

## LITERATURA

- [1] Handbook wyd. Springer – Verlag
- [2] Yu T.J., Tanno T., Suto K., Nishizawa J.: Controlled vapor-pressure heat-treatment effect on deep levels in liquid – Encapsulated Czochralski - grown GaP crystals, *J. Electr. Mater.*, 31, 6, (2002)
- [3] Kühnel G., Siegel W., Ziegler E.: Electrical and photoelectrical properties of semi-insulating GaP, *Phys. Status. Sol. (a)*, 80, 159, (1983)
- [4] Skazochkin A.V., Krutogolov Yu K., Kunakin Yu I.: Nature of some electron traps in GaP, *Semicond. Sci. Technol.*, 10, (1995), 634-638
- [5] Strzelecka S., Hruban A., Orłowski W., Jurkiewicz-Wegner E., Piersa M., Dolecka H., Pawłowska M., Mirowska A., Budnik J., Rosołowska E., Roman G., Dalecki W.: Badanie niejednorodności rozkładu własności elektrycznych i strukturalnych niedomieszkowanych kryształów GaP - Sprawozdanie ITME, 2008

*Składamy podziękowanie panu Michałowi Kozubalowi z Zakładu Z – 14 za wykonanie pomiarów koncentracji głębokich poziomów metodą DLTS.*

## INVESTIGATION OF SPATIAL DISTRIBUTIONS OF ELECTRICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF GaP SINGLE CRYSTALS

Undoped GaP crystals with low carrier concentration  $n \leq 2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  are mainly used on optic elements working in near infrared (1 – 8)  $\mu\text{m}$  and far infrared (100 – 200)  $\mu\text{m}$  wave range. These elements can be large  $\Phi = (2''-3'')$ . High homogeneity of the properties responsible for transmittance value is one of the fundamental requirement for GaP crystals used on optical elements. Value and distribution of carrier concentration, etch pits density and concentration defect centers can influence on value and homogeneity of transmittance. In the present work these factors were investigated. Distinct transmittance dependence on carrier concentration was only confirmed. This dependence was empirically determined in concentration range  $n = 10^{15} - 5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  at wavelength  $\lambda = 3100 \text{nm}$ .

**Keywords:** GaP, optical properties, electrical properties

## WPLYW OBRÓBKII TERMICZNEJ NA WŁASNOŚCI NIEDOMIESZKOWANYCH MONOKRYSTAŁÓW GaP

Stanisława Strzelecka<sup>1</sup>, Andrzej Hruban<sup>1</sup>, Elżbieta Jurkiewicz-Wegner<sup>1</sup>, Mirosław Piersa<sup>1</sup>,  
Wacław Orłowski<sup>1</sup>, Barbara Surma<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto Technologii Materiałów Elektrycznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa  
e-mail: stanisława.strzelecka@itme.edu.pl

Zbadano wpływ procesów wygrzewania na własności niedomieszkowanych monokrystałów fosforuku galu (GaP) otrzymanych z wsadów o różnym składzie chemicznym: bliskim stechiometrii, z nadmiarem galu lub z nadmiarem fosforu, a także o różnej koncentracji węgla. Procesom wygrzewania poddano bloki monokrystałów o grubości 10 – 20 mm oraz płytki o grubości ~ 700  $\mu\text{m}$ . Określono warunki obróbkii termicznej takie jak temperatura i czas wygrzewania oraz ciśnienie par fosforu w ampule pozwalające na otrzymanie materiału półizolującego. Stwierdzono, że w przypadku monokrystałów GaP typu n o koncentracji nośników ładunku  $n = (2 - 5) \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  i koncentracji węgla  $N_C \leq 1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  w wyniku wygrzewania można otrzymać materiał półizolujący typu n. Przy koncentracji węgla  $N_C \sim 5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  otrzymywany jest materiał półizolujący typu p.

**Słowa kluczowe:** GaP, obróbka termiczna, materiał półizolujący, własności elektryczne

### 1. WSTĘP

W ostatnich latach obserwowane jest duże zainteresowanie niedomieszkowanym fosforukiem galu (GaP) ze względu na zastosowania w nowoczesnych przyrządach optoelektrycznych, diodach mocy, elementach optyki podczerwieni z możliwością pracy do 600°C. Dla zastosowań w optyce podczerwieni potrzebne są niedomieszkowane monokrystały

GaP o koncentracji nośników ładunku  $n \leq 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , a także dużej jednorodności, wysokim stopniu czystości i stałej transmitancji  $T \sim 60\%$  w zakresie długości fali od  $1 \mu\text{m} - 8 \mu\text{m}$ . W szczególności poszukiwany jest materiał półizolujący (semi-insulating – SI) o rezystywności  $\rho \geq 10^7 \Omega\text{cm}$ . Materiał o takiej rezystywności nie jest aktualnie oferowany przez żadną z firm wytwarzających monokryształy i płytki GaP. Pierwsze informacje o otrzymaniu SI GaP o rezystywności  $\rho \geq 10^7 \Omega\text{cm}$  pochodzą z pracy Chino [1]. Według autorów tej pracy uzyskanie GaP o własnościach półizolacyjnych związane jest z obniżeniem koncentracji resztkowych donorów a zwłaszcza krzemu (Si), który jest główną domieszką donorową, kompensującą resztkowe akceptory (C) oraz wygenerowaniem w procesie wzrostu głębokiego centrum donorowego  $P_{Ga}$ . W 1993 r. Oda i in. [2] przedstawili wyniki badań dotyczące otrzymania SI GaP poprzez obróbkę termiczną płytek w zakresie temperatur  $400^\circ\text{C} - 1000^\circ\text{C}$ . Według autorów materiał o rezystywności  $\rho \geq 10^7 \Omega\text{cm}$  otrzymuje się przez wygrzewanie w temperaturze  $T > 800^\circ\text{C}$  i związane jest to z generacją głębokich centrów defektowych. W latach późniejszych pojawiło się kilka prac dotyczących procesów wygrzewania płytek podłożowych GaP bezpośrednio przed procesem epitaksji [3 - 6]. Procesy wygrzewania prowadzone były w zakresie temperatur  $800^\circ\text{C} - 1000^\circ\text{C}$  przy ciśnieniu par fosforu  $p = 0.1 - 760 \text{ Tr}$ . Celem tych procesów było ograniczenie dyfuzji defektów związanych z niestechiometrią z podłoża do warstwy epitaksjalnej. W wyniku wygrzewania przy stałym ciśnieniu par fosforu w różnych temperaturach obserwowano spadek koncentracji centrów o energii aktywacji  $E_C - 1.1 \text{ eV}$ ,  $E_C - 1.6 \text{ eV}$ ,  $E_C - 1.9 \text{ eV}$ . Stwierdzono wzrost koncentracji centrów o energii  $1.1 \text{ eV}$  ze wzrostem ciśnienia par fosforu, dlatego poziom o energii  $1.1 \text{ eV}$  wiązano z defektem antystrukturalnym w podsieci galu ( $P_{Ga}$ ), który jest głębokim centrum donorowym w GaP, zaś poziomy  $E_C - 1.6 \text{ eV}$  i  $E_C - 1.9 \text{ eV}$  odpowiednio z kompleksami ( $P_{Ga}$  - płytki donor) i atomem fosforu w położeniu międzywęzłowym -  $P_i$ . W literaturze dotyczącej GaP brak jest informacji na temat wygrzewania całych kryształów lub bloków z kryształów o wymiarach pozwalających na wytworzenie elementów optyki podczerwieni takich jak okienka, soczewki. Ponadto do chwili obecnej nie ma jednoznacznej interpretacji zmian rezystywności zachodzących w wyniku wygrzewania niedomieszkowanych monokryształów GaP. Obróbka termiczna monokryształów materiałów półprzewodnikowych stosowana jest przeważnie w celu ujednorodnienia własności materiału poprzez

rozdyfundowanie domieszek (zanieczyszczeń) skupionych wokół dyslokacji i obniżenia stanu naprężeń generowanych podczas wzrostu.

Celem niniejszej pracy było:

1. Zbadanie możliwości uzyskania monokryształów GaP o własnościach półizolujących ( $\rho \geq 10^7 \Omega\text{cm}$ ) przez wygrzewanie niedomieszkowanych monokryształów.
2. Próby wyjaśnienia mechanizmu kompensacji i sprawdzenia, czy jest analogiczny jak w przypadku SI GaAs [7].
3. Określenie warunków umożliwiających uzyskanie niedomieszkowanych monokryształów SI GaP tzn. określenie własności monokryształów wyjściowych, poziomu czystości, rodzaju domieszek oraz parametrów procesu wygrzewania.

## 2. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

### 2.1. Dobór materiału do badań

Do badań wybrano monokryształy GaP typu  $n$  o koncentracji nośników ładunku  $n \leq 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , oraz o koncentracji węgla  $N_C < N_{C \text{ det}}$  (poniżej granicy detekcji) i  $N_C = (0.25 - 7) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Koncentrację węgla określano metodą absorpcji na lokalnych modach drgających (*Local Vibration Mode* - LVM). Granica detekcji tą metodą wynosiła  $\sim 2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Kryształy otrzymywane były z wsadów o różnym składzie chemicznym tzn. bliskim stechiometrii, z niewielkim nadmiarem galu lub fosforu w stosunku do składu stechiometrycznego [8].

Długość kryształów wynosiła  $\sim 140 \text{ mm}$ . Parametry niedomieszkowanych kryształów GaP poddanych obróbce termicznej przedstawiono w Tab. 1. Wartości rezystywności  $\rho$ , koncentracji nośników  $n$  i ruchliwości nośników  $\mu$  określone zostały w temperaturze  $300 \text{ K}$ .

Wygrzewaniu poddano zarówno płytki o grubości  $\sim 700 \mu\text{m}$  jak i bloki o grubości  $10 - 20 \text{ mm}$ . Obróbkę termiczną prowadzono w temperaturze  $1140^\circ\text{C}$  i  $1170^\circ\text{C}$  w czasie  $24 - 96 \text{ h}$ . Wszystkie procesy przeprowadzane były w zamkniętych ampulach kwarcowych. Płytki wygrzewano przy ciśnieniu par fosforu  $(0.15 - 2) \text{ atm}$ , materiał w postaci bloków przy ciśnieniu  $2 \text{ atm}$ .

### 2.2. Wygrzewanie materiału w postaci bloków

Wygrzewaniu poddano monokryształy GaP różniące się koncentracją węgla oraz składem chemicz-

**Tabela 1.** Parametry elektryczne monokryształów, z których bloki lub płytki poddano obróbce termicznej.**Table 1.** Parameters of GaP single crystals used in annealing processes.

Nr kryształu	C [cm <sup>-3</sup> ]	$\rho$ [ $\Omega$ cm]	$\mu$ [cm <sup>2</sup> /Vs]	$n$ [cm <sup>-3</sup> ]	EPD [cm <sup>2</sup> ]	Typ	Skład chem. wsadu
103_początek	$2.5 \times 10^{15}$	$8.36 \times 10^{-1}$	151	$4.93 \times 10^{16}$	$5.8 \times 10^4$	n	stechiometryczny
103_koniec	$1.1 \times 10^{16}$	$7.90 \times 10^2$	44	$1.77 \times 10^{14}$	$3.7 \times 10^5$	n	
130_początek	$< N_{det}$	$1.52 \times 10^0$	149	$2.74 \times 10^{16}$	$4.4 \times 10^4$	n	stechiometryczny
130_koniec	$< N_{det}$	$3.47 \times 10^3$	37	$4.87 \times 10^{13}$	$9.6 \times 10^4$	n	
143_początek	-	$8.10 \times 10^{-1}$	139	$5.54 \times 10^{16}$	-	n	stechiometryczny
143_koniec	$7.0 \times 10^{16}$	$2.34 \times 10^{13}$	34	$7.80 \times 10^3$	-	n	
145_początek	-	$8.05 \times 10^{-1}$	164	$4.73 \times 10^{16}$	$2 \times 10^5$	n	nadmiar galu
145_koniec	$6.5 \times 10^{15}$	$2.91 \times 10^5$	2	$1.11 \times 10^{13}$	-	n	
147_początek	$< N_{det}$	$1.61 \times 10^0$	160	$2.41 \times 10^{16}$	-	n	nadmiar fosforu
147_koniec	$< N_{det}$	$4.93 \times 10^5$	156	$8.10 \times 10^{10}$		n	
151_początek	$< N_{det}$	$4.77 \times 10^{-1}$	153	$8.53 \times 10^{16}$	$5 \times 10^4$	n	stechiometryczny
151_koniec	$< N_{det}$	$1.05 \times 10^6$	147	$4.06 \times 10^{10}$		n	

nym wsadu (Tab. 1). Bloki kryształów o średnicy 2'' i grubości (10 – 20) mm. wycinano z różnych części kryształów wybierając materiał o porównywalnych parametrach elektrycznych (Tab. 2). Bloki z kryształów nr 130, 147 i 143 wygrzewane były jedno-stopniowo. Blok z kryształu nr 145 po wygrzaniu w warunkach  $T = 1170$  °C,  $t = 24$  h,  $p_p = 2$  atm został przecięty na połowę. Na I części wykonano pomiary, natomiast druga część (II) została poddana ponownemu wygrzewaniu w warunkach  $T = 1170$  °C,  $t = 96$  h,  $p_p = 2$  atm. Blok z kryształu nr 103 po wygrzaniu w warunkach  $T = 1140$  °C,  $t = 24$  h,  $p_p = 2$  atm i po odcięciu płytek pomiarowych został przecięty na połowę. Jedną połowę wygrzano ponownie w warunkach  $T = 1140$  °C,  $t = 72$  h,  $p_p = 2$  atm, a drugą w warunkach  $T = 1170$  °C,  $t = 72$  h,  $p_p = 2$  atm. Dla zbadania parametrów elektrycznych w głąb wygrzanych bloków były one cięte na płytki o grubości 600  $\mu$ m. Pomiary prowadzone na poszczególnych płytkach pozwoliły na określenie zmian własności zachodzących w wyniku obróbki termicznej w objętości materiału.

Badane kryształy można podzielić na 3 grupy w zależności od koncentracji węgla: I – o koncentracji węgla poniżej granicy detekcji ( $N_C < N_{det}$ ); II - o koncentracji węgla w zakresie  $N_C = (2 - 7) \times 10^{15}$  cm<sup>-3</sup>; III - o koncentracji węgla  $N_C \sim 7 \times 10^{16}$  cm<sup>-3</sup>.

Pierwszą grupę stanowią kryształy nr 130 i 147 o niskiej koncentracji węgla. Kryształ nr 130 otrzyma-

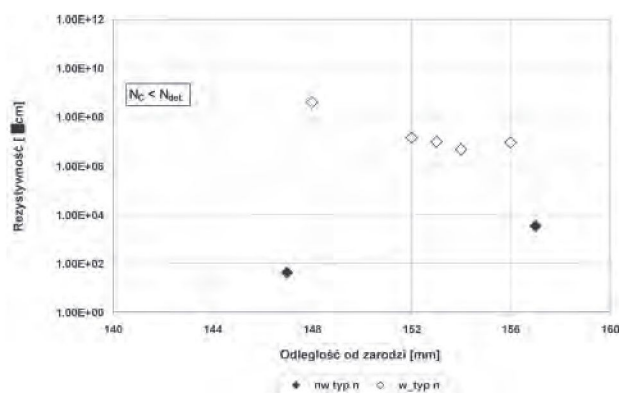
ny (z cieczy o składzie stechiometrycznym) i kryształ nr 147 (otrzymany z cieczy z nadmiarem fosforu) posiadają w początkowej części podobne parametry elektryczne (Tab. 1), a koncentracja węgla jest poniżej granicy detekcji. Bloki wybrane do obróbki termicznej charakteryzowały się także podobnymi parametrami elektrycznymi (Tab. 2). Blok z kryształu nr 130 już po wygrzewaniu w warunkach  $T = 1170$  °C,  $t = 24$  h,  $p_p = 2$  atm posiadał rezystywność w zakresie  $\rho = 4.7 \times 10^6 - 4 \times 10^8$   $\Omega$ cm i typ przewodnictwa  $n$ .

Rozkład rezystywności w głąb bloku przedstawiony jest na Rys.1. Wyższa rezystywność z jednej strony bloku spowodowana jest usunięciem zbyt cienkiej warstwy przypowierzchniowej. Wzrost rezystywności w kryształ nr 147 był znacznie wolniejszy i nawet po wygrzewaniu w warunkach  $T = 1170$  °C,  $t = 96$  h,  $p_p = 2$  atm otrzymano materiał typu  $n$  o rezystywności  $\rho = 6.2 \times 10^1 - 1.5 \times 10^4$   $\Omega$ cm, tzn. znacznie niższej niż w przypadku kryształu nr 130. Rozkład rezystywności w głąb bloku z kryształu nr 147 przedstawiony jest na Rys. 2. Wyniki te mogą sugerować, że w kryształ nr 147 generacja płytkich centrów akceptorowych  $Ga_p$ ,  $V_{Ga}$  lub kompleksów  $Ga_p - V_{Ga}$  oraz głębokich centrów donorowych  $P_{Ga}$  zachodzi znacznie wolniej [9 - 11]. Przyczyna tego zjawiska nie została wyjaśniona.

**Tabela 2.** Parametry elektryczne bloków wyciętych z monokryształów przed i po wygrzewaniu. Wartości rezystywności  $\rho$ , koncentracji nośników  $n$  i ruchliwości  $\mu$  określone zostały w temperaturze 300 K.

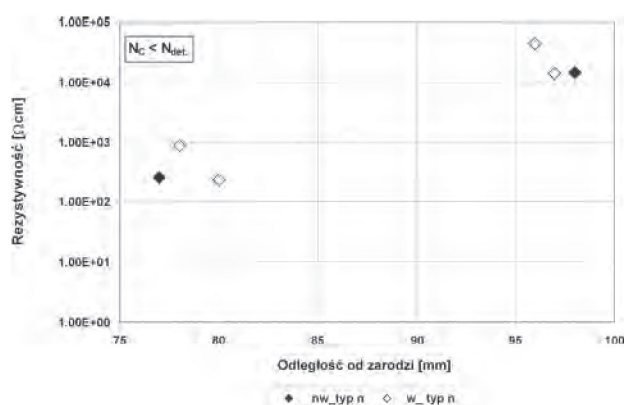
**Table 2.** Parameters of GaP monocrystalline blocks before and after annealing. Value of resistivity  $\rho$ , carrier concentration  $n$  and mobility  $\mu$  were determined at 300 K.

Nr kr.	Parametry przed wygrzewaniem				Warunki wygrzewania	Parametry po wygrzewaniu			
	$\rho$ [ $\Omega\text{cm}$ ]	$\mu$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	$n$ [ $\text{cm}^{-3}$ ]	Typ		$\rho$ [ $\Omega\text{cm}$ ]	$\mu$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	$n$ [ $\text{cm}^{-3}$ ]	Typ
pocz.	$4.28 \times 10^1$	125	$1.17 \times 10^{15}$	$n$	T = 1170°C t = 24 h p <sub>p</sub> = 2 atm	$4.01 \times 10^8$	162	$9.63 \times 10^7$	1-n
130				$n$		$1.44 \times 10^7$	135	$3.21 \times 10^9$	4-n
						$9.33 \times 10^6$	148	$4.52 \times 10^9$	5-n
						$4.71 \times 10^6$	153	$8.67 \times 10^9$	6-n
koniec	$3.47 \times 10^3$	37	$4.87 \times 10^{13}$	$n$		$9.71 \times 10^6$	149	$4.57 \times 10^9$	9-n
pocz.	$1.69 \times 10^1$	152	$2.44 \times 10^{15}$	$n$	T = 1170°C t = 96 h p <sub>p</sub> = 2 atm	$6.22 \times 10^{13}$	138	$7.26 \times 10^{14}$	1 - n
147						$5.52 \times 10^1$	121	$9.34 \times 10^{14}$	3 - n
koniec	$9.91 \times 10^1$	141	$4.47 \times 10^{14}$	$n$		$1.56 \times 10^3$	22	$1.82 \times 10^{14}$	13 - n
pocz.	$2.12 \times 10^1$	148	$2.00 \times 10^{15}$	$n$	w_1st T = 1170°C t = 24 h p <sub>p</sub> = 2 atm	$3.5 \times 10^3$	14	$1.25 \times 10^{14}$	1 - n
145						$6.60 \times 10^2$		$1.67 \times 10^{14}$	6 - n
koniec	$291 \times 10^5$	2	$1.11 \times 10^{13}$	$n$		$4.04 \times 10^3$		$1.32 \times 10^{13}$	11 - n
					w_2st T = 1170°C t = 24 h p <sub>p</sub> = 2 atm + T = 1170°C t = 96 h p <sub>p</sub> = 2 atm	$1.92 \times 10^{13}$	78	$4.15 \times 10^3$	1 - n
						$4.46 \times 10^{12}$	9	$1.58 \times 10^5$	2 - n
						$3.94 \times 10^{11}$	26	$6.13 \times 10^5$	3 - n
						$3.11 \times 10^{13}$	57	$3.50 \times 10^3$	4 - i
						$1.00 \times 10^{13}$	146	$4.23 \times 10^3$	6 - i
						$1.60 \times 10^{12}$	36	$1.07 \times 10^5$	8 - i
						$2.30 \times 10^{13}$	7	$3.68 \times 10^4$	12 - n
pocz.	$2.21 \times 10^0$	160	$1.77 \times 10^{16}$	$n$	w_1st T = 1140°C t = 24 h p <sub>p</sub> = 2 atm	$2.17 \times 10^1$	153	$1.89 \times 10^{15}$	n
103						$1.17 \times 10^1$	149	$3.57 \times 10^{15}$	n
koniec	$8.99 \times 10^0$	155	$4.46 \times 10^{15}$	$n$					
					w_2st A T = 1140°C t = 24 h p <sub>p</sub> = 2 atm + T = 1140°C t = 72 h p <sub>p</sub> = 2 atm	$4.85 \times 10^1$	146	$8.78 \times 10^{14}$	1_n
						$6.32 \times 10^1$	147	$6.72 \times 10^{14}$	2_n
						$4.43 \times 10^1$	152	$9.26 \times 10^{14}$	3_n
						$5.38 \times 10^1$	150	$7.74 \times 10^{14}$	4_n
						$5.26 \times 10^1$	147	$8.09 \times 10^{14}$	5_n
					w_2st B T = 1140°C t = 24 h p <sub>p</sub> = 2 atm + T = 1170°C t = 72 h p <sub>p</sub> = 2 atm	$3.51 \times 10^{14}$	70	$2.54 \times 10^2$	2 - n
						$1.19 \times 10^{14}$	21	$2.50 \times 10^3$	4 - n
						$7.19 \times 10^{12}$			6_n
pocz.	$1.80 \times 10^1$	119	$2.40 \times 10^{15}$	$n$	T = 1140°C t = 48 h p <sub>p</sub> = 2 atm	$5.43 \times 10^{12}$	64	$1.78 \times 10^4$	1_p
143						$8.43 \times 10^{10}$	63	$1.16 \times 10^6$	3_p
koniec	$2.34 \times 10^{13}$	34	$7.70 \times 10^3$	$n$		$8.28 \times 10^{10}$	76	$9.88 \times 10^5$	18_p



**Rys. 1.** Rozkład rezystywności wzdłuż monokryształu GaP nr 130 niewygrzewanego (nw) i po wygrzewaniu (w) w warunkach  $T = 1170^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 24\text{ h}$ ,  $p_p = 2\text{ atm}$ . Koncentracja węgla poniżej granicy detekcji.

**Fig. 1.** Resistivity distribution along GaP single crystal no 130 as grown (nw) and after annealing (w) at conditions  $T = 1170^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 24\text{ h}$ ,  $p_p = 2\text{ atm}$ . Carbon concentration below detection limit.



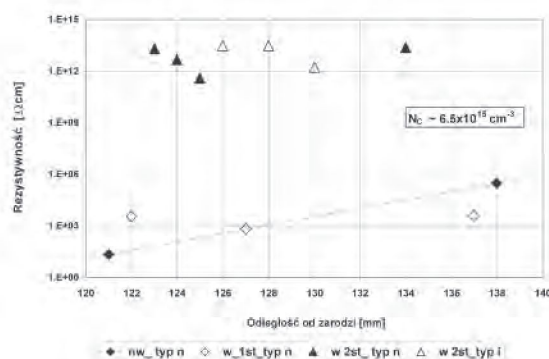
**Rys. 2.** Rozkład rezystywności wzdłuż monokryształu GaP nr 147 niewygrzewanego (nw) i po wygrzewaniu (w) w warunkach  $T = 1170^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 96\text{ h}$ ,  $p_p = 2\text{ atm}$ . Koncentracja węgla poniżej granicy detekcji.

**Fig. 2.** Resistivity distribution along GaP single crystal no 147 as grown (nw) and after annealing (w) at conditions  $T = 1170^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 24\text{ h}$ ,  $p_p = 2\text{ atm}$ . Carbon concentration below detection limit.

Drugą grupę stanowiły kryształy nr 103 i 145 o koncentracji nośników w części początkowej  $\sim$  dwukrotnie wyższej w porównaniu z kryształami grupy I oraz o koncentracji węgla  $N_C = (2 - 7) \times 10^{15}\text{ cm}^{-3}$  (Tab. 2). W części początkowej oba te kryształy miały porównywalną koncentrację nośników (Tab. 1), natomiast koncentracja nośników w wygrzewanym bloku z kryształu nr 103 była o jeden rząd wyższa niż w bloku z kryształu nr 145 (Tab. 2).

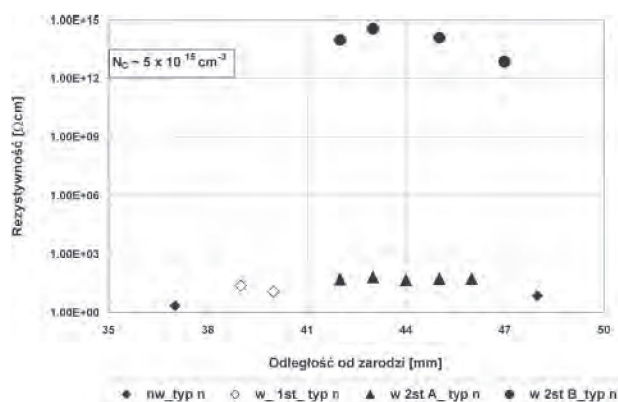
Kryształ nr 145 otrzymano z wsadu zawierającego nadmiar Ga w stosunku do składu stechiometrycznego. Koncentracja węgla w tym kryształach wynosiła  $N_C \sim 6 \times 10^{15}\text{ cm}^{-3}$ . Procesowi wygrzewania

poddano blok o grubości  $\sim 20\text{ mm}$ , rezystywności wyjściowej  $\rho = (2 \times 10^1 - 3 \times 10^5)\text{ }\Omega\text{cm}$  i koncentracji nośników ładunku podobnej jak dla kryształu nr 130. Po wygrzewaniu w warunkach  $T = 1170^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 24\text{ h}$ ,  $p_p = 2\text{ atm}$  otrzymano materiał o rezystywności w zakresie  $(6.6 \times 10^2 - 4 \times 10^3)\text{ }\Omega\text{cm}$ , tzn. z rozrzutem rezystywności znacznie mniejszym niż przed wygrzewaniem. Dopiero w wyniku wygrzewania w warunkach  $T = 1170^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 96\text{ h}$ ,  $p_p = 2\text{ atm}$  otrzymano materiał półizolujący typu  $n$  lub o przewodnictwie samoistnym „ $i$ ” o rezystywności  $\rho = 10^{13}\text{ }\Omega\text{cm}$ . Rozkład rezystywności w głąb z kryształu nr 145 przedstawiony jest na Rys. 3. Na rysunku tym pokazane są zmiany rezystywności przed wygrzewaniem i po wygrzewaniu w warunkach  $T = 1170^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 24\text{ h}$ ,  $p_p = 2\text{ atm}$  oraz  $T = 1170^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 96\text{ h}$ ,  $p_p = 2\text{ atm}$ . Po wygrzewaniu w czasie 24 h rezystywność w głąb kryształu zmienia się w zakresie  $(6.6 \times 10^2 - 4 \times 10^3)\text{ }\Omega\text{cm}$ . W wyniku ponownego wygrzewania w warunkach  $T = 1170^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 96\text{ h}$ ,  $p_p = 2\text{ atm}$  rezystywność jest w zakresie  $(3 \times 10^{11} - 4 \times 10^{13})\text{ }\Omega\text{cm}$ . W obszarze środkowym bloku mierzone płytki miały typ przewodnictwa „ $i$ ”, brzegowe były typu  $n$  (Rys. 3). Podobne zmiany w wyniku obróbki termicznej obserwuje się w kryształach nr 103 (Rys. 4). W tym kryształach po wygrzewaniu w warunkach  $T = 1140^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 24\text{ h}$ ,  $p_p = 2\text{ atm}$  koncentracja nośników jest na poziomie  $(1 - 4) \times 10^{15}\text{ cm}^{-3}$  przy rezystywności  $\rho = (1 - 2.5)$



**Rys. 3.** Rozkład rezystywności wzdłuż monokryształu GaP nr 145 niewygrzewanego (nw), po wygrzewaniu jednoetapowym ( $w_{1st}$ ) w warunkach  $T = 1170^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 24\text{ h}$ ,  $p_p = 2\text{ atm}$  i dwuetapowym ( $w_{2st}$ ) w warunkach  $T = 1170^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 24\text{ h}$ ,  $p_p = 2\text{ atm}$  +  $T = 1170^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 96\text{ h}$ ,  $p_p = 2\text{ atm}$ . Koncentracja węgla  $N_C \sim 6.5 \times 10^{15}\text{ cm}^{-3}$ .

**Fig. 3.** Resistivity distribution along GaP single crystal no 145 as grown (nw), after one-step annealing ( $w_{1st}$ ) at conditions  $T = 1170^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 24\text{ h}$ ,  $p_p = 2\text{ atm}$  and two-step annealing ( $w_{2st}$ ) at conditions  $T = 1170^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 24\text{ h}$ ,  $p_p = 2\text{ atm}$  +  $T = 1170^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 96\text{ h}$ ,  $p_p = 2\text{ atm}$ . Carbon concentration  $N_C \sim 6.5 \times 10^{15}\text{ cm}^{-3}$ .



**Rys. 4.** Rozkład rezystywności wzdłuż monokryształu GaP nr 103 niewygrzewanego (nw), po wygrzewaniu jedno-stopniowym (w\_1st) w warunkach  $T = 1140^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 24\text{ h}$ ,  $p_p = 2\text{ atm}$ , dwustopniowym (w\_2stA) w warunkach  $T = 1140^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 24\text{ h}$ ,  $p_p = 2\text{ atm}$  +  $T = 1140^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 72\text{ h}$ ,  $p_p = 2\text{ atm}$  oraz dwustopniowym (w\_2stB) w warunkach  $T = 1140^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 24\text{ h}$ ,  $p_p = 2\text{ atm}$  +  $T = 1170^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 72\text{ h}$ ,  $p_p = 2\text{ atm}$ . Koncentracja węgla  $N_C \sim 5 \times 10^{15}\text{ cm}^{-3}$ .

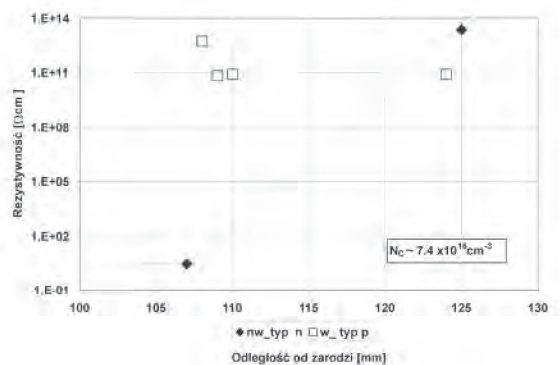
**Fig. 4.** Resistivity distribution along GaP single crystal no 103 as grown (nw), after one-step annealing (w\_1st) at conditions  $T = 1140^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 24\text{ h}$ ,  $p_p = 2\text{ atm}$ , two-step (w\_2stA) at conditions  $T = 1140^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 24\text{ h}$ ,  $p_p = 2\text{ atm}$  +  $T = 1140^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 72\text{ h}$ ,  $p_p = 2\text{ atm}$  or two-step (w\_2stB) at conditions  $T = 1140^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 24\text{ h}$ ,  $p_p = 2\text{ atm}$  +  $T = 1170^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 72\text{ h}$ ,  $p_p = 2\text{ atm}$ . Carbon concentration  $N_C \sim 5 \times 10^{15}\text{ cm}^{-3}$ .

$\times 10^1\text{ }\Omega\text{cm}$ . W wyniku ponownego wygrzewania w warunkach  $T = 1140^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 96\text{ h}$ ,  $p_p = 2\text{ atm}$  uzyskano nieznaczne obniżenie koncentracji nośników ładunku  $n = (7 - 10) \times 10^{14}\text{ cm}^{-3}$ . Dopiero w wyniku wygrzewania w warunkach  $T = 1170^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 72\text{ h}$ ,  $p_p = 2\text{ atm}$  otrzymano materiał półizolujący o rezystywności podobnej jak dla kryształu nr 145. Należy nadmienić, że koncentracja nośników ładunku w częściach początkowych obydwu kryształów była wyższa w porównaniu do części początkowej kryształu nr 130 (Tab. 1). Prawdopodobnie szybkość procesu generacji centrów defektowych w wyniku wygrzewania w kryształach nr 130, 145, 103 jest podobna, a dłuższy czas wygrzewania niezbędny do otrzymania materiału półizolującego w kryształach nr 103 i 145 wynika z konieczności skompensowania w tych kryształach dwukrotnie wyższej koncentracji płytkich centrów donorowych związanych z zanieczyszczeniami poprzez wygenerowanie wyższej koncentracji defektowych centrów akceptorowych.

Obserwowane różnice typu przewodnictwa (typ  $n$  lub „ $i$ ”) wynikają prawdopodobnie z różnic w koncentracji głębokich centrów o energii aktywacji  $\sim 1\text{ eV}$ . W obszarze brzegowym bloku sumaryczna koncentracja donorów wyższa jest od sumarycznej

koncentracji akceptorów, natomiast w obszarze środkowym koncentracje te są porównywalne. Wyższa koncentracja centrów donorowych w obszarze brzegowym spowodowana jest dyfuzją fosforu w głąb kryształu w czasie wygrzewania.

Trzecią grupę reprezentuje kryształ nr 143 o wysokiej koncentracji węgla  $N_C \sim 6 \times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$ . W wyniku wygrzewania w warunkach  $T = 1170^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 48\text{ h}$ ,  $p_p = 2\text{ atm}$  otrzymano materiał typu  $p$  o rezystywności  $\rho$  w zakresie  $(10^9 - 10^{12})\text{ }\Omega\text{cm}$  już po 48 h wygrzewania. W bloku tym (Rys. 5) rezystywność wyjściowa była w zakresie  $\rho = (1.8 \times 10^1 - 2.3 \times 10^{13})\text{ }\Omega\text{cm}$ . Duża różnica rezystywności na grubości bloku  $\sim 20\text{ mm}$  przed wygrzewaniem wynika z faktu, że pochodził on z części końcowej kryształu, gdzie już w procesie krystalizacji generowane są głębokie centra. Ponadto w tym obszarze dla większości niedomieszkowanych kryształów GaP otrzymanych z tygli kwarcowych obserwuje się duży spadek koncentracji krzemu (Si), głównego źródła donorów. Spadek koncentracji krzemu wzdłuż kryształu jest funkcją zawartości  $\text{H}_2\text{O}$  w topniku [8]. Po wygrzewaniu w warunkach  $T = 1170^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 48\text{ h}$ ,  $p_p = 2\text{ atm}$  uzyskano rezystywność w zakresie  $\rho = (7 \times 10^{10} - 3 \times 10^{12})\text{ }\Omega\text{cm}$  i typ przewodnictwa  $p$ . Materiał jest jednorodny na całej głębokości bloku (Rys. 5).



**Rys.5.** Rozkład rezystywności wzdłuż kryształu nr 143 niewygrzewanego (nw) i po wygrzewaniu (w) w warunkach  $T = 1170^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 48\text{ h}$ ,  $p_p = 2\text{ atm}$ . Koncentracja węgla  $N_C \sim 7.4 \times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$ .

**Fig. 5.** Resistivity distribution along GaP single crystal no 143 as grown (nw) and after annealing (w) at conditions  $T = 1170^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 48\text{ h}$ ,  $p_p = 2\text{ atm}$ . Carbon concentration  $N_C \sim 7.4 \times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$ .

### 2.3. Wygrzewanie materiału w postaci płytek

Wszystkie procesy prowadzone były w zamkniętych pod próżnią ampulach kwarcowych. Płytki użyte do badań pochodziły z dwóch niedomieszkowanych monokryształów GaP otrzymanych z cieczy o skła-

dzie stechiometrycznym (nr 103 i nr 130). Badano wpływ ciśnienia par fosforu w ampule, temperatury i czasu wygrzewania na własności płytek. Do badań wpływu ciśnienia par fosforu w czasie wygrzewania na własności materiału po wygrzewaniu wybrano płytki ucięte z obszarów kryształów o porównywalnej koncentracji nośników ładunku  $\sim 1.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  (próbka nr 103\_37 i próbka nr 130\_6), a także płytki z części końcowej kryształu (próbka nr 130\_147) o koncentracji nośników  $n \sim 5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ . Wy-

grzewaniu poddano również płytki pochodzące z bloków wcześniej wygrzewanych w warunkach:  $T = 1170 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 24 \text{ h}$ ,  $p_p = 2 \text{ atm}$  w postaci bloków monokrystalicznych (próbka nr 130w) o koncentracji  $n \sim 5 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$  i próbka 103w ( $T = 1140 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 24 \text{ h}$ ,  $p_p = 2 \text{ atm}$ ) o koncentracji  $n \sim 2.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , w których już wcześniej zostały wygenerowane centra defektowe. Parametry elektryczne płytek przed wygrzewaniem oraz po wygrzewaniu przy różnym ciśnieniu par fosforu przedstawione są w Tab. 3.

**Tabela 3.** Parametry elektryczne płytek GaP zmierzone w temperaturze 300 K bezpośrednio po procesie wzrostu i po procesie wygrzewania.

**Table 3.** Parameters of GaP wafers measured at 300 K as grown and after annealing.

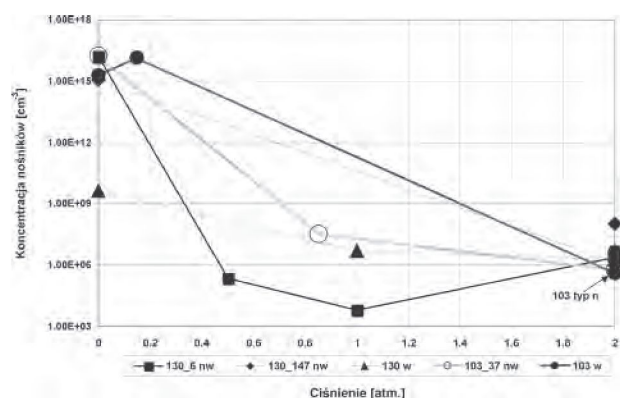
Nr kr.	Parametry po procesie wzrostu				Parametry po wygrzewaniu				Warunki wygrzewania
	$\rho$ [ $\Omega\text{cm}$ ]	$\mu$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	$n$ [ $\text{cm}^{-3}$ ]	typ	$\rho$ [ $\Omega\text{cm}$ ]	$\mu$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	$n$ [ $\text{cm}^{-3}$ ]	typ	$T$ [ $^\circ\text{C}$ ]/ $t$ [h]/ $p_p$ [atm]
130_6	$2.48 \times 10^0$	148	$1.70 \times 10^{16}$	n	$5.85 \times 10^{11}$	48	$2.23 \times 10^5$	p	1170/24/0.5
					$5.76 \times 10^{10}$	614	$1.76 \times 10^5$	i	1170/24/1.0
					$5.49 \times 10^{10}$	82	$1.38 \times 10^6$	p	1170/24/2.0
					$4.29 \times 10^{10}$	62	$2.33 \times 10^6$	p	1140/24/2.0
130_147	$3.47 \times 10^3$	37	$4.87 \times 10^{13}$	n	$6.31 \times 10^{10}$	105	$9.41 \times 10^5$	p	1170/24 /2.0
130 w	$9.33 \times 10^6$	148	$4.52 \times 10^9$	n	$1.46 \times 10^{10}$	87	$4.92 \times 10^6$	p	1140/24 /1.0
					$1.63 \times 10^{10}$	110	$3.49 \times 10^6$	p	1140/24 /2.0
					$7.31 \times 10^9$	450	$1.90 \times 10^6$	i	1170/24 /2.0
103_37	$2.21 \times 10^0$	160	$1.77 \times 10^{16}$	n	$3.43 \times 10^9$	56	$3.27 \times 10^7$	p	1170/24/0.85
					$1.11 \times 10^{11}$	94	$5.95 \times 10^5$	n	1140/24/2.0
103 w	$1.64 \times 10^1$	155	$2.46 \times 10^{15}$	n	$4.78 \times 10^0$	89	$1.46 \times 10^{16}$	p	1170/24/0.15
					$1.17 \times 10^{11}$	132	$4.05 \times 10^5$	n	1140/24/2.0
					$1.37 \times 10^{10}$	88	$5.17 \times 10^6$	p	1170/24/2.0

Przebiegi zmian koncentracji nośników ładunku w funkcji ciśnienia par fosforu dla wygrzewanych płytek o niskiej koncentracji węgla przedstawione są na Rys. 6. Na osi pionowej naniesione są wartości koncentracji nośników ładunku dla kryształów, z których wykonano płytki do poszczególnych procesów wygrzewania. Przy niskim ciśnieniu par fosforu w ampule (0.15 atm) otrzymuje się niskooporowy materiał typu *p* o koncentracji nośników  $\sim 1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Ze wzrostem ciśnienia maleje koncentracja nośników ładunku (wzrasta rezystywność) i po wygrzewaniu przy ciśnieniu  $\sim 1 \text{ atm}$  materiał

staje się półizolujący typu *p* lub typu „*i*”. W obszarze ciśnień 1.5 – 2 atm zmiany koncentracji są nieznaczne i ciśnienie 2 atm przyjęto jako optymalne przy dalszej obróbce termicznej.

Porównanie własności płytek o jednakowej wyjściowej koncentracji nośników ładunku pochodzących z kryształów nr 130 i 103 bezpośrednio po procesie wzrostu oraz już wcześniej poddanych wygrzewaniu w blokach w warunkach  $T = 1140 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T = 24 \text{ h}$ ,  $p_p = 2 \text{ atm}$  wskazuje na różny typ przewodnictwa i nieznaczne różnice w rezystywności i koncentracji nośników ładunku. Zgodnie z własno-

ściami tych kryształów przedstawionymi w Tab. 1 w początkowej części kryształu nr 103 koncentracja nośników była ~ dwukrotnie wyższa w porównaniu z koncentracją kryształu nr 130. Również koncentracja węgla w kryształach nr 103 była ~ dwukrotnie wyższa, z czego wynika, że w kryształach nr 103 jest wyższa koncentracja płytkich donorów. Przy założeniu, że w takich samych warunkach obróbki termicznej w obydwu kryształach powstaje taka sama koncentracja płytkich akceptorów ( $Ga_p$ ) i głębokich donorów ( $P_{Ga}$ ) można wyjaśnić obserwowane różnice w typie przewodnictwa. W wyniku wygrzewania płytek z kryształu nr 103 przy ciśnieniu par fosforu ~2 atm i temperaturze 1140°C otrzymano materiał półizolujący typu  $n$ , oraz półizolujący typu  $p$  dla płytek z kryształu nr 130 (w kryształach nr 103 jest wyższa koncentracja donorów oraz wyższa koncentracja węgla). Po ponownym wygrzewaniu w temperaturze 1170°C otrzymano materiał półizolujący typu  $p$  z kryształu nr 103, a półizolujący typu „ $i$ ” z kryształu nr 130. Fakt ten wskazuje, że w obydwu grupach materiału generowane są porównywalne koncentracje centrów akceptorowych, tak więc szybciej otrzymujemy materiał typu  $p$  w kryształach, w którym wyjściowo była wyższa koncentracja węgla.



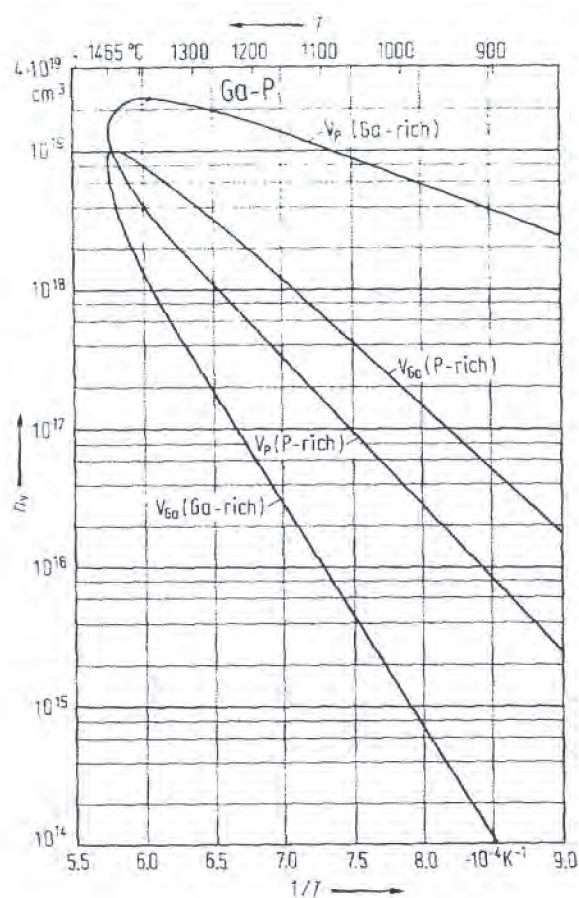
**Rys. 6.** Zmiany koncentracji nośników ładunku dla płytek wygrzewanych przy różnym ciśnieniu par fosforu; płytki z kryształów bezpośrednio po procesie wzrostu (130\_6 nw, 130\_147 nw, 103\_37 nw) oraz z wygrzewanych w bloku: próbka nr (130 w) warunkach  $T = 1170^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 24$  h,  $p_p = 2$  atm oraz próbka nr (103w) w warunkach  $T = 1140^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 24$  h,  $p_p = 2$  atm.

**Fig. 6.** Carrier concentration change of the wafers after annealing under different phosphorus vapor pressure. Wafers were cut from as grown crystals (130\_6 nw, 130\_147 nw, 103\_37 nw), and from bulk annealed: sample nr (130 w) at conditions  $T = 1170^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 24$  h,  $p_p = 2$  atm and sample no (103w) at conditions  $T = 1140^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 24$  h,  $p_p = 2$  atm.

### 3. DYSKUSJA WYNIKÓW

Rozpatrując zjawisko kompensacji ładunkowej w GaP należy brać pod uwagę fakt że:

1. Fosforek galu jest związkiem grupy  $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$  o wysokiej temperaturze topnienia ( $1465^{\circ}\text{C}$ ) oraz wysokiej prężności par fosforu w warunkach równowagi fazowej (32 atm). Czynniki te powodują, że proces wzrostu z fazy ciekłej metodą LEC (*Liquid Encapsulated Czochralski*) odbywa się przy pewnym odchyleniu składu chemicznego od stechiometrii. Przeważnie jest to nadmiar galu, chociaż w pewnych warunkach można otrzymać ciecz o nadmiarze fosforu. Rezultatem krystalizacji z fazy ciekłej GaP o składzie odbiegającym od stechiometrii, zarówno w kierunku nadmiaru Ga jak też nadmiaru P, może być znacznie zwiększona lub obniżona koncentracja wakansów galowych ( $V_{Ga}$ ) lub fosforowych ( $V_P$ ). Teoretyczną zależność koncentracji tych wakansów od składu chemicznego krystalizowanej cieczy przedstawia Rys. 7.



**Rys.7.** Ga - P. Obliczona koncentracja wakansów  $n_v$  w monokryształach GaP w funkcji odwrotności temperatury;  $V_{Ga}$  - wakanse galowe;  $V_P$  - wakanse fosforowe [12].

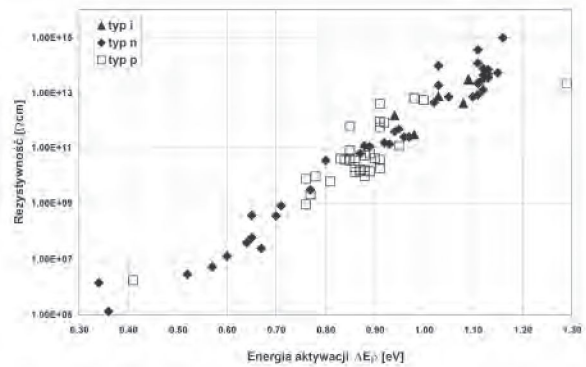
**Fig.7.** Ga - P. Calculated concentration of vacancies  $n_v$  versus reciprocal temperature;  $V_{Ga}$  - Ga vacancies;  $V_P$  - P vacancies [8].



Z analizy zależności przedstawionej na Rys. 7 wynika, że przy niewielkim nadmiarze Ga w cieczy, koncentracja wakansów  $V_{Ga}$  w fazie stałej w temperaturze bliskiej temperatury topnienia jest na poziomie  $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , a koncentracja wakansów  $V_P = 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Różnica ich koncentracji przy krystalizacji z cieczy o niewielkim nadmiarze fosforu jest mniejsza i wynosi  $V_{Ga} \cong 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , a  $V_P = 8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

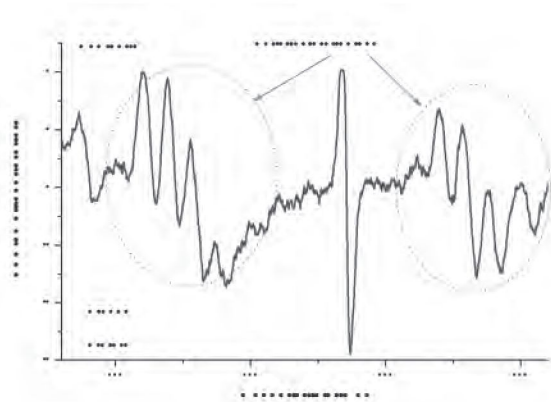
- Poza istniejącymi wakansami występuje w sieci krystalicznej wysoka koncentracja atomów międzywęzłowych obu składników związku [6].
- W monokryształach GaP wartości ruchliwości elektronów i dziur są zbliżone i niskie ( $\mu_p = 130 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $\mu_n = 160 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ), w porównaniu z wartościami dla innymi związkami  $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$  np. GaAs, gdzie ruchliwość elektronów wynosi  $\mu_e \approx 8000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , a dziur  $\mu_p \approx 400 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Ta własność wskazuje, że o typie przewodnictwa decydować będą niewielkie różnice w koncentracjach centrów donorowych i akceptorowych zarówno domieszkowych jak i defektowych.
- Możliwe jest otrzymanie materiału półizolującego przy porównywalnej koncentracji elektronów i dziur i stosunkowo niskiej koncentracji centrów głębokich. Zjawisko to obserwowane jest często w niedomieszkowanych monokryształach fosforu galu wytwarzanych techniką LEC z tygli  $\text{SiO}_2$  o niskiej koncentracji nośników w części początkowej ( $n \leq 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ). Główną domieszką donorową w takim materiale jest krzem, którego koncentracja maleje w kierunku końca kryształu. Przy koncentracji głównego akceptora – węgla poniżej granicy detekcji ( $N_{C \text{ det}} \leq 2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) są one w części końcowej kryształu wysokorezystywne ( $\rho = 10^3 - 10^7 \text{ } \Omega\text{cm}$ ) lub półizolujące ( $\rho > 10^7 \text{ } \Omega\text{cm}$ ). Z pomiarów rezystywności w funkcji temperatury określone są wówczas energie aktywacji wskazujące na położenie poziomu Fermiego. Są to poziomy o energiach (0.4 – 1.2) eV dla różnych wartości rezystywności.
- W wyniku obróbki termicznej materiał półizolujący (wysokorezystywny) otrzymuje się wówczas, gdy zostanie wygenerowana odpowiednia koncentracja akceptorów porównywalna do koncentracji donorów istniejących w kryształach (nie stwierdzono generacji płytkich donorów) oraz odpowiednia koncentracja głębokich centrów. Taki sam rodzaj głębokich centrów odpowiedzialny jest za wysoką rezystywność zarówno w materiale bezpośrednio po procesie monokrystalizacji, jak i po obróbce termicznej.

W materiale o najwyższej rezystywności  $\rho \approx (10^{10} - 10^{13}) \text{ } \Omega\text{cm}$  z pomiarów koncentracji nośników i rezystywności w funkcji temperatury określany jest poziom o energii  $\Delta E \sim 1.1 \text{ eV}$ , który wiązany jest z centrum defektowym  $P_{Ga}$ . Potwierdzają to pomiary EPR (Rys. 9) [13] na próbkach z określonym poziomem  $\Delta E = 1.1 \text{ eV}$ .



**Rys. 8.** Zależność rezystywności od energii aktywacji przewodnictwa.

**Fig. 8.** Resistivity dependence versus conductivity activation energy.

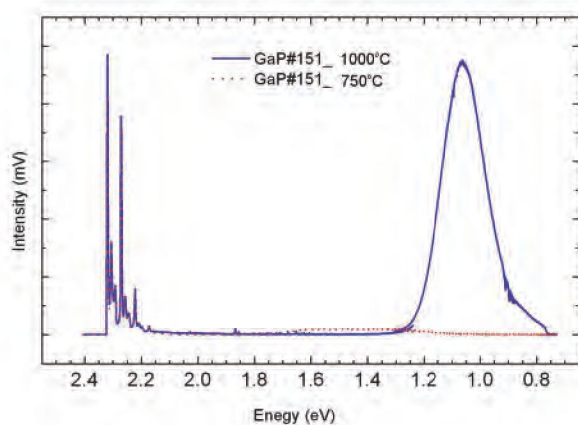


**Rys. 9.** Widmo EPR dla próbki z półizolującego GaP z widoczną linią charakterystyczną dla defektu antystrukturalnego  $P_{Ga}$ .

**Fig. 9.** EPR spectrum SI GaP single crystal with characteristic line of phosphorus antisite.

Generacja głębokich centrów w wyniku wygrzewania widoczna jest także w widmach fotoluminescencyjnych (Rys. 10). Badania tych widm wykazały, że głębokie centra defektowe zaczynają być generowane dopiero w temperaturze  $\sim 1000 \text{ } ^\circ\text{C}$  i jak wynika z pomiarów wykonanych na płytkach uciętych z bloków wygrzewanych w tej samej temperaturze (Tab. 2 próbka nr 145) koncentracja głębokich centrów wzrasta ze wzrostem czasu i temperatury wygrzewania (wyższa koncentracja w wyższych temperaturach),

natomiast typ przewodnictwa otrzymanego w wyniku wygrzewania materiału zależy od koncentracji płytkich akceptorów związanych z atomami węgla istniejącymi w kryształach wyjściowym (Tab. 2) oraz wygenerowanych w wyniku wygrzewania. Kryształ nr 143 o koncentracji węgla  $N_C = 7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  po wygrzewaniu jest wysokorezystywny typu  $p$ , podczas gdy kryształy nr 103, 130, 145, o niższej koncentracji węgla ( $N_C \leq 6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ), wygrzewane w podobnych warunkach jak kryształ nr 143 pozostają typu  $n$ . Rezultaty te sugerują, że w tych samych warunkach wygrzewania generowana jest taka sama koncentracja płytkich defektowych centrów akceptorowych. Najbardziej prawdopodobne jest, że płytkimi centrami akceptorowymi są defekty antystrukturalne  $Ga_p$  powstające w wyniku wydyfundowania atomów fosforu z węzłów sieci krystalicznej. Wówczas międzywęzłowe atomy galu wbudowują się w puste węzły fosforowe ( $Ga_p$ ). Jednocześnie generowane są głębokie centra donorowe – defekty antystrukturalne ( $P_{Ga}$ ). Typ przewodnictwa  $n$  w obszarach brzegowych świadczy, że wydyfundowywanie z tych obszarów jest utrudnione ze względu na wysokie ciśnienie par fosforu w ampule lub następuje wdyfundowanie fosforu znajdującego się w ampule do wnętrza bloku. Za taką interpretacją przemawiają wyniki badań płytek wygrzewanych przy różnym ciśnieniu par fosforu (Rys. 6). Przy niskim ciśnieniu par fosforu w ampule  $p_p = 0.15 \text{ atm}$  otrzymuje się niskorezystywny materiał typu  $p$ . Koncentracja centrów  $P_{Ga}$  maleje ze wzrostem ciśnienia par fosforu w ampule i przy ciśnieniu  $p > 1 \text{ atm}$  jest mało zależna od ciśnienia.



**Rys. 10.** Widma fotoluminescencji dla próbki z monokryształu GaP nr 151 po wygrzewaniu w temperaturze  $T = 750^\circ\text{C}$  i  $1000^\circ\text{C}$ . Widoczny jest pik 1.1 eV dla próbki wygrzewanej w temperaturze  $T = 1000^\circ\text{C}$  [14].

**Fig. 10.** Photoluminescence spectra of sample from GaP single crystal no 151 after annealing at  $T = 750^\circ\text{C}$  and  $1000^\circ\text{C}$  temperature with visible peak at 1.1 eV.

Dla materiału półizolującego typu  $n$  musi być spełniona zależność:

$$N_{DD} > N_{SA} - N_{SD} \quad (1)$$

gdzie:  $N_{DD}$  - koncentracja głębokich poziomów donorowych,  $N_{SA}$  - koncentracja płytkich poziomów akceptorowych,  $N_{SD}$  - koncentracja płytkich poziomów donorowych.

Typ przewodnictwa będzie zależał od sumarycznej koncentracji donorów i akceptorów. Dla płytek pochodzących z początkowej części kryształu (próbka nr 130 I – Tab. 2) po wygrzewaniu w warunkach  $T = 1170^\circ\text{C}$ ,  $t = 24 \text{ h}$ ,  $p_p = 0.5 \text{ atm}$  otrzymuje się materiał typu  $p$ , a po wygrzewaniu w warunkach:  $T = 1170^\circ\text{C}$ ,  $t = 24 \text{ h}$ ,  $p_p = 1 \text{ atm}$  otrzymuje się materiał o rezystywności  $\rho > 10^{10} \Omega\text{cm}$  o samoistnym typie przewodnictwa „ $i$ ”. Wyraźnie zdefiniowany typ przewodnictwa dla płytek wygrzewanych przy ciśnieniu  $p_p = 0.5 \text{ atm}$  spowodowany jest generacją wyższej koncentracji centrów akceptorowych. Dla materiału SI typu „ $i$ ” ze względu na niską wartość napięć hallowskich i porównywalne wartości ruchliwości dziur i elektronów oraz wysoką oporność mierzonych próbek (pomiar wykonywane są w zakresie temperatur 450 – 600 K) z aproksymacji do temperatury 300 K otrzymuje się błędnie wysokie ruchliwości nośników ładunku. W tym przypadku prawidłowo określona jest oporność a proces kompensacji zgodny jest z zależnością:

$$N_{DD} \approx N_{SA} - N_{SD} \quad (2)$$

Płytki z tego samego kryształu wygrzane w temperaturze  $1140^\circ\text{C}$  w każdym przypadku są typu  $p$ , gdyż spełniona jest zależność:

$$N_{DD} < N_{SA} - N_{SD} \quad (3)$$

Obserwowany typ  $p$  wynika z faktu, że w temperaturze  $1140^\circ\text{C}$  generowana jest nieznacznie niższa koncentracja głębokich centrów  $N_{DD}$ , natomiast koncentracja powstających akceptorów jest porównywalna do koncentracji akceptorów generowanych w temperaturze  $1170^\circ\text{C}$ . W płytkach z końcowej części kryształu o koncentracji nośników  $n \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  koncentracja donorów jest obniżona (głównym donorem w naszych kryształach jest krzem, którego koncentracja maleje w części końcowej) oraz w tej części kryształu są już wygenerowane centra akceptorowe w czasie procesu monokryształizacji. W wyniku wygrzewania płytek z tego obszaru otrzymuje się materiał typu  $p$ . Obróbka termiczna płytek pochodzących z części wygrzewanych wcześniej w postaci bloków powoduje, że po wygrzewaniu w warunkach  $T = 1170^\circ\text{C}$ ,  $t = 24 \text{ h}$ ,  $p_p = 2 \text{ atm}$  otrzymujemy

materiał o samoistnym typie przewodnictwa „i”, po wygrzaniu w warunkach  $T = 1170^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 24$  h,  $p_p = 2$  atm i warunkach  $T = 1170^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 24$  h,  $p_p = 1$  atm – typu  $p$ . Otrzymane wyniki wskazują, że koncentracja centrów akceptorowych w obu przypadkach jest porównywalna, a o typie przewodnictwa decyduje koncentracja głębokich centrów donorowych, która jest wyższa przy wygrzewaniu w temperaturze  $1170^{\circ}\text{C}$ .

#### 4. PODSUMOWANIE

Poprzez wygrzewanie w parach fosforu możliwe jest uzyskanie półizolujących monokryształów GaP o rezystywności  $\rho \geq 10^7 \Omega\text{cm}$  i typie przewodnictwa  $n$ . W celu uzyskania własności półizolujących niezbędne są kryształy o niskiej koncentracji donorów (głównie Si)  $N_{SD} < 2 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$  i koncentracji węgla  $N_C < 10^{16} \text{cm}^{-3}$ . Za wysoką rezystywność odpowiedzialne są powstające w procesie wygrzewania defekty antystrukturalne  $P_{Ga}$ , które są głębokimi donorami o energii aktywacji  $\sim 1.1$  eV. Generacja głębokich centrów defektowych zachodzi dopiero w temperaturze  $T \geq 1170^{\circ}\text{C}$ . Decydującymi parametrami w obróbce termicznej są: temperatura i czas wygrzewania oraz ciśnienie par fosforu w ampule. Wydaje się, że mechanizm kompensacji powodujący uzyskanie SI GaP jest podobny jak w przypadku SI GaAs.

W procesie wygrzewania generowane są również płytkie centra akceptorowe, których koncentracja jest funkcją temperatury i czasu wygrzewania. Na podstawie własności elektrycznych płytek poddanych wygrzewaniu możliwe jest określenie równowagowej prężności par fosforu w ampule dla badanego zakresu temperatur wygrzewania oraz wyjaśnienie mechanizmu uzyskiwania elektronowego lub dziurowego typu przewodnictwa w kryształach po obróbce termicznej.

#### LITERATURA

[1] Chino K., Kazuno T., Satoh K., Kubota M.: Growth of undoped semi-insulating GaP single crystal and its compensation mechanism, 5<sup>th</sup> Conf. on Semi-insulating III-V Materials, Malmö, Sweden, 1988

[2] Oda O., Yamamoto H., Kainosho K., Imaizumi T., Okazaki H.: Recent developments of bulk III – V materials: annealing and defect control, Defect Recognition and Image processing in Semiconductors and Devices Conference, Santander, 1993

[3] Tanno T., Suto K., Oyama Y., Nishizawa J.: Nonstoichiometric deep levels in Mg-doped GaP epitaxial layers, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 6, (2003), 437 – 440

[4] Tanno T., Suto K., Oyama Y., Nishizawa J.: Diffusion of nonstoichiometric defects in n-GaP crystals, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 6, (2003), 441 – 443

[5] Yu T.J., Tanno T., Suto K., Nishizawa J.: Controlled vapor-pressure heat-treatment effect on deep levels in liquid-encapsulated Czochralski-grown GaP crystals, *Journal of Electronic Materials*, 31, 6, (2002), 591-596

[6] Tanno T., Suto K., Oyama Y., Nishizawa J.: Increase of GaP green LED efficiency with pre-annealing of the substrate, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 6, (2003), 433 – 435

[7] Look D.C.: Annealing and thermal cycling effects in semi-insulating GaAs, Proceedings of the 5<sup>th</sup> Conference on Semi-insulating III-V, Malmö 1988, 1-10

[8] Hruban A., Strzelecka St., Orłowski W., Wnuk A., Surma B., Jurkiewicz-Wegner E., Piersa M., Dolecka H., Pawłowska M., Mirowska A.: Badanie wpływu składu chemicznego na własności niedomieszkowanych monokryształów GaP - Sprawozdanie ITME, 2007

[9] Kolcow G.I., Jurczuk S.J., Aleszyn W.D., Kunackin J.I.: Obrazowanie głębokich centrów w fosfidie gale pri sozdanii jonno-implantirovannykh fotoczuvtivnykh struktur, *Fizika i Technika Poluprovodnikov*, 24, 5, (1990), 782 – 787

[10] Honggi Xu: Electronic structure of neutral and charged vacancies in Ga – related III, V compound semiconductors, *J. Appl. Phys.* 68, 8, (1990), 4077 – 4086

[11] Jasiński J., Kamińska M.: Antisites defects in GaP, *Proceedings of the XXII International School of Semiconducting Compounds*, Jaszowiec, 1993, 579 – 582

[12] Encyklopedia Landolt\_Börnstein, vol.17, 1984

[13] Strzelecka St., Surma B., Hruban A., Jurkiewicz-Wegner E., Piersa M., Orłowski W., Mirowska A.: Opracowanie metody określania koncentracji węgla w monokryształach GaP oraz wpływu obróbki termicznej na ich własności, Sprawozdanie ITME 2006 r.

[14] Strzelecka St., Hruban A., Orłowski W., Jurkiewicz-Wegner E., Piersa M., Pawłowska M., Mirowska A.: Badanie niejednorodności rozkładu własności elektrycznych i strukturalnych niedomieszkowanych monokryształów, Sprawozdanie ITME 2008 r.

## SUMMARY

### ANNEALING INFLUENCE ON THE ELECTRICAL PROPERTIES OF GaP SINGLE CRYSTALS

Influence of annealing conditions on the properties of undoped gallium phosphide crystals obtained from the melt: near stoichiometric, with gallium excess or phosphorus excess, as well as with different carbon concentration was investigated. Monocrystalline

blocks with a thickness of 10 – 20 mm and wafers with a thickness of  $\sim 700 \mu\text{m}$  were annealed. Annealing conditions such as the temperature, time and phosphorus vapor pressure in the ampoule allowing for obtaining semi-insulating material, were determined. It was confirmed that as result of annealing undoped GaP crystals with the carrier concentration  $n = (2 - 5) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  and carbon concentration  $N_C \leq 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  we can obtain SI  $n$ -type material. At the carbon concentration  $N_C \sim 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  the SI material of  $p$ -type can be obtained.

**Keywords:** GaP, annealing, SI crystal, electrical properties

## OPTICAL STUDIES OF UNDOPED GaP GROWN BY LEC METHOD

Barbara Surma<sup>1</sup>, Artur Wnuk<sup>1</sup>, Mirosław Piersa<sup>1</sup>, Stanisława Strzelecka<sup>1</sup>, Mariusz G. Pawłowski<sup>1</sup>, Elżbieta Jurkiewicz-Wegner,

<sup>1</sup>Institut Technologii Materiałowych Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa  
e-mail: barbara.surma@itme.edu.pl

The features of undoped LEC GaP crystals with particular emphasis on their luminescence properties are presented. Hall and GDMS measurements revealed that C and Si are the main residual shallow impurities. Semi-insulating features of the samples were controlled by the presence of the phosphorous anti-site defect,  $\text{P}_4\text{P}_{\text{Ga}}$ . Its presence was confirmed by ESR measurements as well as the emission at 1.05 eV. For  $p$ -type samples with phosphorous antisite defect,  $\text{P}_4\text{P}_{\text{Ga}}$ , and high carbon concentration an emission at 1.9 eV has been observed. We tentatively assign this emission to the recombination of the excitons bound with isoelectronic complex  $\text{P}_{\text{Ga}}\text{C}_{\text{P}}$ . A deep-centre luminescence with the maximum at 1.33 eV was dominant in  $n$ -type GaP and in electron-irradiated samples. The obtained results indicate that this emission results from native defect complex.

**Key words:** GaP, photoluminescence, native defects, Hall measurements, ESR

## 1. INTRODUCTION

Unintentionally doped 2 – 3” diameter GaP crystals recently became of great interest for their application as an optical material in the infrared spectral region. Despite the fact that optical and electrical features of GaP were intensively studied 30 – 40 years ago, problem of native defects creation in

undoped GaP crystals grown by the liquid encapsulated Czochralski method (LEC) is still unsolved. It is known that electrical parameters of undoped GaAs [1] or InP [2 - 3] grown by the LEC method are controlled by isolated native defects [2] or by their complexes with residual impurities [4]. Among them, anion antisite defects are the most common defects in III-V compounds. Vacancies in the P sublattice with concentration of some  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  have also been observed in as-grown GaP [2]. Isolated antisite defects ( $\text{P}_{\text{Ga}}$ ) with concentration of  $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  have been detected in Zn-doped GaP by electron spin resonance experiments (ESR) [2]. In  $n$ -type GaP, however, the concentration of  $\text{P}_{\text{Ga}}$  defects has been found to be in the range below  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . GaP is also known as a semiconductor in which isoelectronic (neutral) complexes are relatively easily formed [2, 5-6].

We found that electrical parameters of unintentionally doped LEC-grown GaP crystals can change markedly along the crystal, as well as among different crystals. This suggests that native defects or complexes associated with the native defects, can play an important role in defining the properties of undoped GaP crystals. It is commonly known that it is very difficult to control precisely the phosphorous pressure in LEC technique and consequently the