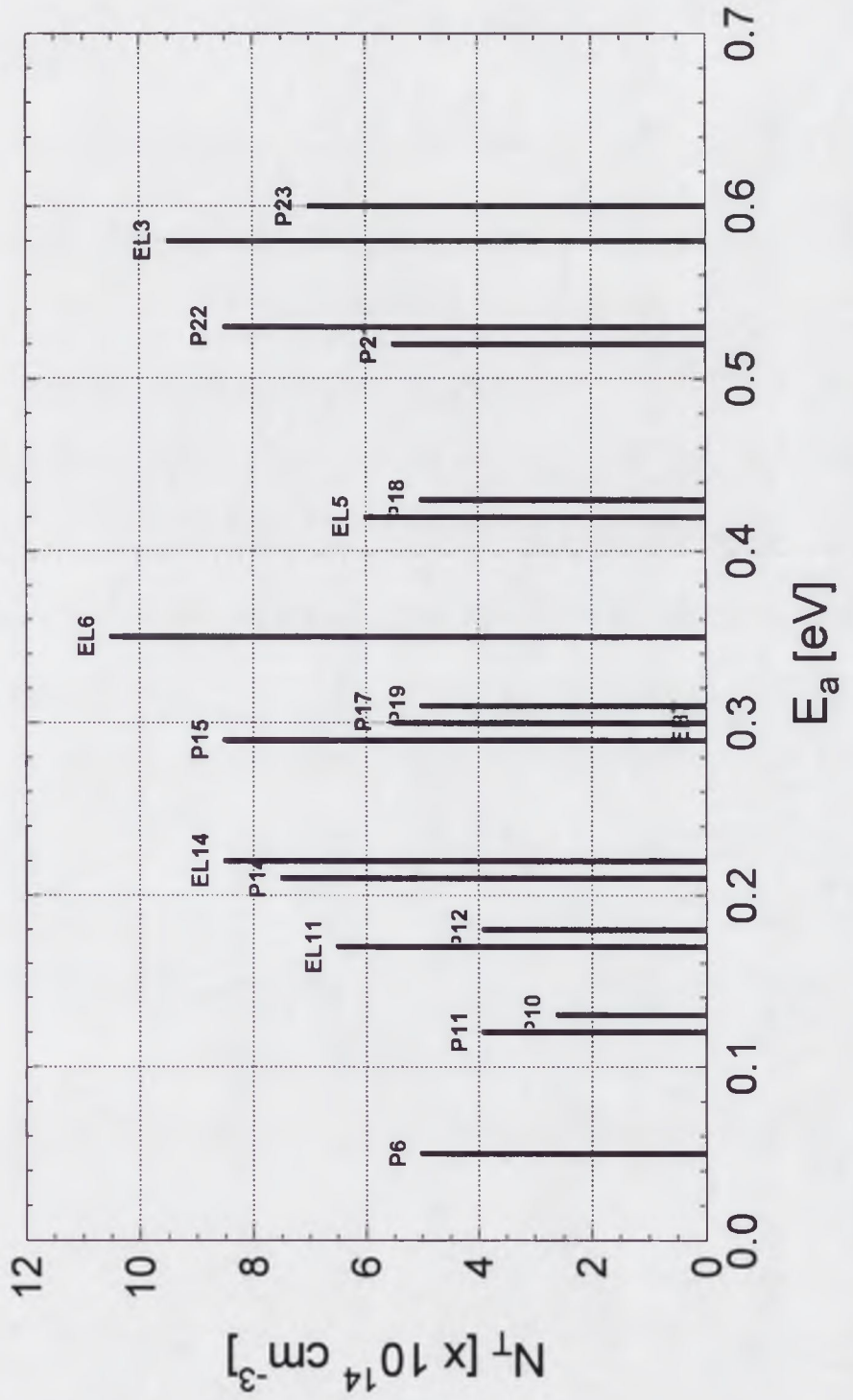
2088 I WS



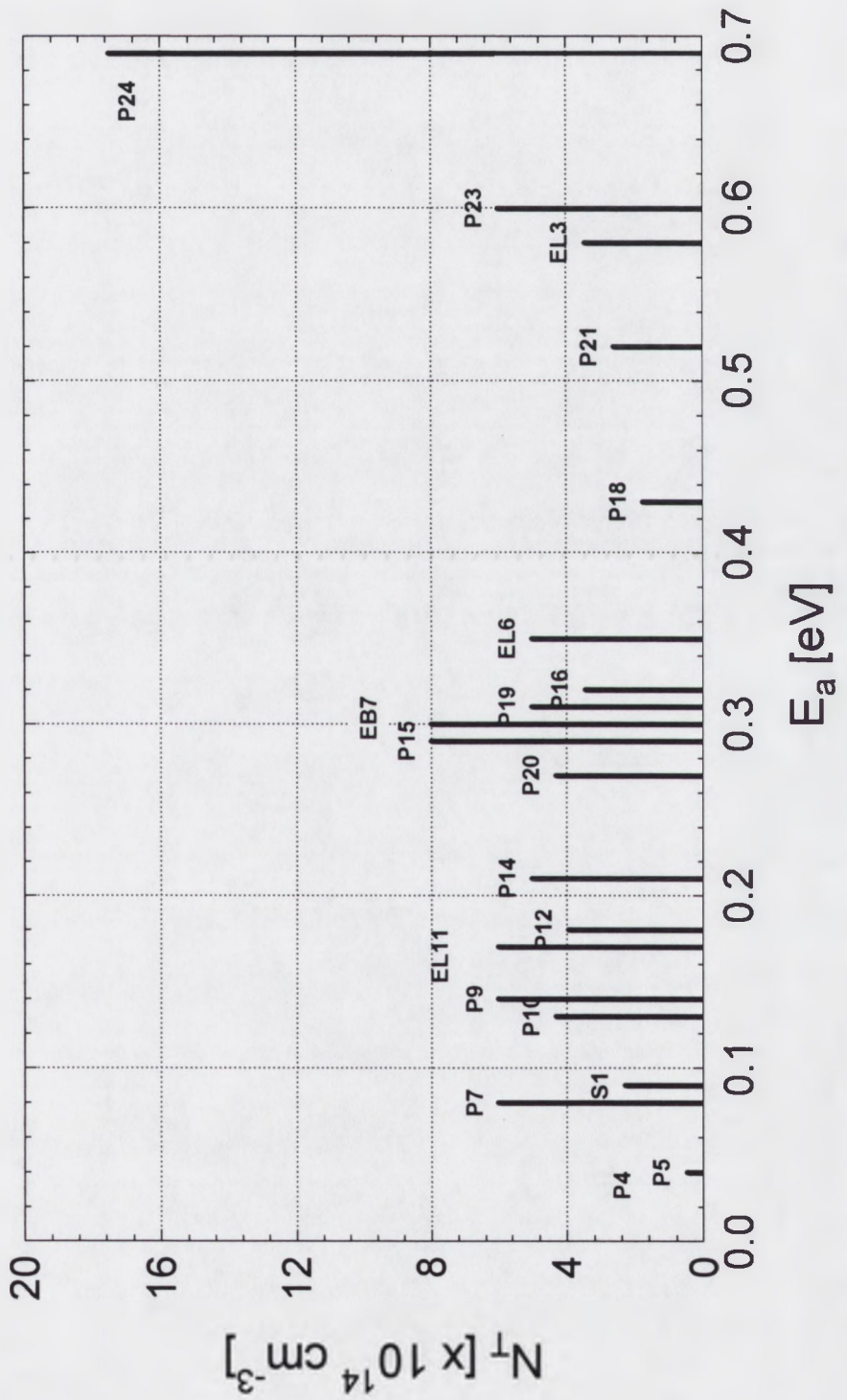
2088 II A



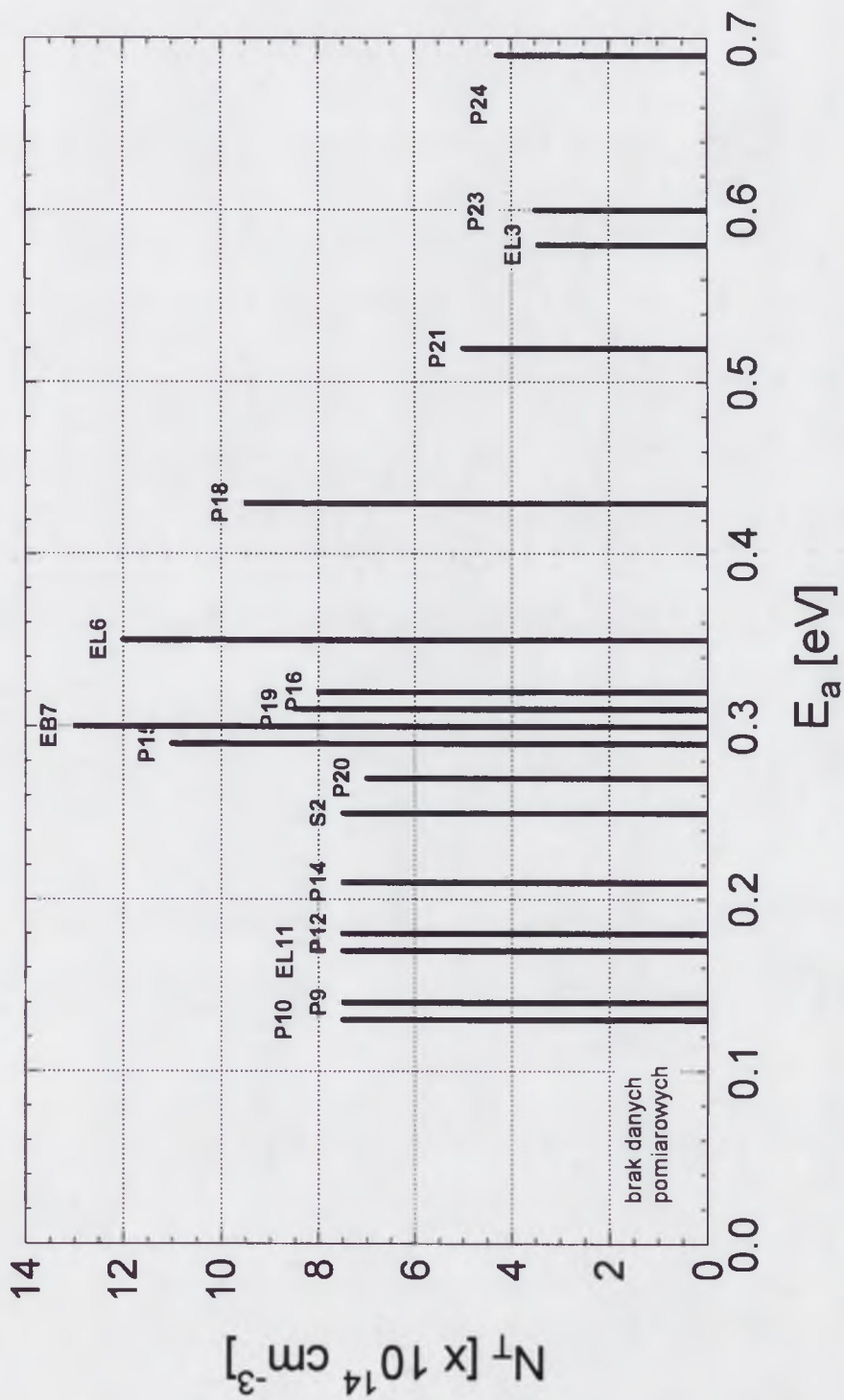
2088 II WS



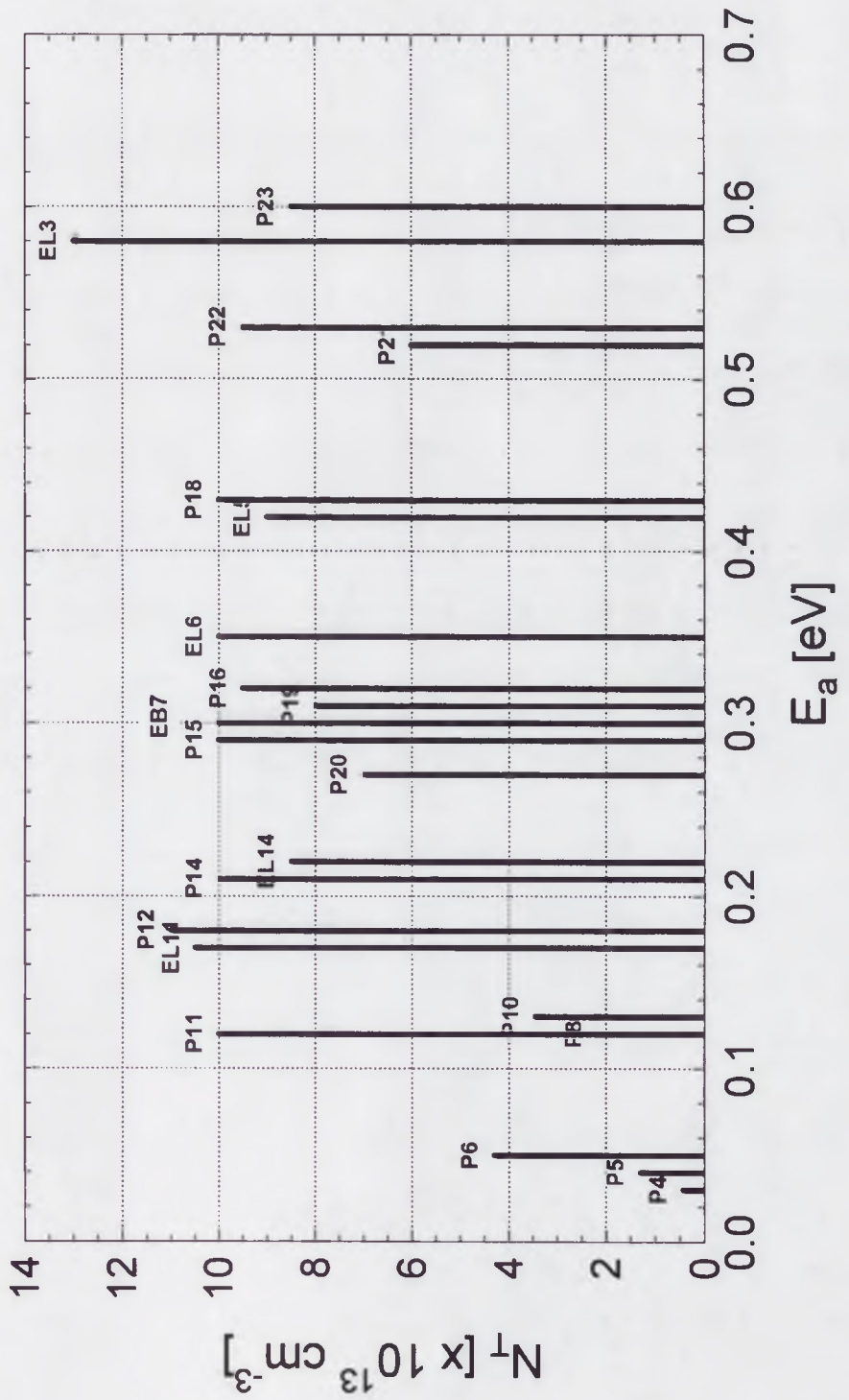
2109 I A



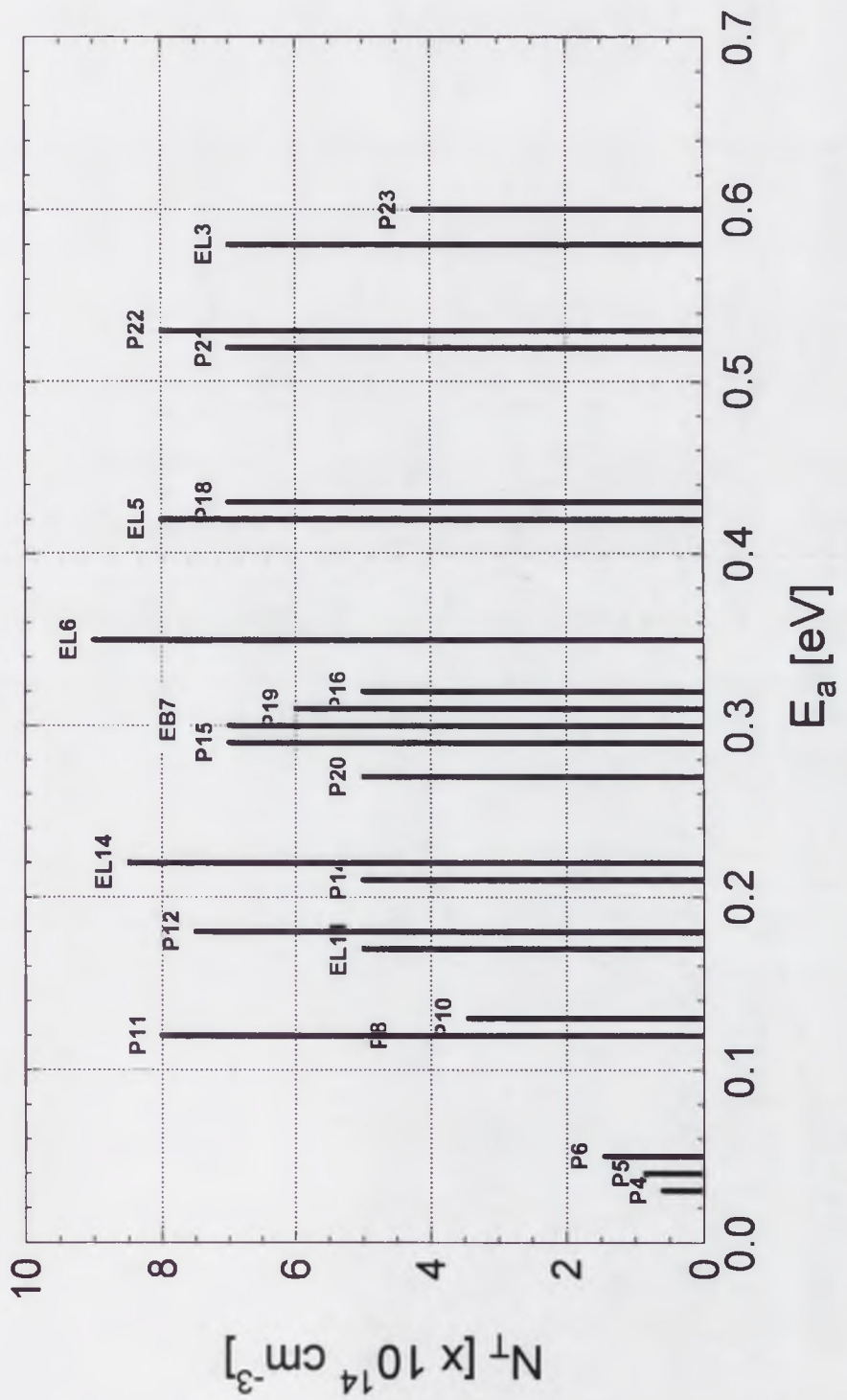
2109 II A



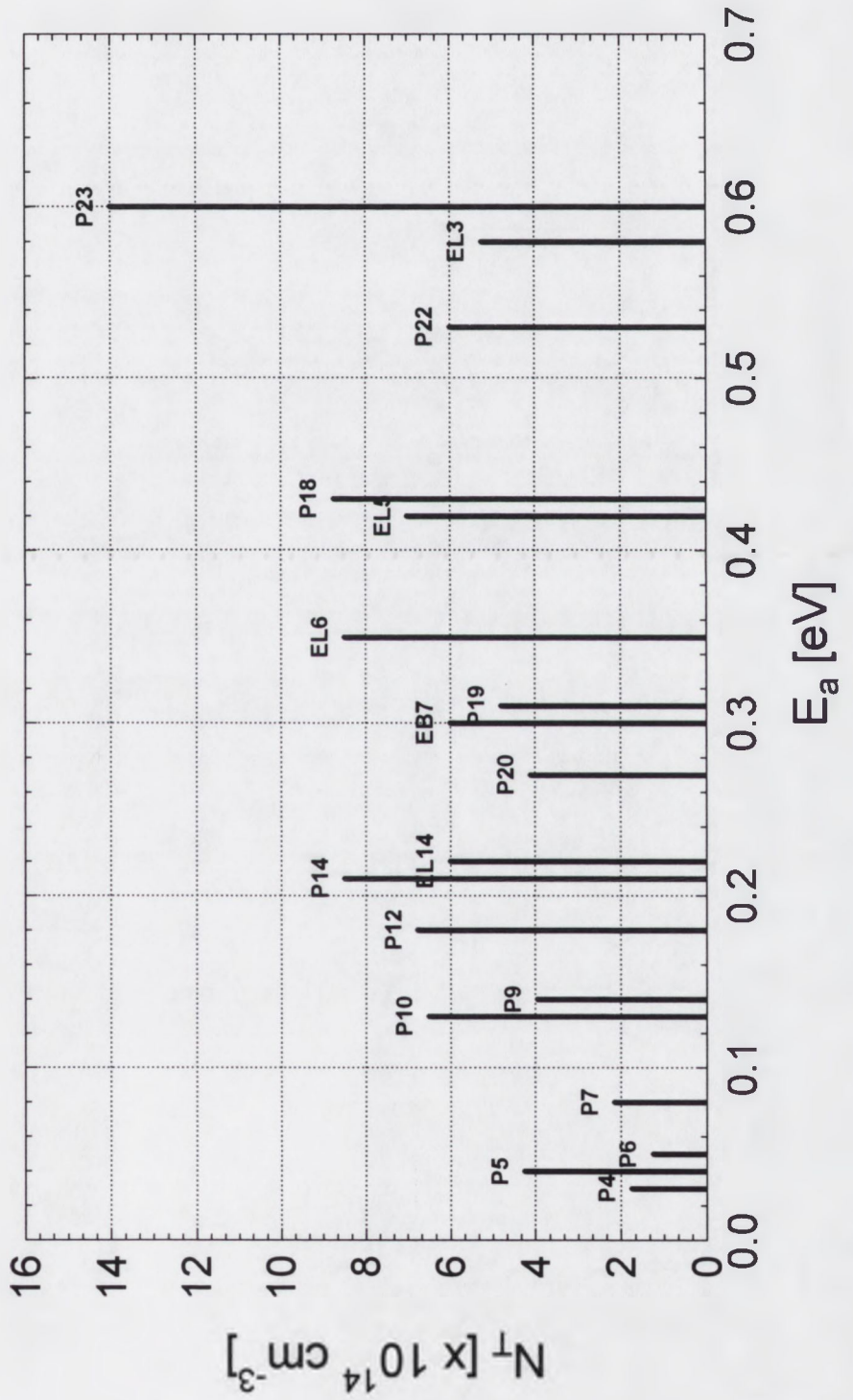
2122 IEWS



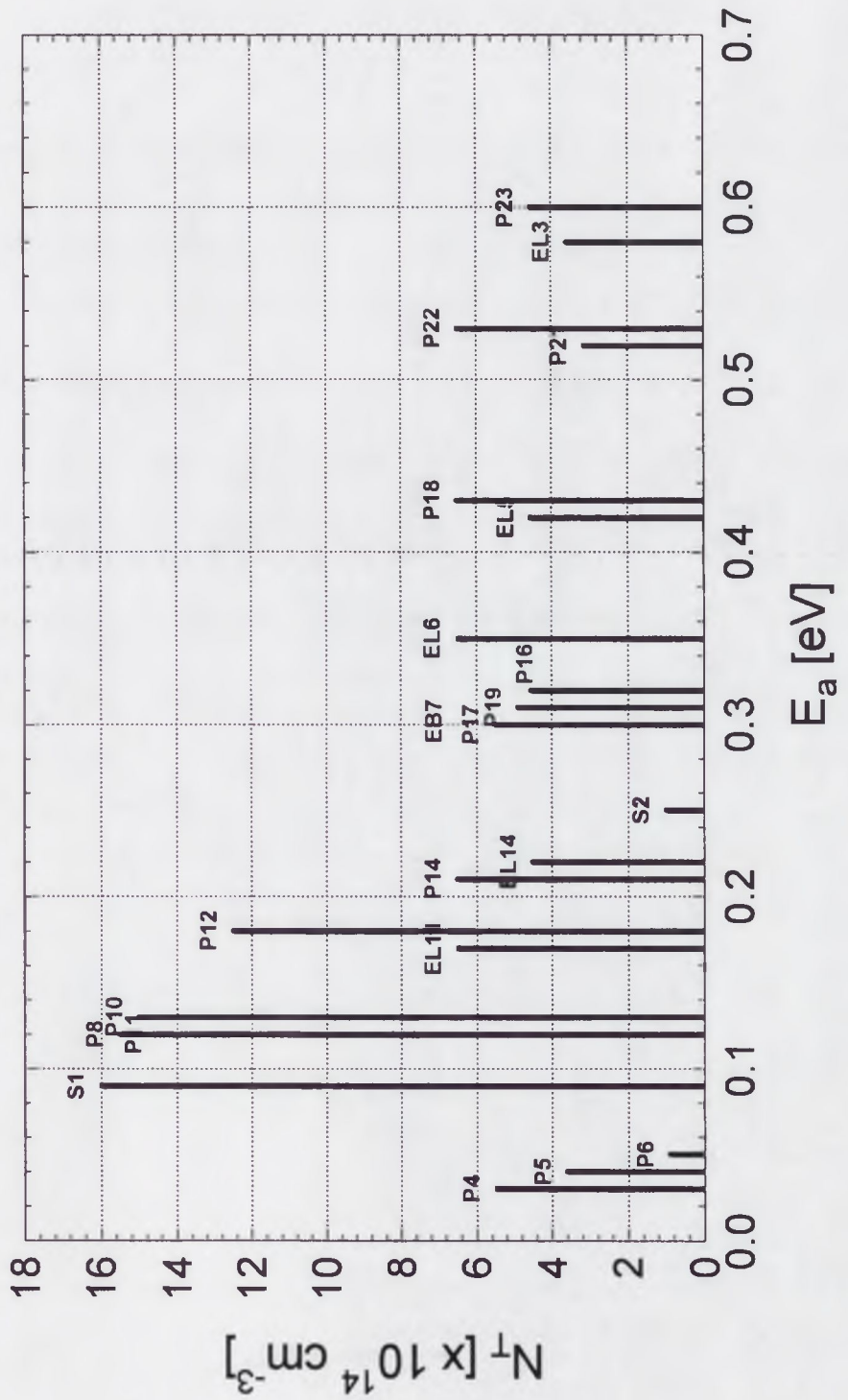
2122 II EWS



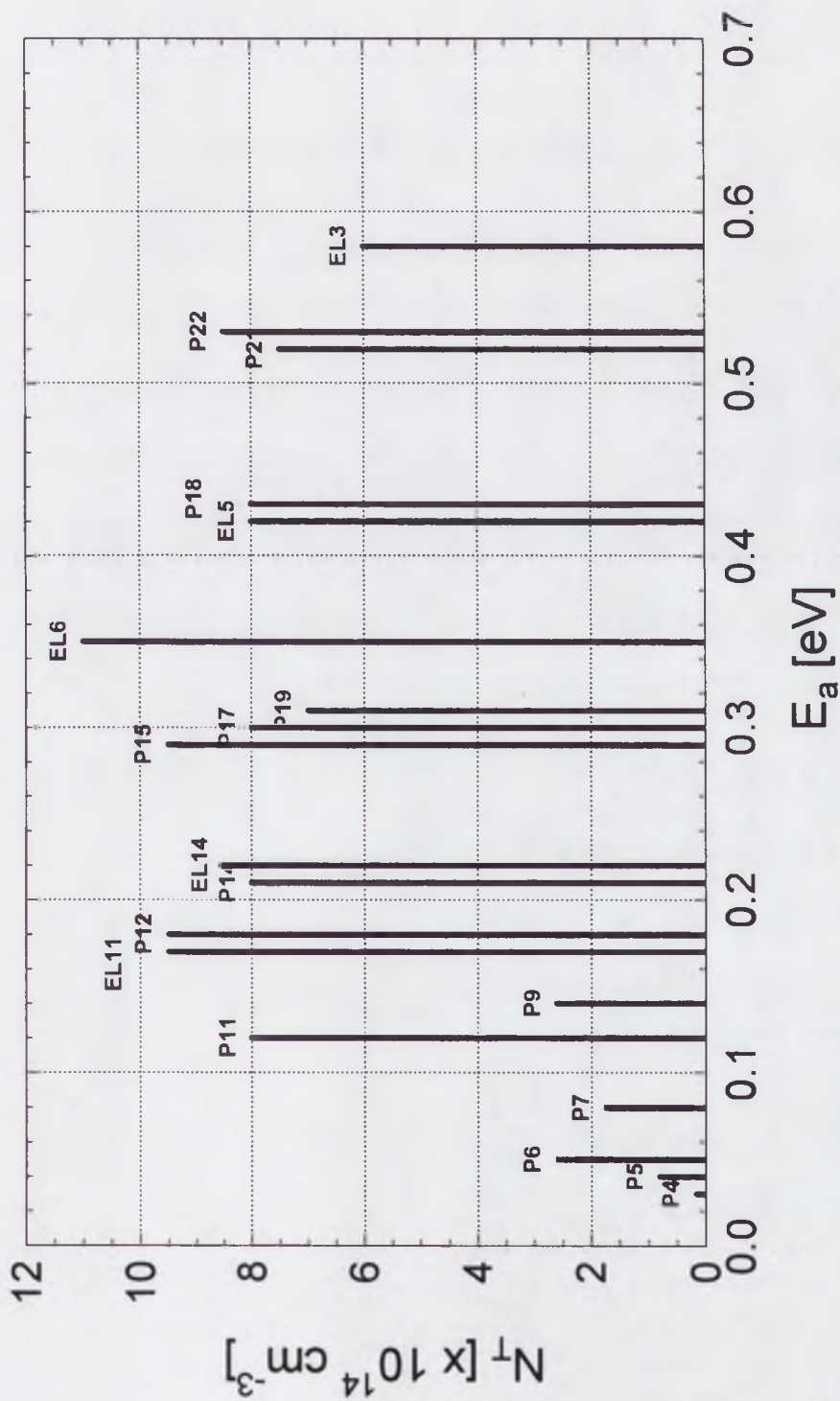
A #1 VGF



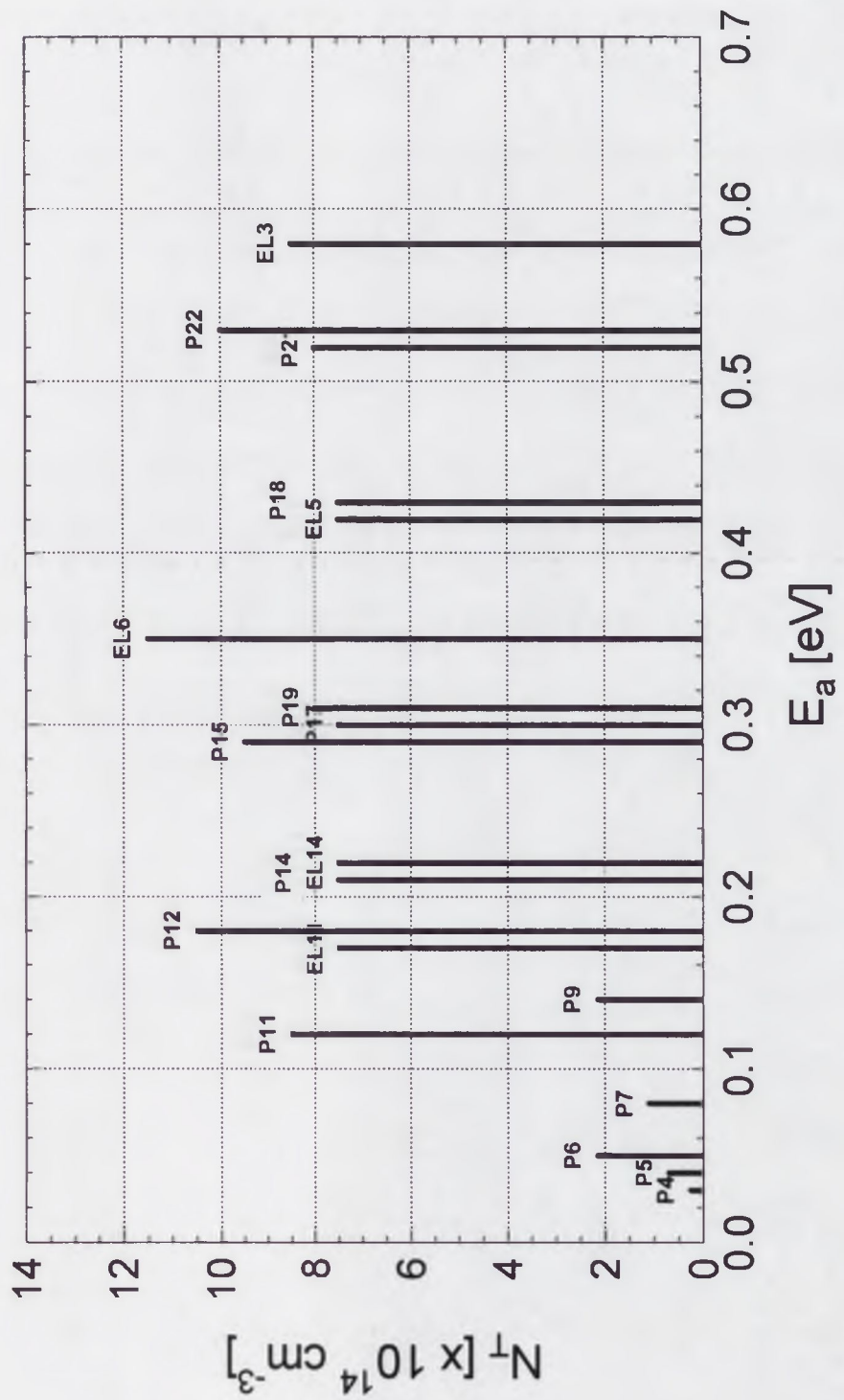
FR #3



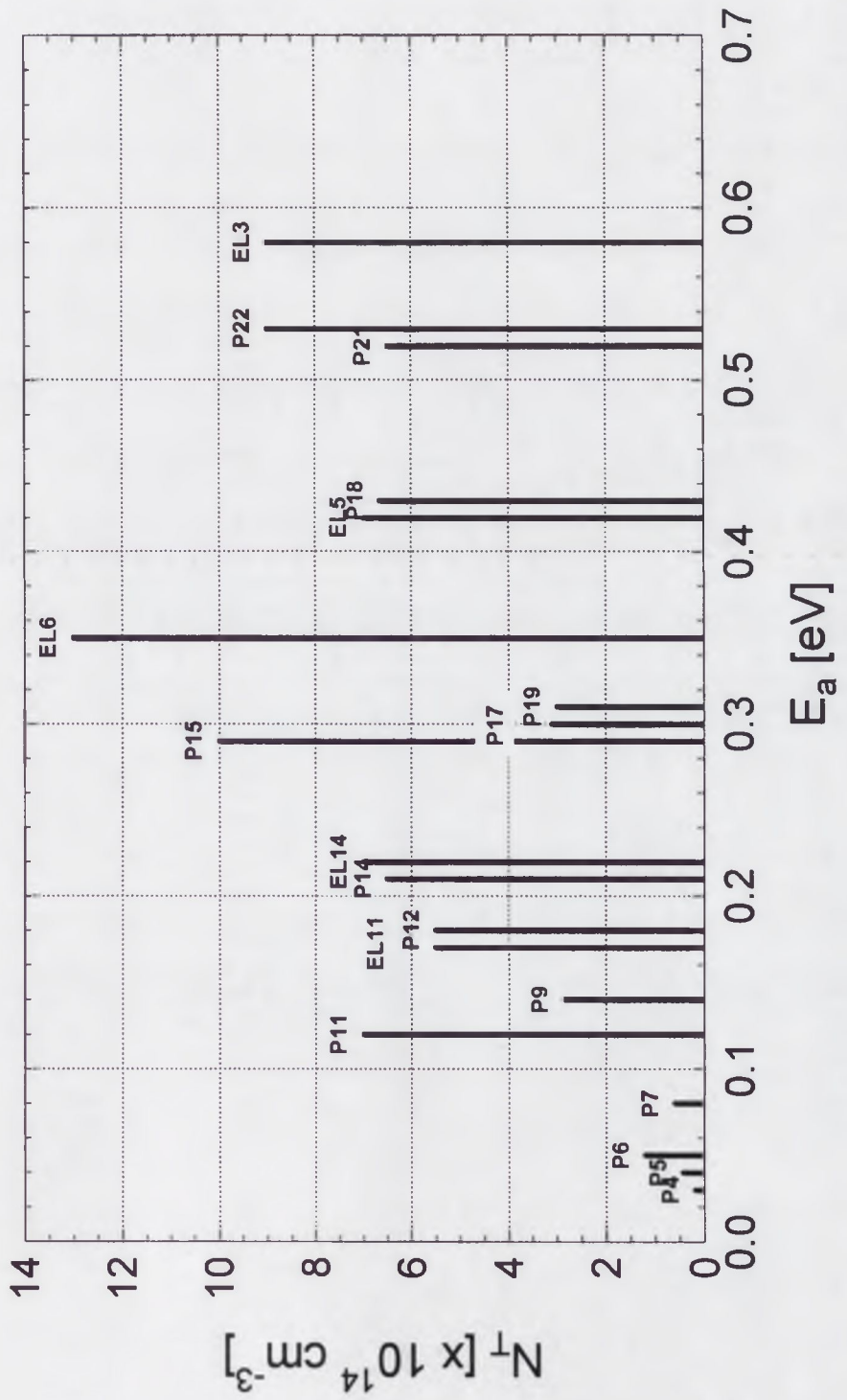
HM-9 | WSE



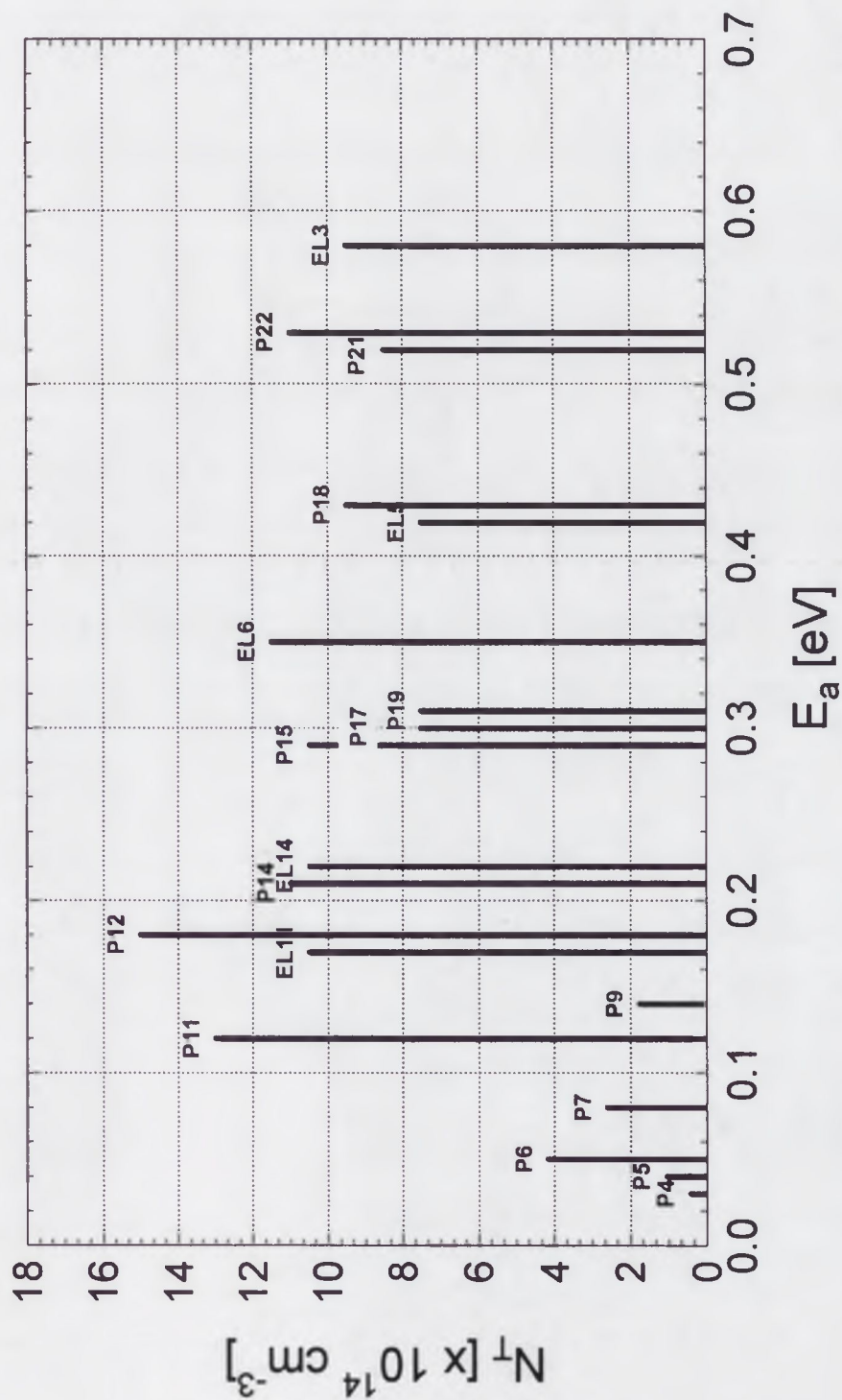
HM-9 II WSE



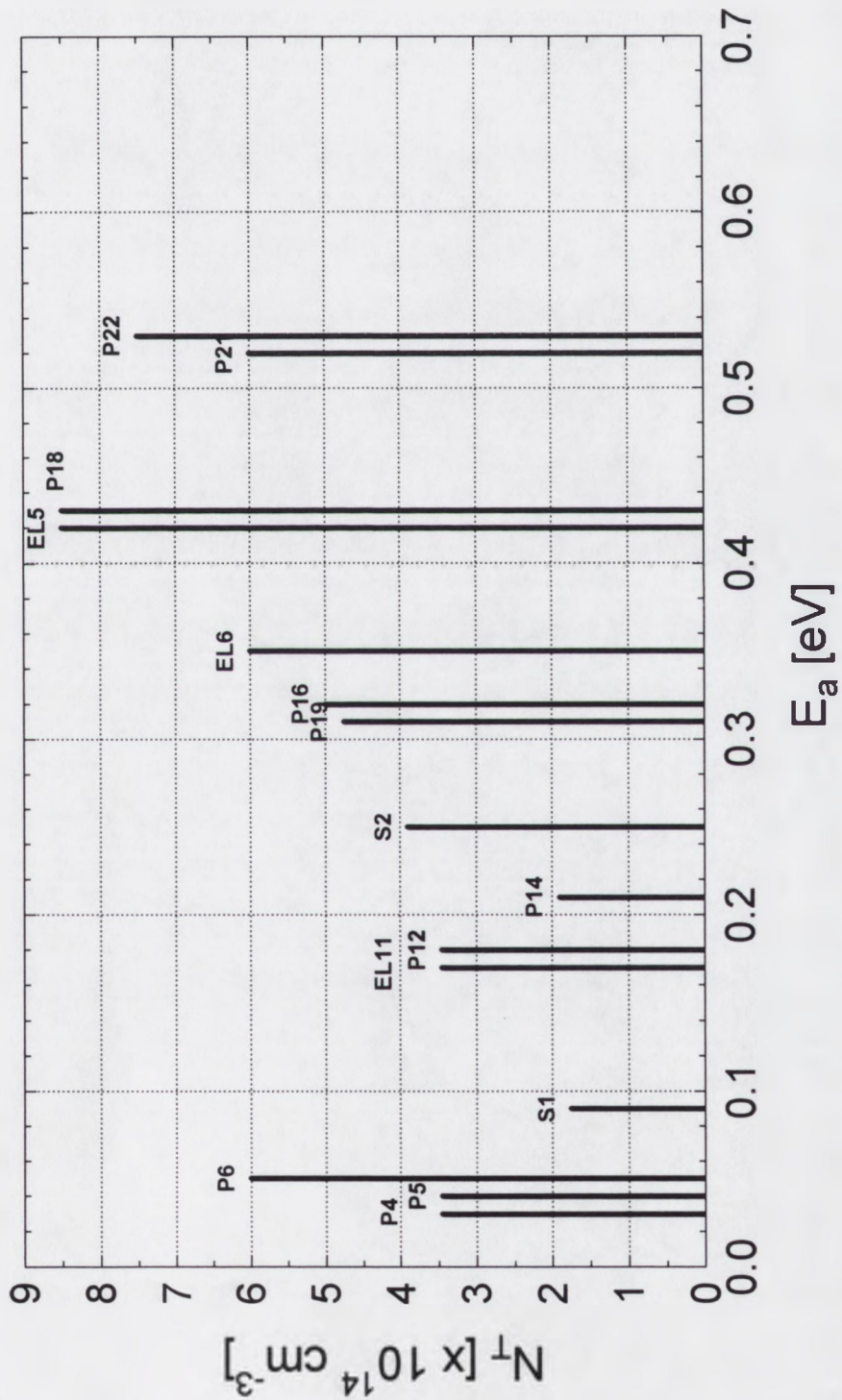
HM-9 III E



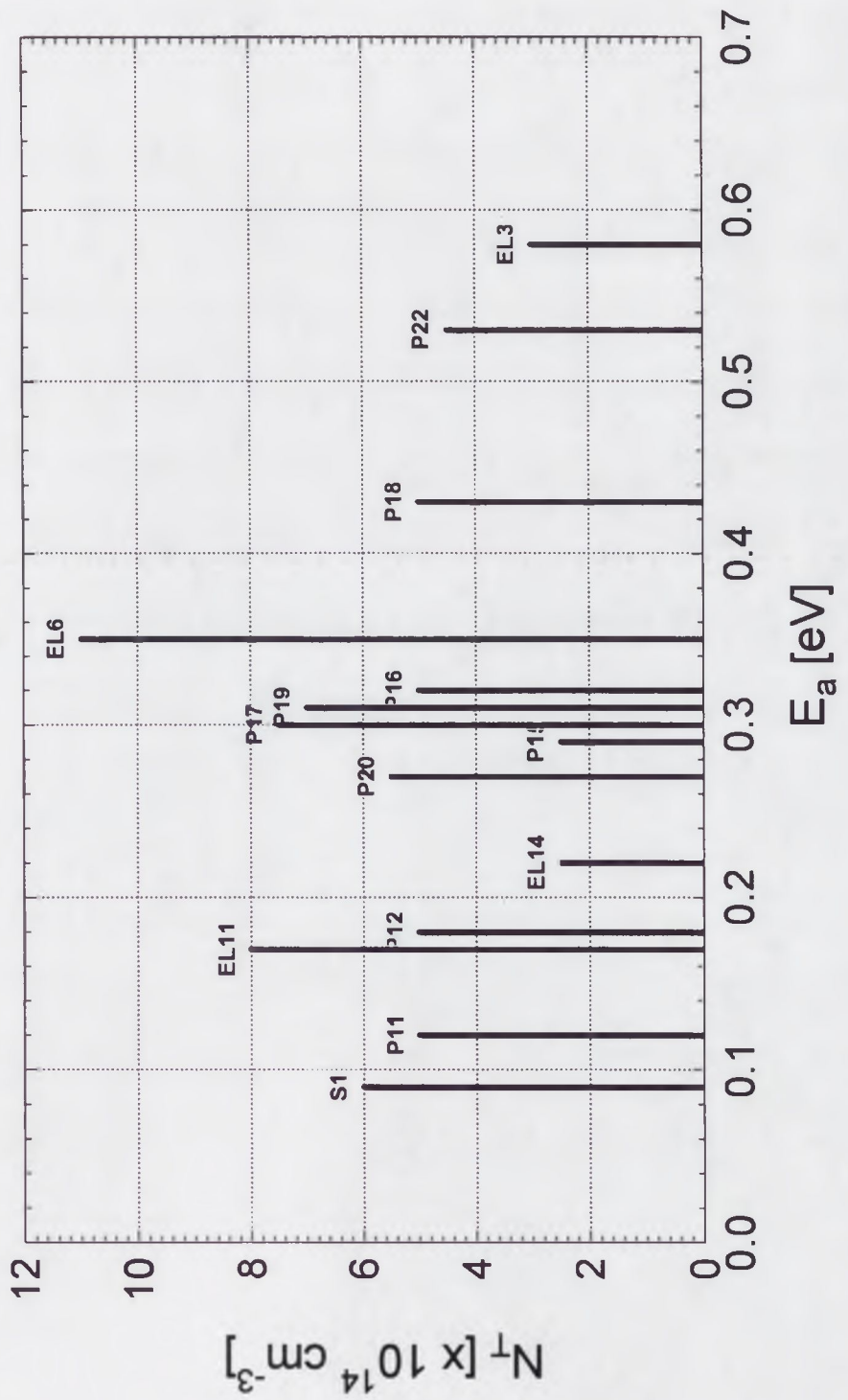
HM-9 IVE



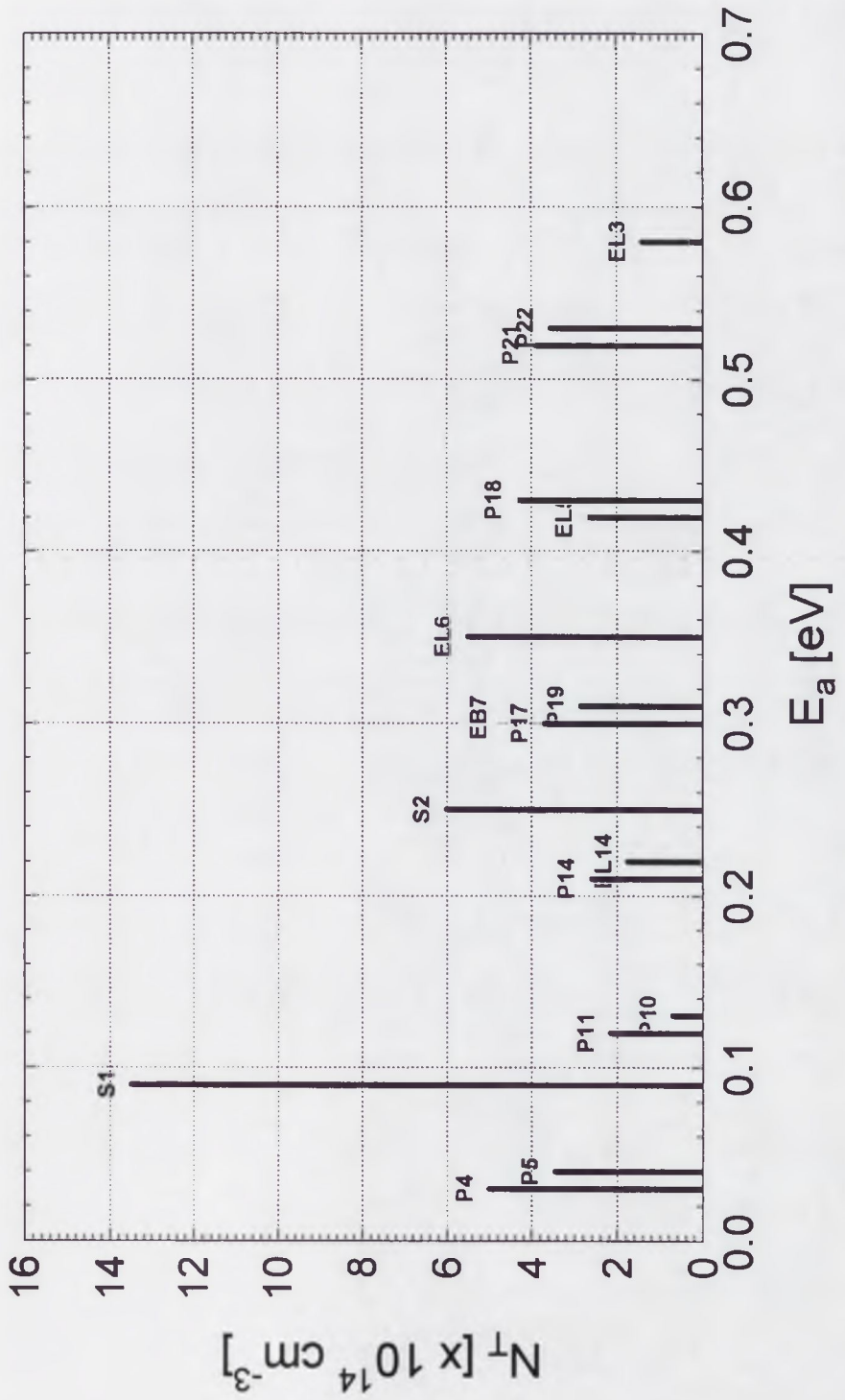
LI #11



M-A W#84 F



SU L/10 #3



Roman Kozłowski

Niestacjonarna spektroskopia fotoprądowa o dużej rozdzielczości jako nowa metoda badania centrów defektowych w półprzewodnikach wysokorezystywnych

Załącznik 3

Zestawienie wykresów Arrheniusa dla centrów defektowych wykrytych w krzemie metodą HRPITS i metodą DLTS

