

## PROPRIEDADE DIPOLAR ELÉTRICA EM FILMES DE $Al_xGa_{1-x}As$ TIPO n

L. V. A. Scalvi

Departamento de Física, UNESP-Bauru, C.P. 473, 17033 Bauru SP

L. de Oliveira, E. Minami e M. Siu-Li

Departamento de Física e Ciência dos Materiais, I.F.Q.S.C. - U.S.P.  
C.P. 369, 13560 São Carlos SP

### RESUMO

Medidas da corrente de despolarização termoestimulada (TSDC) indicam a presença de dipolos em ligas de  $Al_xGa_{1-x}As$  de gap direto e indireto. Os espectros de fotocondutividade e fotoluminescência para a amostra de gap direto confirmam que esta pertence à região de domínio do centro DX. O ajuste teórico aos dados experimentais é obtido através de um método que envolve a distribuição de tempos de relaxação. A energia de ativação média obtida deste procedimento tem aproximadamente o mesmo valor da energia de ligação do centro DX, o que sugere a presença de dipolos do tipo  $DX^- - d^+$ . A amostra com gap indireto, apresenta um pico peculiar na fotocondutividade na região próxima do gap de energia, sugerindo que estados hidrogênicos do átomo doador participem da recombinação.

### 1. INTRODUÇÃO

O chamado centro DX é um estado localizado presente em ligas de  $Al_xGa_{1-x}As$  de qualquer composição de alumínio e que apresenta um efeito conhecido como fotocondutividade persistente (PPC) no qual os elétrons fotoexcitados para a banda de condução permanecem nesse estado condutivo por um tempo tão longo que é praticamente impossível de ser medido. Parece não haver dúvida quanto à relação do centro DX com o átomo doador substitucional, já que a concentração de centros DX invariavelmente é proporcional à concentração de dopantes incorporados intencionalmente na amostra [1-3]. O modelo mais aceito atualmente [4] indica que o centro DX é o próprio átomo doador que captura 2 elétrons e se aloja numa posição intersticial. Nesse caso o defeito apresenta energia efetiva de correlação negativa (U-negativo) [5], apresentando forte acoplamento elétron-fonon. A captura de dois elétrons pelo átomo doador implica em que seu estado fundamental (intersticial) apresente-se carregado negativamente, sendo representado por  $DX^-$ . É fácil verificar que a neutralidade de carga obriga que para um certo número de  $DX^-$  criados, igual número de centros  $d^+$  (átomo doador na posição substitucional com um elétron a menos) deve ser produzido. O'Reilly [6] sugeriu que energia eletrostática é ganha quando um centro  $d^+$  é formado próximo de um centro  $DX^-$  indicando que este é um processo altamente favorável.

Isso faz com que o espalhamento de elétrons devido à presença de pares dipolares  $d^+DX^-$  não possa ser desprezado. A presença de centros DX em amostras de  $Al_xGa_{1-x}As$  com gap direto é facilmente verificável por experimentos de fotocondutividade, ao contrário do que acontece com amostras de gap indireto, já que os elétrons fotoexcitados são capturados metaestavelmente pelo estado de massa efetiva da banda X, que em  $Al_xGa_{1-x}As$  de gap indireto é relativamente profundo e não possui barreira para a captura dos elétrons da banda de condução [7,8].

Neste trabalho apresentamos resultados de experimentos óticos para amostras de  $Al_xGa_{1-x}As$  de gap direto e indireto, tais como fotocondutividade e fotoluminescência. O experimento conhecido como corrente de despolarização termoestimulada (TSDC) é também realizado e evidencia a existência de dipolos, os quais podem estar associados com pares  $DX^- - d^+$  gerados quando a temperatura é abaixada.

### 2. AMOSTRAS UTILIZADAS

As amostras de  $Al_xGa_{1-x}As$  foram crescidas por epitaxia por feixe molecular (MBE). Para que a amostra não tenha a formação de um gás bidimensional de elétrons, que poderia mascarar os resultados experimentais provenientes das propriedades da camada ativa, que é o que se deseja medir, foram usadas amostras com composição gradativa de alumínio e cuja descrição detalhada já foi feita previamente [9]. A amostra é processada usando fotolitografia e é mostrada esquematicamente na figura 1. Os contatos são feitos de Au/Ge/Ni, sendo evaporados na seguinte ordem: Au, usando cadinho de molibdênio, eutético Au-Ge (12% de Ge), usando também cadinho de molibdênio e Ni, usando cadinho de tungstênio. A pressão de evaporação da ordem de  $2 \times 10^{-6}$  Torr. A composição final 2.7% Ni e 6.8% Ge. A camada de dióxido de silício ( $SiO_2$ ) é depositada por sputtering e tem a função de melhorar a aderência das bases de ligação ("bonding pads") na superfície e também a soldagem dos fios de ouro. Se a soldagem fosse feita diretamente sobre os contatos, estes poderiam ser arrancados da superfície. Para as bases de ligação foram usados Au e Ti.

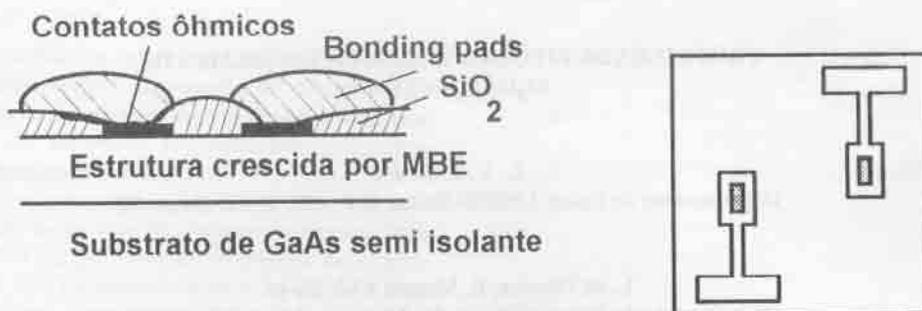


Figura 1- Diagrama esquemático mostrando o processamento de contatos nas amostras utilizadas para os experimentos de fotocondutividade e TSDC.

Um dos grandes problemas de se medir propriedades elétricas é a reprodutibilidade dos dados experimentais. É bastante comum a utilização de contatos feitos com compostos de prata ou por simples difusão de Índio. Apesar de facilitar a confecção dos contatos e permitir que medidas elétricas sejam feitas num tempo mais curto, quando existe a necessidade de medidas mais precisas e reprodutíveis esses contatos mais simples deixam a desejar. O processamento descrito e que foi aqui utilizado, permite que os resultados experimentais sejam reprodutíveis mesmo vários anos após a confecção da amostra. Isso é fundamental para o projeto de novos

dispositivos a partir de fenômenos que venham a ser observados.

### 3. CARACTERIZAÇÃO ELETRO-ÓTICA

O espectro de fotocondutividade para uma amostra com gap direto e outra com gap indireto à temperatura de 10 K são mostrados na figura 2. A varredura decrescente do

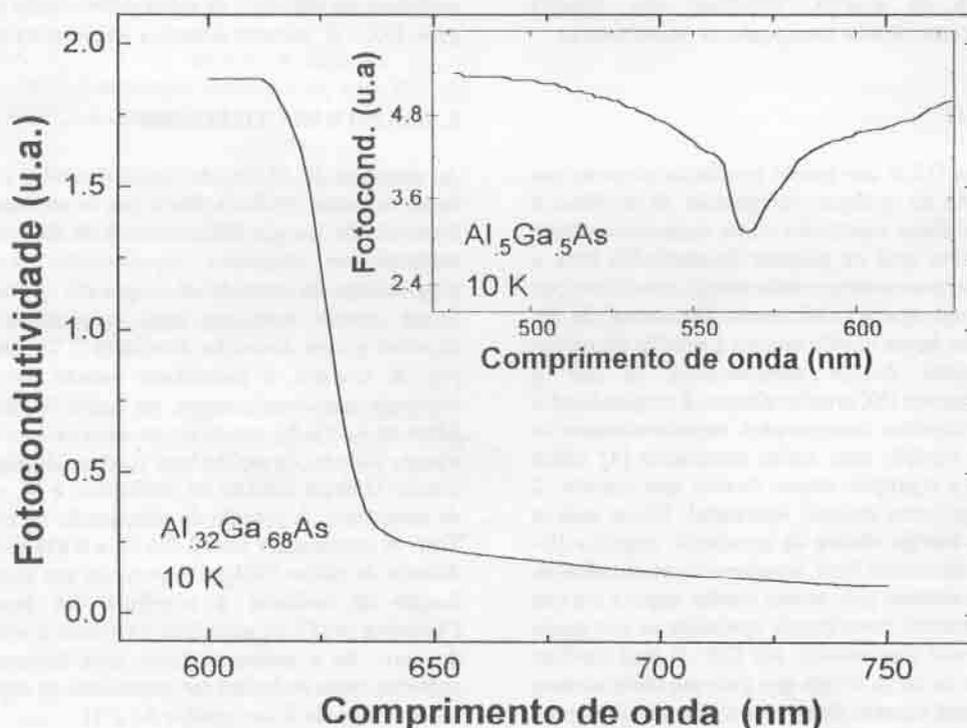


Figura 2 - Fotocondutividade a 10 K para amostra de  $Al_{0.32}Ga_{0.68}As$ . Detalhe - fotocondutividade a 10 K para amostra de  $Al_{0.5}Ga_{0.5}As$ .

comprimento de onda foi de 50 nm/min. Para a amostra com gap direto, quando a energia do feixe incidente atinge um valor próximo da transição do gap proibido, existe um aumento acentuado na fotocondutividade e esta permanece alta, mesmo após a energia não ser um valor aonde ocorrem transições fotoexcitadas. Isso é devido à fotocondutividade persistente, que é característica desse tipo de amostra nessa faixa de temperatura. O gap de energia estimado a partir desse espectro é cerca de 1,96 eV, o que corresponde a uma composição de alumínio  $x \approx 0,32$ , calculada considerando as correções de temperatura [10]. O detalhe na figura 2 mostra o espectro de fotocondutividade para uma amostra com gap indireto. A fotocondutividade permanece inalterada para toda a faixa de comprimentos de onda, exceto para a região mostrada. É obtido um pico surpreendente, no qual a

fotocondutividade diminui sob iluminação, sugerindo que esse pico não pode ser devido à simples transição de elétrons da banda de valência para a banda de condução. O transporte em amostras de  $Al_xGa_{1-x}As$  de gap indireto é dominado pelo estado de massa efetiva da banda X, o qual captura elétrons metaestavelmente e como consequência nenhuma fotocondutividade persistente é observada. Acreditamos que o pico observado está relacionado aos estados de massa efetiva do átomo doador ligados às bandas X e L [11], desde que a energia desse pico corresponde a um valor intermediário entre os valores estimados de transição elétron-buraco das bandas X e L [12].

O espectro de fotoluminescência para a amostra de gap direto é mostrado na figura 3 para duas temperaturas diferentes. A

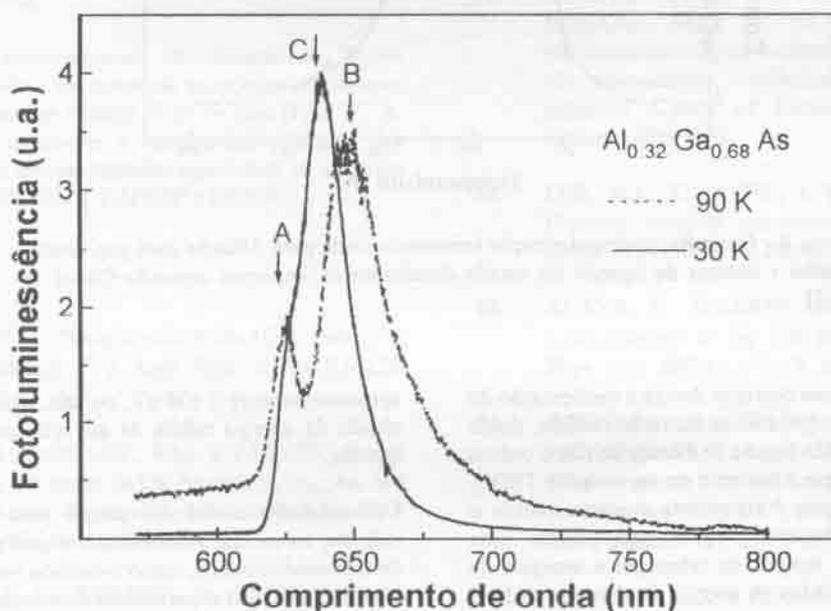


Figura 3- Linha cheia - fotoluminescência à temperatura de  $\approx 30$  K para amostra com gap direto. Linha tracejada - fotoluminescência para mesma amostra à temperatura de  $\approx 90$  K.

amostra é excitada com a linha 488 nm do laser de  $Ar^+$ . A 90 K é claramente observada a presença de 2 picos, um a aproximadamente 625 nm (A) e outro a 645 nm (B). A 30 K, o pico maior (B) desloca-se para 632 nm (C), no entanto o pico menor (A) permanece praticamente na mesma posição, ou seja, não há mudança com a temperatura, porém sua presença é mascarada pela largura de banda do pico maior, que se desloca na direção do menor comprimento de onda. O pico mais intenso pode ser identificado como a transição banda de valência-banda de condução, cujo valor a 90 K é 1,91 eV e a 30 K é 1,95 eV. Usando as correções para temperatura para a banda G [10], a amostra teria aproximadamente 32% de alumínio, em total concordância

com os dados de fotocondutividade (figura 2). Nosso sistema ainda não permite a identificação das transições do doador livre para o estado ligado que ocorreria a energias ligeiramente maiores que a transição banda-banda [13,14]. O pico a 625 nm (A) parece ser independente da temperatura e pode ser associado com uma transição de exciton ligado ao doador [13], ocorrendo a uma energia ligeiramente maior que a transição banda-banda. Estão sendo investigados picos nas regiões em torno de 800 nm e 1500 nm que poderiam corresponder a transições do centro DX conforme reportado na literatura [13].

#### 4. CORRENTE DE DESPOLARIZAÇÃO TERMOESTIMULADA (TSDC)

No experimento de TSDC, uma voltagem de 2.5 V é aplicada na amostra à temperatura ambiente. Então a temperatura é abaixada até He líquido no escuro. Quando atinge essa

temperatura mais baixa, a voltagem é retirada e a temperatura é aumentada com uma taxa de aquecimento fixa, 0.081 K/segundo, sempre no escuro. A corrente de despolarização é medida com um eletrômetro e registrada. O espectro de TSDC medido para a amostra de gap direto é mostrado na figura 4. O pico experimental ocorre a 39 K. Uma forte

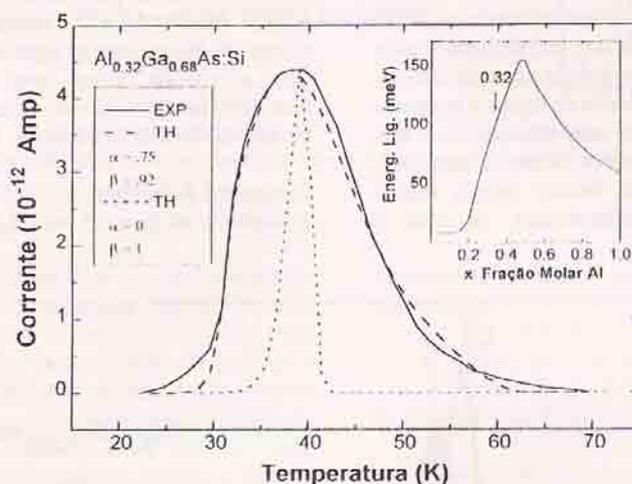


Figura 4 - Corrente de despolarização termoestimulada para AlGaAs com gap direto. Detalhe - energia de ligação do estado dominante da impureza segundo Chand et al. [17]

evidência de que esta é uma corrente devida à reorientação de dipolos é a ordem de magnitude da corrente medida, desde que a corrente fotoinduzida (figura 2) é cerca de cinco ordens de magnitude mais alta que a corrente do espectro de TSDC. A curva tracejada na figura 4 representa o ajuste usando o método de Havriliak-Negami [15] o qual propõe uma distribuição contínua de tempos de relaxação e energias de ativação para ajustar os dados. A energia de ativação média é cerca de 0.108 eV e a constante do tempo de relaxação  $\tau_0$  é  $9 \times 10^{-13}$  segundos, com um pico em 37 K. É importante ressaltar que não foi possível ajustar os dados experimentais com um modelo usando o comportamento de Debye [16] com um único tempo de relaxação. A curva pontilhada da figura 4 representa uma tentativa de ajustar os dados usando esse modelo com parâmetros similares aos obtidos com a distribuição, fixando a mesma energia de ativação (0.108 eV) e pico em 39 K, porém com constante do tempo de relaxação de  $2.3 \times 10^{-13}$  segundos. Os resultados são pobres se comparados com aqueles obtidos pelo método de Havriliak-Negami. A figura 4 é uma forte evidência de que a captura de impurezas neutras não seriam responsáveis por uma corrente iônica dipolar. O detalhe na figura 4 mostra uma curva da energia de ligação do estado dominante da impureza em  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  segundo Chand et al [17]. Olhando para a composição  $x = 0.32$  vemos o aspecto mais surpreendente de nossos resultados, desde que a energia de ligação do centro DX (estado dominante nessa composição de alumínio) é

aproximadamente 0.108 eV, ou seja, muito próximo ao valor obtido da energia média de ativação para reorientação dos dipolos.

Um resultado similar foi obtido para  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  de gap indireto, na mesma amostra com a qual se obteve o espectro de fotocondutividade, como mostrado no detalhe da figura 2. Nesse caso o pico experimental da corrente de despolarização termoestimulada ocorre aproximadamente a 45 K. Testes preliminares de ajustes com o método de distribuição de Havriliak-Negami fornecem uma energia de ativação média de 0.120 eV. Considerando-se que a composição nominal dessa amostra, obtida por calibração no crescimento, é  $x \approx 0.5$ , a energia de ativação obtida para relaxação dipolar está também em boa concordância com a energia de ativação do estado dominante do átomo doador, como mostrado no detalhe da figura 4.

#### CONCLUSÃO

Espectros de fotocondutividade são obtidos para amostras de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , especialmente crescidas e processadas para esta finalidade, devido a evitarem a formação de um gás bidimensional de elétrons na interface GaAs/AlGaAs. Para a amostra com gap direto é evidenciada a existência de fotocondutividade persistente, sendo que o gap de energia é

confirmado por medidas de fotoluminescência. É obtido também um pico adicional no espectro de fotoluminescência, que parece ser independente da temperatura. A julgar pela literatura [13,14] esse pico poderia ser identificado como uma linha de exciton ligado ao doador, o que precisa de maior investigação. Medidas de corrente de despolarização termoestimulada mostram claramente a existência de dipolos. Interpretamos esse resultado como devido à presença de centros dipolares DX<sup>-</sup> - d<sup>+</sup> como previsto por O'Reilly [6]. Isso encontra suporte na igualdade entre energia de ativação para relaxação dipolar e energia de ligação do estado dominante do átomo doador [18]. Experimentos que combinam luz monocromática e TSDC estão sendo planejados e deverão ser conclusivos sobre a veracidade dessas hipóteses.

#### AGRADECIMENTOS

As amostras e processamento fotolitográficos foram efetuados no laboratório de materiais avançados da Oregon State University, Estados Unidos. Um de nós (Luis V. A. Scalvi) gostaria de agradecer a hospitalidade durante sua estadia na O.S.U. Os autores também agradecem os suportes financeiros da CAPES, CNPq, FAPESP e FINEP.

#### REFERÊNCIAS

1. MOONEY, P.M.; "Deep donor levels (DX centers) in III-V semiconductors"; J. Appl. Phys., **67**(3): R1-R26, 1990.
2. THEIS, T.N., MOONEY, P.M. e PARKER, B.D.; "Bistability of the center in GaAs and Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As, and experimental tests for negative U of the DX level"; J. Electr. Materials, **20**(1), 35-48, 1991.
3. MIZUTA, M., TACHIKAWA, M., KUKIMOTO, H. e MINOMURA, S.; "Direct Evidence for the DX center Being a Substitutional Donor in AlGaAs Alloys System"; Jpn. J. Appl. Phys., **24**(2), L143-6, 1985.
4. CHADLI, D.J. e CHANG, K.J.; "Theory of the Atomic and Electronic Structure of DX Centers in GaAs and Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub> Alloys"; Phys. Rev. Lett., **61**(7), 873-6, 1988.
5. ANDERSON, P.W.; "Model for the Electronic Structure of Amorphous Semiconductors"; Phys. Rev. Lett., **34**(15), 953-5, 1975.
6. O'REILLY, E.P.; "Pressure dependence of DX center mobility in highly doped GaAs"; Appl. Phys. Lett., **55**(14), 1406-11, 1989.
7. DMOCHOWSKI, J.E., DOBACZEWSKI, L., LANGER, J.M. e JANTSCH, W.; "Electron trapping

by metastable effective-mass states of DX donors in indirect-band-gap Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As:Te"; Phys. Rev. B, **40**(14), 9671-82, 1989.

8. DOBACZEWSKI, L. e KACZOR, P.; "Photoionization of the DX (Te) centers in Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As: Evidence for a negative-U character of the defect"; Phys. Rev. B, **44**(16), 8621-32, 1991.
9. SCALVI, L.V.A.; "Au/Ge/Ni contact and DX centers in Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As"; Revista de Física Aplicada e Instrumentação (SBF), **6**(3), 177-88, 1991.
10. ADACHI, S.; "GaAs, AlAs and Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As: Material parameters for use in research and device applications"; J. Appl. Phys., **58**(3), R1-29, 1985.
11. SCALVI, L.V.A., OLIVEIRA, L., MINAMI, E., DEGANI, M.H. e SIU LI, M.; "On the photoconductivity of n-doped AlGaAs around liquid He temperature"; trabalho apresentado no 6th Brazilian School of Semiconductor Physics, São Carlos, julho 1993.
12. LEE, H.J., JURAVEL, L.Y. e WOOLEY, J.C.; "Electron transport and band structure of Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As alloys"; Phys. Rev. B, **21**(2), 659-69, 1980.
13. ALAYA, S., MAAREF, H., BOURGOIN, J.C.; "Luminescence of the DX center in AlGaAs"; Appl. Phys. Lett., **55**(14), 1406-8, 1989.
14. OELGART, G., GRUMMT, G., LIPPOLD, G., PICKENHAIN, R., SHWABE, R. e LEHMANN, L.; "Hall effect, photoluminescence and DLTS investigation of the DX centre in AlGaAs"; Semicond. Sci. Technol. **5**(8), 894-9, 1990.
15. HAVRILIAK, S. e NEGAMI, S.; "A Complex Plane Representation of dielectric and Mechanical Relaxation Processes in Some Polymers"; **8**(4), 161-224, 1967.
16. OLIVEIRA, L., MAGNA, P., GALLO, H.J.H., DOMENICUCCI, E.C. e SIU LI, M.; "Coupled Pairs of Cu<sup>+</sup>-OCN<sup>-</sup> in KCl Studied by Optical Absorption and Thermally Stimulated Depolarization Current"; phys. stat. sol. (b), **171**(1), 141-51, 1992.
17. CHAND, N., HENDERSEN, T., KLEM, J., MASSELINK, W.T., FISCHER, R., CHANG, Y.C. e MORKOÇ; "Comprehensive analysis of Si-doped Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As (x=0 to 1): Theory and experiments"; Phys. Rev. B, **30**(8), 4481-92, 1992.
18. SCALVI, L.V.A., OLIVEIRA, L., MINAMI, E. e SIU LI, M.; "Dipole relaxation current in n-type Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As"; Appl. Phys. Lett., (aceito para publicação).