

WPLYW WĘGLA NA WŁASNOŚCI PÓLIZOLACYJNYCH MONOKRYSTAŁÓW ARSENKU GALU

Stanisława Strzelecka, Andrzej Hruban, Maria Gładysz, Wacław Orłowski, Elżbieta Wegner, Mirosław Piersa, Barbara Surma, Andrzej Gładki, Aleksandra Mirowska

W pracy badano niedomieszkowane i domieszkowane węglem kryształy GaAs otrzymywane w ITME nisko- i wysokociśnieniową metodą Czochralskiego spod topnika (LP i HP LEC). Węgiel wprowadzano w procesie syntezy lub w procesie monokryształizacji. Koncentracja węgla w badanych kryształach zmieniała się od 0,48 do $20,9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. W pracy przedyskutowano proces kompensacji w badanych kryształach z uwzględnieniem w nim roli węgla jako głównej domieszki akceptorowej. Wprowadzenie w sposób kontrolowany węgla w procesie wzrostu GaAs pozwoliło na otrzymanie półizolacyjnych kryształów GaAs o oporności $\rho > 10^7 \Omega \text{ cm}$ i ruchliwości $\mu > 5000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ w 300 K.

1. WSTĘP

Wysoka oporność niedomieszkowanych półizolacyjnych monokryształów GaAs otrzymywanych metodą Czochralskiego - LEC (Liquid Encapsulated Czochralski) zależy nie tylko od obecności głębokich donorów EL2 [1,2] lecz także od różnicy koncentracji płytkich akceptorów i płytkich donorów (płytszych niż EL2). Węgiel jest podstawowym akceptorem w materiale otrzymywanym metodą LEC [3,4] i odgrywa ważną rolę w mechanizmie kompensacji. Głównymi źródłami węgla wprowadzanego w procesie monokryształizacji są materiały wsadowe i elementy grafitowe (grzejniki, ekrany). Zawartość węgla w galu jest poniżej granicy detekcji, natomiast w arsenie jest rzędu 0,02 - 0,04 ppm wag. Podstawową trudnością w technologii wytwarzania półizolacyjnych monokryształów GaAs jest uzyskiwanie materiału o powtarzalnych własnościach półizolacyjnych ($\rho \geq 10^7 \Omega \text{ cm}$), wysokiej ruchliwości ($\mu \geq 4000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) oraz jednorodności tych własności wzdłuż ich średnicy i długości. Zagadnienie to związane jest z mechanizmem kompensacji, w którym udział biorą głębokie centra defektowe EL2, płytkie domieszki donorowe (Si, S), płytkie donory defektowe, płytsze niż EL2 ($V_{\text{As}} \text{As}_{\text{Ga}} - 0,15 \text{ eV}$; $V_{\text{As}} \text{V}_{\text{Ga}} - 0,4 \text{ eV}$), akceptory

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

defektowe (Ga_{As} , V_{Ga} Ga_{As} - 0,077 eV) oraz płytkie akceptory domieszkowe. W ogólnym bilansie czynników biorących udział w procesie kompensacji węgiel jest domieszką, której atomowa koncentracja może w głównej mierze decydować o otrzymaniu jednorodnego materiału półizolacyjnego. Dlatego, badania wpływu tego pierwiastka na własności półizolacyjnych monokryształów GaAs stały się przedmiotem niniejszej pracy.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1 RODZAJ MATERIAŁU UŻYTEGO DO BADAŃ

Do badań wybrano monokryształy GaAs o kontrolowanej koncentracji węgla. Procesy monokrystalizacji prowadzono w urządzeniach niskociśnieniowych LPLEC (Low Pressure LEC) i wysokociśnieniowych HPLEC (High Pressure LEC). Kryształy były otrzymywane z materiałów wsadowych o czystości 7N Ga i 6N5 As z tygli SiO_2 i pBN. Do monokrystalizacji używano topnika o zawartości wody 200 ÷ 1000 ppm. Domieszkowanie węglem prowadzono trzema metodami:

- węgiel wprowadzany w procesie syntezy,
 - węgiel wprowadzany podczas monokrystalizacji - na początku procesu,
 - węgiel wprowadzany na początku i w czasie procesu monokrystalizacji.
- Wytworzono kryształy o orientacji [100] i [111].

2.2 RODZAJ PRZEPROWADZANYCH BADAŃ

Wszystkie kryształy charakteryzowano przez następujące metody:

- pomiar parametów hallowskich celem określenia oporności właściwej, koncentracji i ruchliwości nośników prądu,
- pomiar niejednorodności oporności powierzchniowej na przekroju poprzecznym kryształu i wzdłuż średnicy płytki,
- pomiar absorpcyjny na lokalnych modach drgających LVM (Local Vibration Mode) celem określenia koncentracji węgla oraz jego rozkładu na przekroju poprzecznym,
- pomiar absorpcyjny w bliskiej podczerwieni pozwalające na określenie rozkładu koncentracji centrów EL2,
- określenie koncentracji zanieczyszczeń metodą analizy aktywacyjnej,
- badania fotoluminescencji.

W celu ujednorodnienia własności elektrycznych, wszystkie kryształy poddane były standardowej obróbce termicznej w zamkniętych ampułach kwarcowych w nadmiarze par arsenu. Dla większości monokryształów wykonano test termostabilności zgodnie z normą ASTM F1212-89.

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

3.1 WPŁYW WĘGLA NA WŁASNOŚCI PÓŁIZOLACYJNYCH MONOKRYSTAŁÓW GaAs

Kryształy niedomieszkowane w sposób celowy otrzymywane w urządzeniach nisko i wysokociśnieniowych charakteryzowały się dużymi rozrzutami parametrów elektrycznych na długości kryształów i między poszczególnymi kryształami. Przykładowe wyniki pomiarów parametrów elektrycznych, koncentracji węgla i centrów EL2 przedstawione są w tabeli 1.

Tabela 1. Parametry elektryczne niedomieszkowanych monokryształów GaAs.

Table 1. The electrical parameters of undoped GaAs crystals.

Kryształ #	ρ [Ωcm]	μ [cm^2/Vs]	n [cm^{-3}]	Koncentracja węgla $\cdot 10^{15}$ [cm ⁻³]	Koncentracja centrów EL2 $\cdot 10^{16}$ [cm ⁻³]
1801 I ^b	$1.80 \cdot 10^1$	3570	$9.8 \cdot 10^{13}$	1.98	1.10
1802 II ^a	$6.70 \cdot 10^0$	1234	$7.6 \cdot 10^{14}$	0.93	1.05
1804 II ^a	$7.02 \cdot 10^{-1}$	2182	$4.1 \cdot 10^{15}$	0.89	0.95
1805 II ^b	$5.35 \cdot 10^0$	4170	$2.8 \cdot 10^8$	1.30	1.30
1808 I ^b	$8.70 \cdot 10^8$	5300	$1.4 \cdot 10^7$	5.90	1.10
1813 I ^b	$3.00 \cdot 10^8$	4970	$9.4 \cdot 10^6$	0.40	1.40

Jak wynika z tabeli 1 koncentracja węgla w monokryształach niedomieszkowanych w sposób celowy, jest na poziomie koncentracji od 0.4×10^{15} do 5.9×10^{15} cm⁻³. Zmienia się ona w sposób niekontrolowany dla różnych procesów krystalizacji, przy czym koncentracja centrów EL2 zmienia się w zakresie od 0.95×10^{16} do 1.40×10^{16} cm⁻³. Jest to wartość typowa dla monokryształów półizolacyjnych. Wynikiem tego otrzymywany jest materiał o zakresie oporności od 10^{-1} do 10^8 Ωcm w zależności od procesu technologicznego. Dotyczy to zarówno techniki nisko jak i wysokociśnieniowej. W monokryształach wysokooporowych z niską koncentracją węgla (np. kryształ 1813 tabela 1) prawdopodobnie, w procesie kompensacji biorą udział dodatkowo akceptory defektowe. Wg danych literaturowych [5] głównym akceptorem defektowym biorącym udział w kompensacji półizolacyjnych monokryształów GaAs jest akceptor o energii 0,077 eV związany z defektem $\text{Ga}_{\text{As}}\text{V}_{\text{Ga}}$ lub Ga_{As} .

Przykładowe parametry monokryształów domieszkowanych węglem w sposób celowy przedstawione są w tabeli 2.

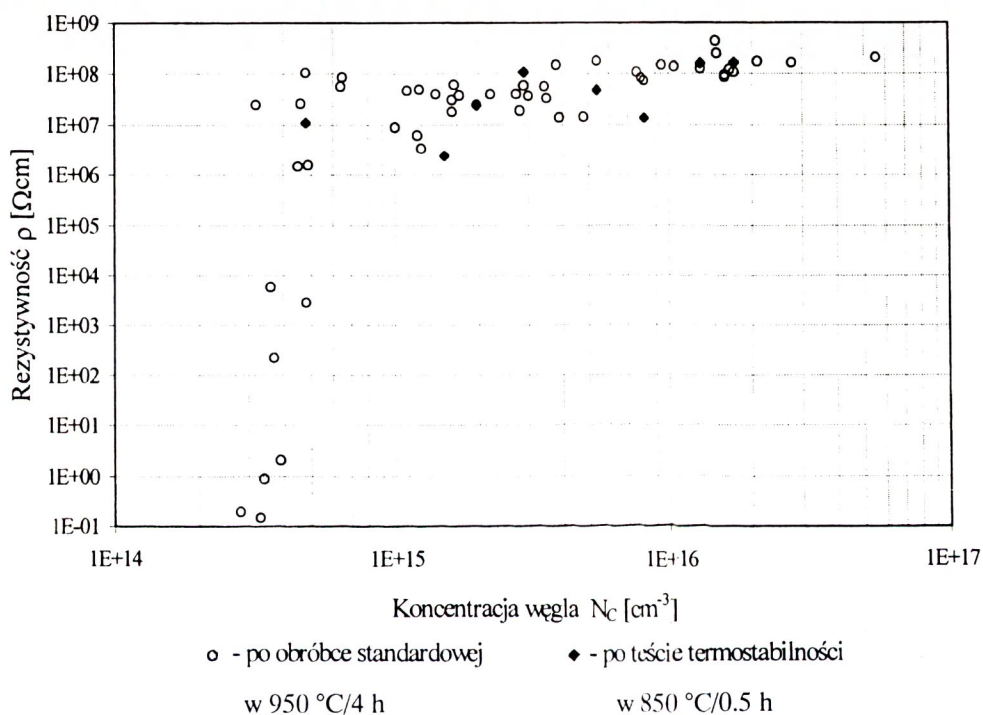
Tabela 2. Parametry elektryczne monokryształów GaAs domieszkowanych węglem.
Table 2. The electrical parameters of carbon doped GaAs crystals.

Lp.	Nr kryształu	Orientacja	Koncentracja C $N_c \cdot 10^{15} [\text{cm}^{-3}]$	Oporność $\rho [\Omega\text{cm}]$	Ruchliwość $\mu [\text{cm}^2/\text{Vs}]$	Koncentracja n $[\text{cm}^{-3}]$	
1	1803	I	[100]	2.20	$3.99 \cdot 10^7$	4440	$3.53 \cdot 10^7$
		II		1.20	$6.27 \cdot 10^6$	3960	$2.52 \cdot 10^8$
2	1815	I	[100]	0.48	$1.07 \cdot 10^8$	5170	$1.13 \cdot 10^7$
		II		3.90	$1.40 \cdot 10^7$	5470	$8.16 \cdot 10^7$
3	1822	I	[100]	2.80	$1.91 \cdot 10^7$	5460	$5.99 \cdot 10^7$
		II		2.55	$1.26 \cdot 10^6$	3520	$1.41 \cdot 10^9$
4	1828	I	[100]	14.85	$4.44 \cdot 10^8$	3590	$3.92 \cdot 10^6$
		II		15.00	$2.56 \cdot 10^8$	3370	$7.25 \cdot 10^6$
5	1829	I	[100]	0.65	$8.63 \cdot 10^7$	6770	$1.07 \cdot 10^7$
		II		7.90	$8.32 \cdot 10^5$	6160	$1.22 \cdot 10^7$
6	1830	I	[100]	1.00	$8.93 \cdot 10^6$	4430	$1.58 \cdot 10^8$
		II		0.48	$2.92 \cdot 10^5$	5370	$3.98 \cdot 10^{11}$
7	1834	I	[100]	8.10	$7.41 \cdot 10^7$	5140	$2.46 \cdot 10^7$
		II		16.00	$9.50 \cdot 10^7$	3430	$1.28 \cdot 10^7$
8	1852	I	[100]	1.96	$2.52 \cdot 10^7$	6170	$4.02 \cdot 10^7$
		II		16.60	$1.20 \cdot 10^8$	3830	$1.36 \cdot 10^7$
9	1865	I	[100]	1.40	$4.06 \cdot 10^7$	5150	$2.99 \cdot 10^7$
		II		3.50	$3.36 \cdot 10^7$	5360	$3.47 \cdot 10^7$
10	1874	I	[100]	5.40	$1.82 \cdot 10^8$	4280	$8.03 \cdot 10^6$
		II		13.00	$1.28 \cdot 10^8$	4320	$1.13 \cdot 10^7$
11	1875	I	[100]	20.90	$1.75 \cdot 10^8$	3720	$9.13 \cdot 10^6$
		II		16.00	$8.67 \cdot 10^7$	3530	$1.95 \cdot 10^7$
12	1925	I	[100]	0.64	$5.59 \cdot 10^7$	4950	$2.26 \cdot 10^7$
		II		1.63	$6.16 \cdot 10^7$	4860	$2.09 \cdot 10^7$
13	1926	I	[111]	1.70	$3.84 \cdot 10^7$	5600	$2.90 \cdot 10^7$
		II		2.73	$3.98 \cdot 10^7$	5920	$2.65 \cdot 10^7$
14	1927	I	[100]	1.10	$4.74 \cdot 10^7$	4440	$2.97 \cdot 10^7$
		II		3.10	$3.82 \cdot 10^7$	3460	$4.73 \cdot 10^7$
15	1930	I	[111]	1.22	$4.93 \cdot 10^7$	5110	$2.48 \cdot 10^7$
		II		3.44	$5.69 \cdot 10^7$	6020	$1.82 \cdot 10^7$
16	1931	I	[100]	2.90	$5.99 \cdot 10^7$	6500	$1.61 \cdot 10^7$
		II		17.20	$1.10 \cdot 10^8$	3700	$1.53 \cdot 10^7$

Dla monokryształów z tej grupy koncentracja węgla zmienia się w zakresie od $0,48 \times 10^{15}$ do $20,9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Wszystkie kryształy posiadają wysokie ruchliwości nośników prądu. Dla większości monokryształów koncentracja węgla jest niższa od strony zarodki. Różnica ta wydaje się być większa w monokryształach wzrastających w orientacji [100].

Pomiary rozkładu koncentracji węgla wzdłuż średnicy wykazały, że dla większości tych monokryształów koncentracja węgla w środku płytki jest wyższa niż w obszarze brzegowym. Większe różnice występują dla monokryształów o orientacji [111]. Zmiany koncentracji N_c obserwowane wzdłuż długości kryształów nie mogą być wytłumaczone współczynnikiem segregacji węgla, który dla GaAs ma wartość $k = 2.2$. Jak do tej pory problem ten nie został wyjaśniony [6]. Prawdopodobnie związane jest to z kilkoma nakładającymi się zjawiskami.

Zmiany oporności właściwej w funkcji koncentracji węgla przedstawione są na Rys.1.



Rys.1. Zależność oporności od koncentracji węgla dla materiału przed i po teście termostabilności.

Fig. 1. The resistivity of GaAs crystals as a function of carbon concentration.

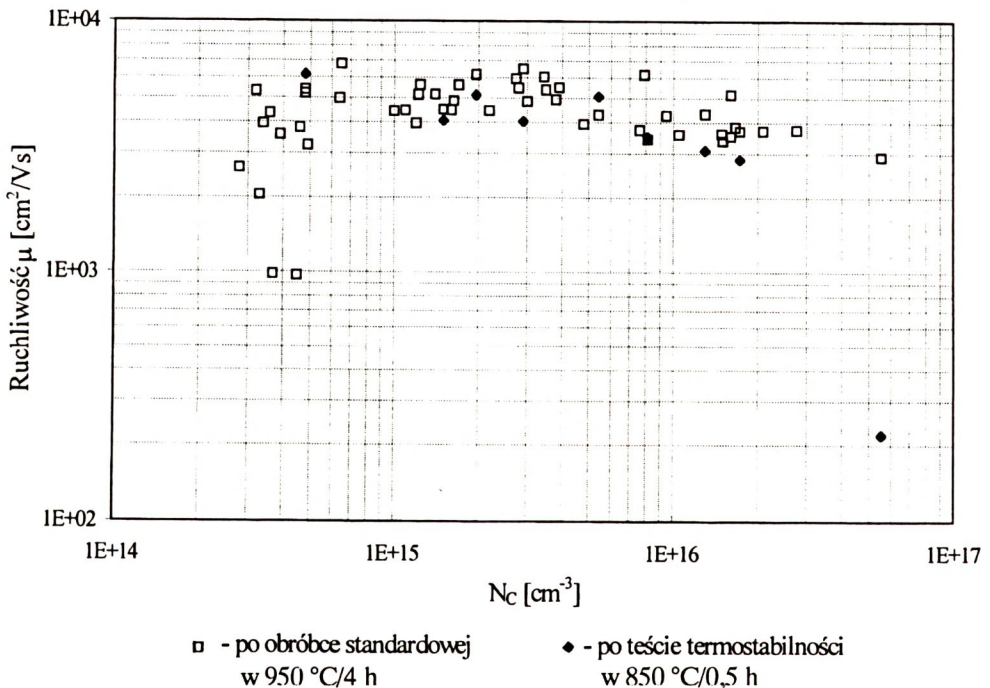
○ - after annealing at 950 °C/4 h, ◆ - after thermal stability test, 850 °C/0.5 h.

Jak widać, przy koncentracji węgla $N_c < 0,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ większość monokryształów po standardowej obróbce termicznej posiada oporność $\rho \leq 10^4 \text{ } \Omega\text{cm}$. Tylko niewiele z nich osiąga oporność właściwą materiału półizolacyjnego ($\rho \geq 10^7 \text{ } \Omega\text{cm}$).

Przy tej koncentracji domieszki akceptorowej, jej koncentracja jest porównywalna z koncentracją płytkich domieszek donorowych. W tym przypadku o własnościach materiału decydują płytkie centra defektowe, które w monokryształach półizolacyjnych występują w koncentracji $10^{15} \div 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Tak wysoka koncentracja centrów defektowych powoduje konieczność prowadzenia odpowiedniej anihilującej je obróbki termicznej. Powyższą wartość koncentracji N_C przyjęliśmy jako "progową" dla otrzymywania w sposób powtarzalny materiału wysokooporowego. Monokryształy o koncentracji węgla $N_C = (0,6 \div 32,0) \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ charakteryzowały się rozrzutami oporności w zakresie $\rho = (10^6 \div 10^8) \Omega\text{cm}$, natomiast dla $N_C > 2.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ wszystkie otrzymywane monokryształy posiadały oporność $\rho \geq 10^7 \Omega\text{cm}$. Rys.1 przedstawia dane statystyczne z serii kilkudziesięciu kryształów. Parametry niektórych z nich zamieszczono w tabeli 2.

Poza opornością właściwą parametrem decydującym o przydatności materiału półizolacyjnego jest ruchliwość nośników prądu. Zależność ruchliwości od koncentracji węgla dla badanych kryształów przedstawiona jest na Rys.2.

Przy koncentracji węgla $N_C < 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ruchliwość nośników prądu zmienia się w zakresie $(1 \div 6) \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Przy koncentracji węgla $N_C \sim (6 \times 10^{14} \div 1 \times 10^{16}) \text{ cm}^{-3}$



Rys.2. Zależność ruchliwości od koncentracji węgla dla materiału przed i po teście termostabilności.

Fig. 2. The change of mobility versus carbon concentration.

□ - after annealing at 950 °C/4 h, ◆ - after thermal stability test, 850 °C/0.5 h.

monokryształy posiadają ruchliwość w zakresie $(3500 \div 6200) \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Przy wyższych koncentracjach węgla $N_c > 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ większość monokryształów posiada nieznacznie niższą ruchliwość, lecz wykazują one termiczną niestabilność tego parametru.

Z powyższego wynika, że materiał półizolacyjny o dobrych stabilnych parametrach elektrycznych ($\rho > 10^7 \Omega\text{cm}$; $\mu \geq 4 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) otrzymywany jest przy koncentracji $N_c = (2 \times 10^{15} \div 1 \times 10^{16}) \text{ cm}^{-3}$.

3.2. OCENA CZYSTOŚCI MATERIAŁU UŻYTEGO DO BADAŃ

Celem sprawdzenia, czy węgiel jest podstawowym akceptorem w badanym przez nas materiale, dla niektórych monokryształów wykonano badania zawartości zanieczyszczeń metodą analizy aktywacyjnej. Wyniki pomiarów przedstawione są w tabeli 3.

Tabela 3. Pomiary koncentracji zanieczyszczeń w monokryształach SI GaAs wykonane metodą analizy aktywacyjnej.

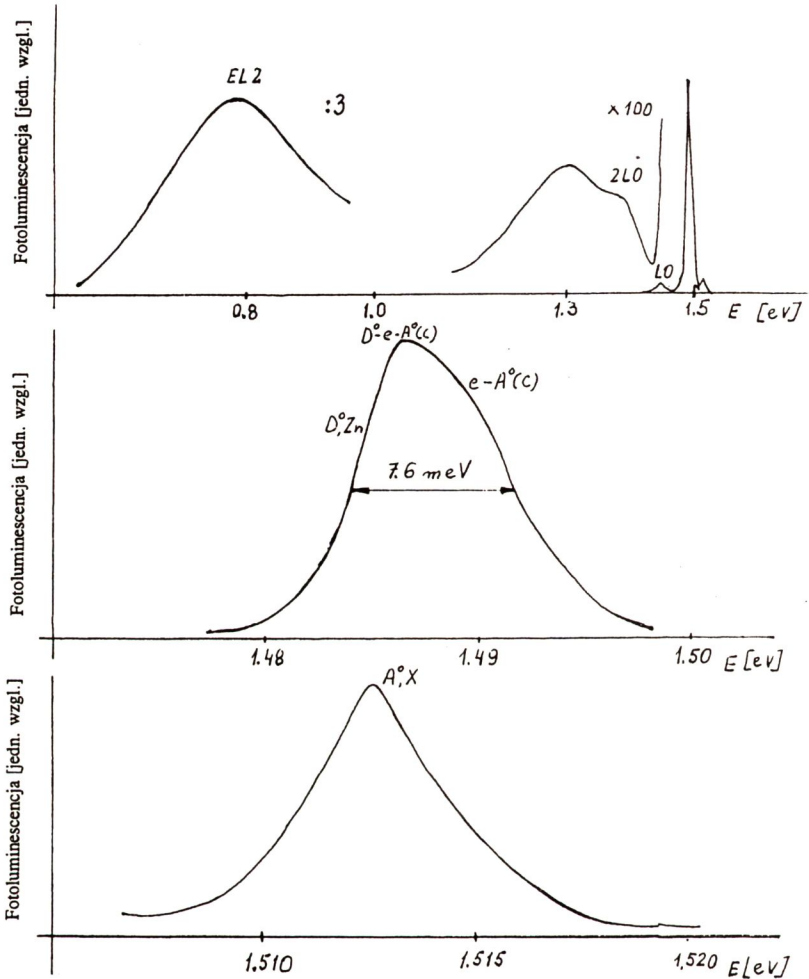
Table 3. Concentration of residual impurities in SI GaAs crystals from neutron activation analysis.

Nr próbki	Se · 10 ¹⁵ [cm ⁻³]	Cr · 10 ¹⁶ [cm ⁻³]	Ag · 10 ¹⁴ [cm ⁻³]	Fe · 10 ¹⁶ [cm ⁻³]	Zn · 10 ¹⁵ [cm ⁻³]	Co · 10 ¹⁵ [cm ⁻³]	Sb · 10 ¹⁵ [cm ⁻³]
1801 II	1.900	0.026	0.780	-	0.910	< 0.04	1.00
1830 I	0.364	0.184	0.126	2.04	0.130	0.521	5.84
1830 II	0.462	0.182	0.048	2.25	0.107	0.723	8.10
1834 II	2.470	0.035	0.023	1.90	0.092	0.356	4.00
1852 II	0.122	0.051	0.134	1.82	0.159	0.322	17.20
1874 I	0.605	0.093	0.119	2.51	0.392	0.572	3.36

Jak widać, w tabeli 3 w monokryształach wyprodukowanych w ITME występuje cynk, który jest płytką domieszką akceptorową. Jednakże jego koncentracja jest co najmniej o rząd wielkości niższa niż koncentracja węgla. Wyniki analizy GDMS przeprowadzone w firmie Hewlett - Packard potwierdzają taki poziom koncentracji Zn. Wyższa zawartość selenu w niektórych kryształach wynika z właściwości zastosowanej metody. Podczas naświetlania arsenku galu strumieniem neutronów termicznych, atomy arsenu przechodzą w selen [$^{57}\text{As}(\text{n}\gamma) \rightarrow ^{76}\text{Se}$]. Metodą neutronowej analizy aktywacyjnej, z zastosowaniem detektorów promieniowania γ , nie wykrywane są domieszki donorowe takie jak krzem i siarka, których sumaryczna koncentracja jest na poziomie $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Krzem nie jest wykrywany ze względu na mały przekrój czynny na wychwytywanie neutronów termicznych, krótki czas życia izotopu (2,64 h) oraz niską zawartość izotopu podlegającego transmutacji ($\sim 3\%$). Siarka natomiast nie wytwarza promieniowania γ . Koncentracje innych obserwowanych

domieszek są niskie i świadczą o stosunkowo dużej czystości materiału.

Pewną ocenę czystości i jakości materiału dają pomiary fotoluminescencji. Dla niektórych monokryształów przeprowadzono takie badania. Pomiary wykonywane były w temperaturze ciekłego helu. Widmo typowe dla monokryształów produkowanych w ITME przedstawione jest na Rys.3.



Rys. 3. Widmo fotoluminescencji niedomieszkowanych monokryształów SI GaAs.

Fig. 3. Photoluminescence spectra of undoped SI GaAs crystals.

Wg danych literaturowych [8] w widmach niskotemperaturowej fotoluminescencji (4 K) niedomieszkowanych monokryształów SI GaAs obserwuje się piki, które odpowiadają następującym przejściom:

- 0.6500 eV przypisywany O_{As} lub kompleksom związanym z tlenem, ostatnio przypisywany centrom defektowym EL2,

- 0.6800 eV promieniste przejście między centrami EL2 i pasmem walencyjnym,
- 0.8000 eV przypisywany defektom typu As_{Ga} , V_{Ga} i ich kompleksom oraz stanom EL2⁺,
- 1.3000 eV szerokie pasmo związane z uszkodzeniami powierzchniowymi po cięciu, szlifowaniu i polerowaniu,
- 1.4410 eV pasmo to ma jedno i dwu fononową replikę o 36 meV i 72 meV od linii zero fononowej (ZPL), pasmo jest interpretowane jako przejście nierozszczepione pary neutralny donator - neutralny akceptor oraz swobodny elektron - neutralny akceptor z udziałem głębokiego akceptora,
- 1.4888 eV neutralny donator - $Zn_{As}(D^0, Zn)$,
- 1.4895 eV neutralny donator - $C_{As}(D^0 - e - A^0(C))$,
- 1.4935 eV przejście: pasmo przewodnictwa - $C_{As}(e-A^0(C))$,
- 1.510 ÷ 1.515 eV związany ekscyton - neutralny akceptor.

Rezultaty badań fotoluminescencji dla badanych kryształów przedstawione są na Rys.3. Stosowana aparatura nie pozwoliła na określenie ich położenia z dokładnością jaką podaje literatura. Na Rys.3 zaznaczono jakie energie przypisywane są obserwowanym przez nas przejściom. Niektórych pików podawanych w literaturze nie obserwowano w badanych kryształach. Z Rys.3 wynika, że głównym akceptorem w SI GaAs jest węgiel. Dla niektórych próbek obserwowany jest pik fotoluminescencyjny związany z cynkiem. Obecność tego pierwiastka związana jest z czystością materiałów wsadowych. Jednakże koncentracja cynku jest niższa niż koncentracja węgla. O dużej czystości materiału świadczy szerokość połówkowa pików związanego z przejściami $e - A^0(C)$ i $D^0 - A^0(C)$, która zawiera się w granicach (6 ÷ 8) meV. Zależność między ruchliwością nośników μ i szerokością połówkową pików $D^0 - A^0$ została opisana w [9].

Badania metodą analizy aktywacyjnej i fotoluminescencji nie pozwoliły na określenie koncentracji płytkich donatorów domieszkowych. Ze względu na brak odpowiedniej metody spróbowano oszacować koncentrację $N_A - N_D$ z wartości koncentracji różnych stanów ładunkowych centrów EL2.

Całkowita koncentracja centrów EL2 równa jest sumie koncentracji dwóch stanów ładunkowych $[EL2^0]$ i $[EL2^+]$, przy czym $EL2^+ = N_D - N_A$. Do określenia wartości koncentracji $EL2^0$ i $EL2^+$ skorzystano ze wzoru na zależność całkowitego współczynnika absorpcji:

$$\alpha(\lambda) = \sigma_n^0(\lambda)[EL2^0] + \sigma_p^0[EL2^+] \quad (1)$$

gdzie:

- $[EL2^0]$ - koncentracja centrów EL2 w stanie neutralnym,
- $[EL2^+]$ - koncentracja centrów EL2 w stanie zjonizowanym,
- σ_n^0 - przekrój czynny na wychwytywanie elektronów,
- σ_p^0 - przekrój czynny na wychwytywanie dziur,

Współczynnik absorpcji α wyliczono z równania transmisji:

$$T = (1 - R)^2 e^{(-\alpha d)} (1 - R^2 e^{(-2\alpha d)})^{-1} \quad (2)$$

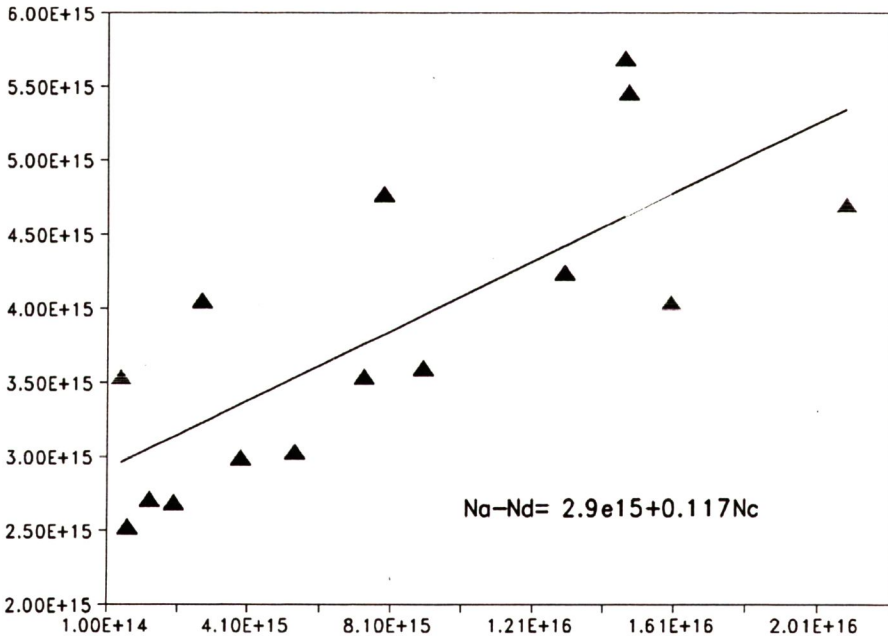
gdzie:

- T - transmisja,
- R - współczynnik odbicia,
- d - grubość próbki.

Pomiary wykonano dla długości fal $\lambda=1,04 \mu\text{m}$, $1,19 \mu\text{m}$, $1,30 \mu\text{m}$ i $1,80 \mu\text{m}$. Wartości przekrojów czynnych przyjęto z [7]. Przy krótszych długościach fal maksymalna absorpcja związana jest z koncentracją centrów EL2⁰ w stanie neutralnym, dla większych długości fal maksymalna absorpcja związana jest z koncentracją centrów EL2⁺. Na Rys.4. przedstawiona jest zależność $N_A - N_D = f(N_C)$, którą można opisać równaniem:

$$N_A - N_D = 2,8 \times 10^{15} + 0,117 N_C \quad (3)$$

Z zależności (3) można oszacować, że koncentracja domieszki donorowej dla typowych kryształów $N_D \leq 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Wartość ta jest typowa dla standardowych, półizolacyjnych monokryształów GaAs wytwarzanych przez wiele firm światowych na skalę produkcyjną. Materiał o bardzo niskiej koncentracji domieszki donorowej wytwarzany jest na specjalne zamówienia.



Rys.4. Zmiany koncentracji ($N_A - N_D$) w funkcji koncentracji węgla.

Fig. 4. The change of ($N_A - N_D$) concentration versus carbon concentration.

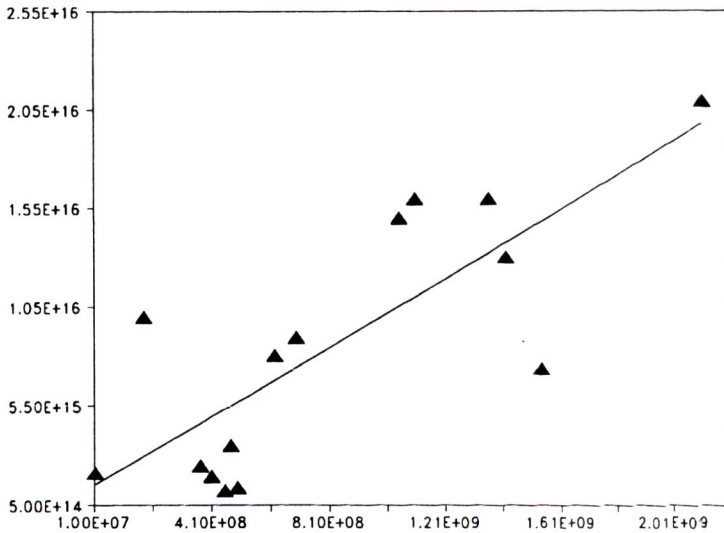
Znajomość koncentracji N_C , n i N_{EL2} pozwoliła na określenie związku pomiędzy koncentracją N_C a stosunkiem N_{EL2}/n . Rozpatrywano zależność:

$$N_A - N_D = A \frac{N_{EL2}}{n} \left(\frac{e_T}{\sigma v_T} \right) \quad (4)$$

gdzie:

- N_A - koncentracja akceptorów,
- N_D - koncentracja donorów,
- N_{EL2} - koncentracja centrów EL2,
- n - koncentracja nośników prądu,
- e_T - szybkość emisji termicznej,
- σ - przekrój czynny na wychwytywanie elektronów,
- v_T - prędkość termiczna.

Zależność ta graficznie przedstawiona jest na Rys.5. Jest ona liniowa, co świad-



Rys.5. Zależność koncentracji węgla od stosunku N_{EL2}/n .

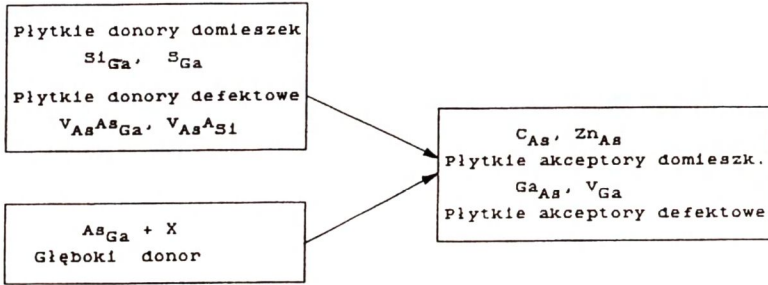
Fig. 5. Carbon concentration versus N_{EL2}/n .

czy, że w mechanizmie kompensacji SI GaAs decydującą rolę odgrywają węgiel i centra EL2. Rozrzuty obserwowane dla poszczególnych kryształów mogą być związane z faktem, że nie jest uwzględniony udział centrów defektowych, których wpływ w materiale półizolacyjnym jest bardzo duży.

3.3 OCENA STABILNOŚCI TERMICZNEJ

Stabilność termiczna SI GaAs kontrolowana jest przez obróbkę termiczną typową dla implantacji. Test termostabilności określony jest normą ASTM F1212-89. Obróbka termiczna prowadzona jest w temperaturze 850 °C/30 min w atmosferze H_2 .

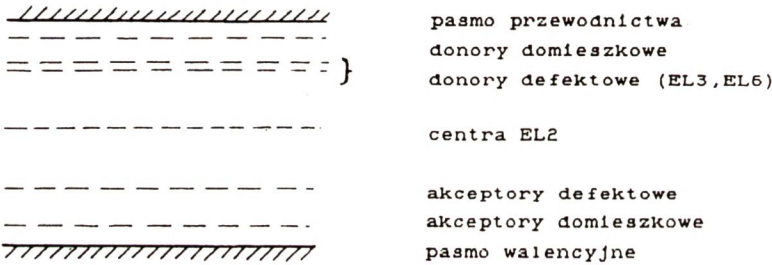
Celem uniknięcia rozkładu powierzchniowego badane płytki umieszczane są między dwiema, dobrze wypolerowanymi płytkami ochronnymi. Na Rys.1 i 2 przedstawione są zmiany oporności właściwej i ruchliwości nośników prądu w funkcji koncentracji węgla dla materiałów przed i po teście termostabilności. Materiał jest stabilny w obszarze koncentracji węgla $N_C < 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Przy wyższych koncentracjach N_C po teście termostabilności nie obserwuje się zmian oporności natomiast występuje bardzo wyraźny spadek ruchliwości. Obserwowane zmiany spowodowane są wysoką kompensacją materiału $N_A \approx N_D$, co powoduje, że nawet małe zmiany N_D powodują wyraźne zmiany ruchliwości.



Rys. 6. Model kompensacji monokryształów SI GaAs.

Fig. 6. The compensation model of SI GaAs crystals.

Proces domieszkowania węglem i zmiany obserwowane w wyniku obróbek termicznych sugerują następujący model kompensacji:



Rys.7. Schemat poziomów energetycznych mono-kryształów SI GaAs.

Fig. 7. The schematic position of energy levels in the band gap of SI GaAs crystals.

Przedstawiony model sugeruje schemat poziomów energetycznych w przerwie wzbro-
nionej SI GaAs.

Prosty model trójpoziomowy pozwala tylko na interpretację zmian własności elektrycznych. Z pomiarów temperaturowej zależności oporności i koncentracji nośników określone są poziomy EL2, EL3 i EL6 o energiach odpowiednio 0,75 eV, 0,33 eV i 0,42 eV. Postęp w technologii otrzymywania SI monokryształów GaAs i stosowanie coraz czystszych materiałów wsadowych powodują konieczność stosowania bardziej skomplikowanych metod oceny własności tego materiału.

4. PODSUMOWANIE

Przez odpowiednie domieszkowanie węglem możliwe jest otrzymywanie monokryształów SI GaAs w sposób powtarzalny.

- W półizolacyjnych monokryształach SI GaAs własności elektryczne kontrolowane są przez głęboki poziom donorowy EL2 oraz płytkie poziomy donorowe i akceptorowe. Przy stałej koncentracji płytkich resztkowych domieszek donorowych własności materiału mogą być sterowane poprzez zmianę koncentracji węgla.
- Otrzymywanie materiałów o coraz wyższej ruchliwości możliwe jest przez obniżenie zawartości płytkich domieszek donorowych, a co za tym idzie koncentracji węgla jako płytkiego akceptora kompensacyjnego.
- Materiał o dobrych parametrach ($\rho > 1 \times 10^7 \Omega \text{cm}$, $\mu \geq 4000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) otrzymywany jest przy koncentracji węgla w zakresie $2 \times 10^{15} < N_C < 10 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Przy koncentracji $N_C > 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ obserwuje się nieznaczny spadek ruchliwości nośników prądu.
- Test termostabilności wg normy ASTM F1212-89 wykazuje, że monokryształy o koncentracji węgla w zakresie $N_C < 10 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ mają stabilne własności. Zmiany oporności właściwej i ruchliwości nośników prądu dla tej grupy kryształów są w granicach błędu. Materiał o koncentracji węgla w zakresie $N_C > 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ wykazuje spadek ruchliwości nośników prądu po teście termostabilności. Dla tego zakresu koncentracji węgla, spadek oporności właściwej pozostaje w granicach błędu pomiaru. Przy koncentracji węgla $N_C \sim 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ obserwuje się duży spadek ruchliwości nośników prądu.
- Standardowa obróbka termiczna kryształów nie powoduje zmian koncentracji węgla.
- W badanych kryształach główną domieszką akceptorową jest węgiel. W niskotemperaturowej fotoluminescencji widoczny jest tylko pik odpowiadający akceptorowi węgla, ponadto koncentracja Zn określona metodą analizy aktywacyjnej jest o rząd wielkości niższa od koncentracji węgla.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Martin G.M., Farges J.P., Jacobs G., Hallais J.P.: Compensation mechanisms in GaAs. J.Appl.Phys. 5, 1980, 51, 2840
- [2] Holmes D.E., Chen R.T., Elliott K.R., Kirkpatrick C.G.: Stoichiometry controlled compensation in liquid encapsulated Czochralski GaAs. Appl.Phys.Lett. 1, 1982, 40, 46
- [3] Alt H.Ch.: Microscopic spatial fluctuations of the EL2 defect in SI GaAs. Appl.Phys.Lett. 20, 1988, 52, 1661
- [4] Gładysz M., Strzelecka St., Hruban A., Piersa M., Wegner E.: Wpływ węgla na własności półizolacyjnych GaAs, Sprawozdanie ITME, Etap I i II 1993

- [5] Look D.C.: Annealing and thermal cycling effects in semiinsulating GaAs. *Semi-Insulating III-V Materials*, Malmö 1988, 1
- [6] Ware R.M., Doering P.J., Freidenreich B., Koegl R.T., Colins T.: Improved uniformity of GaAs by carbon control. *Semicond.Sci.Technol.* 7, 1992, A224
- [7] Zach F.X., Winnecker A.: Optical mapping of the total EL2 concentration in semiinsulating GaAs wafers. *Jap.J.Appl.Phys.* 28, 1989, 6, 957
- [8] Properties of gallium arsenide, INSPEC, EMIS Datereviews Series # 2
- [9] Bykovsky V.A., Hitko V.I., Utienco V.I., Strzelecka St., Hruban A., Gładysz M., *Semi-insulating III-V Materials*, Warsaw, Poland, 1994, 225

INFLUENCE OF CARBON ON SEMI-INSULATING GaAs CRYSTALS

Summary

Undoped and C - doped GaAs crystals grown by the LP LEC and HP LEC (Low and High Pressure Liquid Encapsulated Czochralski) techniques have been investigated. Carbon was incorporated into the melt during synthesis or monocrySTALLIZATION in the range $0.48 - 20.9 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. The compensation model in obtained crystals and the role of carbon concentration in this process is discussed. Controlled carbon doping allows to obtain SI GaAs (Semi-insulating GaAs) crystals with high resistivity $\rho > 10^7 \text{ cm}$ and high mobility $\mu \geq 5000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ in 300 K.

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДА НА СВОЙСТВА ПОЛУИЗОЛИРУЮЩИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ GaAs

Краткое содержание

В работе исследовались чистые и легированные углеродом монокристаллы GaAs, полученные методом Чохральского при низком и высоком давлениях под флюсом (LP, LEC, HP LEC). Углерод вводился либо в процессе синтеза, либо в процессе кристаллизации. Концентрация углерода в исследованных монокристаллах изменялась от $0.48 \cdot 10^{15}$ до $20.9 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. В работе обсуждён процесс компенсации в исследованных кристаллах с учётом углерода в качестве основной акцепторной примеси. Введение контролируемым способом углерода в процессе роста GaAs позволило получить полуизолирующие монокристаллы с сопротивлением 10 см и подвижностью $5000 \text{ см}^2/2\text{с}$ при 300 K.