

OKREŚLANIE KONCENTRACJI WĘGLA W MONOKRYSTAŁACH GaP NA PODSTAWIE WIDM ABSORPCYJNYCH W PODCZERWIENI

Stanisława Strzelecka¹⁾, Barbara Surma¹⁾, Andrzej Hruban¹⁾, Elżbieta Jurkiewicz-Wegner¹⁾, Mirosław Piersa¹⁾, Waław Orłowski¹⁾, Aleksandra Mirowska¹⁾

W oparciu o pomiar absorpcji na lokalnych modach drgających (LVM) opracowano warunki pomiaru i krzywą kalibracji pozwalającą na określenie koncentracji węgla w niedomieszkowanych monokryształach GaP. Granice detekcji w temperaturach 12 K i 300 K wynoszą odpowiednio $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ i $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Badania metodą *Glow Discharge Mass Spectroscopy* (GDMS) wskazują, że granicą detekcji dla tej metody jest $N_c \geq 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Pomiary hallowskie w funkcji temperatury wskazują, że węgiel jest głównym akceptorem w niedomieszkowanych monokryształach GaP.

1. WSTĘP

W chwili obecnej dużym zainteresowaniem ze strony odbiorców cieszy się niedomieszkowany fosforek galu (GaP), typu n o koncentracji nośników ładunku $n \leq 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, w tym półizolacyjny (semi - insulating – SI) GaP o rezystywności $\rho > 10^7 \Omega \text{ cm}$. Do wytworzenia takiego materiału niezbędne jest zastosowanie materiałów wysokiej czystości oraz opracowanie warunków procesu technologicznego zapewniających niski poziom domieszek donorowych i akceptorowych. Głównymi resztkowymi domieszkami donorowymi w GaP są:

- krzem w podsieci galu (Si_{Ga}) pochodzący z tygła kwarcowego,
 - siarka w podsieci fosforu (S_{P}) będąca zanieczyszczeniem fosforu .
- Resztkowymi domieszkami akceptorowymi są:
- cynk w podsieci galu (Zn_{Ga}) – zawarty w materiałach wsadowych

¹⁾ Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa, e-mail: Stanisława.Strzelecka@itme.edu.pl

- węgiel w podsieci fosforu (C_p) – jego źródłem są elementy grafitowe układów grzejnych.

Koncentracja węgla w kryształach zależy od metody wzrostu [1] i może się wahać od kilku $\times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ w kryształach wzrastających z roztworu galu w zamkniętych ampułach kwarcowych, aż do $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ - $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ w kryształach otrzymywanych w łódkach grafitowych [1]. W kryształach wytwarzanych techniką LEC (*Liquid Encapsulated Czochralski*) węgiel jest dominującym płytkim akceptorem resztkowym. Koncentracja węgla w kryształach GaP otrzymywanych techniką LEC w zależności od warunków procesu technologicznego może zawierać się w granicach $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ - $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Są to wartości znacznie wyższe niż w GaAs ($N_c = 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ - $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). Różnica wynika głównie z wyższej w stosunku do GaAs temperatury topnienia GaP, co powoduje, że topnik B_2O_3 jest bardziej podatny na dekompozycję generując gazowy tlen i w konsekwencji CO.

Celem niniejszej pracy jest przedstawienie metody określania koncentracji węgla w niedomieszkowanych monokryształach GaP na podstawie widm absorpcyjnych w podczerwieni.

2. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Do badań wybrano niedomieszkowane monokryształy GaP wykonane techniką LEC na urządzeniu Mark IV z materiałów wsadowych o czystości 6N5 przy zastosowaniu topnika B_2O_3 o różnej zawartości wody. Koncentracja nośników ładunku określona metodą hallowską w badanych kryształach typu n wynosiła $n \leq 7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. W części kryształów obserwowano na pewnej długości zmianę typu przewodnictwa, początek kryształu był typu n, podczas gdy jego koniec był typu p o koncentracji nośników $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ lub półizolacyjny. Wartości parametrów elektrycznych wybranych kryształów przedstawione są w Tab. 1.

Tabela 1. Parametry próbek z kryształów GaP wybranych do badań.

Table 1. GaP crystals parameters.

Nr próbki	Rezystywność	Ruchliwość hallowska	Koncentracja nośników	Typ przew.	Koncentracja
61He-irr			1.73×10^{15}	n	6.04×10^{15}
73 I	1.64×10^2	120	3.17×10^{14}	n	
74 I	1.13×10^0	98	5.77×10^{16}	n	
74 II	5.29×10^0	99	1.19×10^{16}	n	
80 III	$>10^9$?	7.36×10^{15}
81 II	$>10^9$?	2.02×10^{17}

Określanie koncentracji węgla w monokryształach GaP...

Nr próbki	Rezystywność	Ruchliwość hallowska	Koncentracja nośników	Typ przew.	Koncentracja
87 I	6.18×10^{-1}	130	7.78×10^{16}	n	
87 II	2.33×10^0	106	2.53×10^{16}	p	
92_23	4.69×10^{-1}	119	1.12×10^{17}	n	
92 K ₂ II	4.43×10^0	83	1.70×10^{16}	p	2.05×10^{17}
94_5	1.36×10^0	191	2.45×10^{16}	n	
94_50	4.00×10^0	83	1.88×10^{16}	n	
94_64	2.45×10^0	122	2.09×10^{16}	p	3.5×10^{16}
94_165	1.44×10^0	104	4.60×10^{16}	p	1.0×10^{17}
94_215	5.26×10^{-1}	116	1.02×10^{17}	p	
103_37	3.65×10^0	160	1.27×10^{16}	n	< det.
103_142	6.11×10^0	35	3.77×10^{14}	n	1.1×10^{16}
104_27	2.86×10^0	163	1.34×10^{16}	n	
104_154	1.79×10^8	151	2.31×10^8	p	3.5×10^{16}
106_66	4.06×10^2	97	1.68×10^{15}	n	2.9×10^{16}
106_150	$7.8 \times 10^5 - 3.9 \times 10^7$	40-88	$2 \times 10^{11} - 1.8 \times 10^9$	n	1.5×10^{16}
112_84	$3.1 \times 10^1 - 7.2 \times 10^3$	144-90	$1.4 \times 10^{15} - 9.6 \times 10^{12}$	n	2.6×10^{15}

W pracy wykorzystano następujące techniki badań:

- pomiary parametrów elektrycznych w temperaturze pokojowej i w funkcji temperatury w zakresie temperatur 4 – 500 K,
- pomiary absorpcji w zakresie długości fal $\lambda = 0.5 - 25 \mu\text{m}$ w temperaturze 12 K,
- pomiary luminescencji w temperaturze 6 K,
- pomiary EPR (Electron Paramagnetic Resonance),
- analizę czystości metodą GDMS (Glow Discharge Mass Spectroscopy)
- pomiar głębokich poziomów metodą PITS (Photoinduced Transient Spectroscopy).

Dla opracowania warunków pomiaru koncentracji węgla wybrano próbki o grubości 0.4 – 2 mm dwustronnie polerowane. Pomiary prowadzono na płytkach z kryształów bezpośrednio po procesie wzrostu „as grown”.

3. WYNIKI I DYSKUSJA

Z rozważań teoretycznych [2-3] wynika, że węgiel jako domieszka amfoteryczna w większości związków A^{III}B^V (GaAs, GaP, AlGaAs), za wyjątkiem InP [3] wbudowuje się w węzły pierwiastka z grupy V (As, P) i jest domieszką akceptorową. Jako

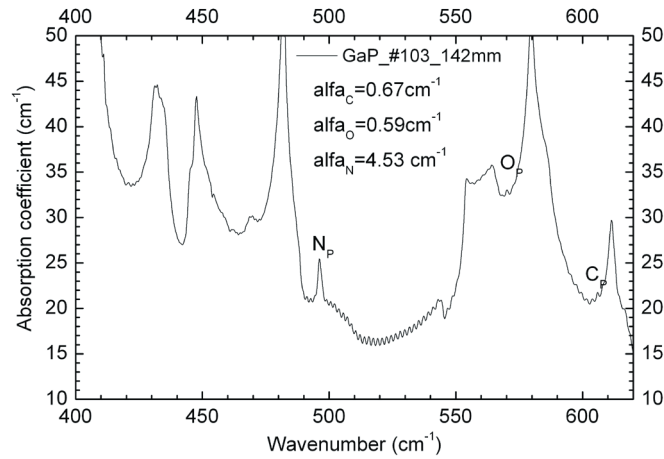
pierwiastek lekki w porównaniu z atomami macierzystymi sieci posiada on charakterystyczne drgania sieciowe, tzw. lokalne mody drgające (LVM – Local Vibration Mode). Charakterystyczny dla węgla pik absorpcyjny występuje w temperaturze 12 K dla liczby falowej 605.7 cm^{-1} [4].

W obszarze widmowym ($450\text{--}650\text{ cm}^{-1}$) obserwowane są także piki absorpcyjne związane z wbudowanymi w węzły fosforowe atomami azotu N_p (liczba falowa 496 cm^{-1}) i tlenu O_p (liczba falowa 570 cm^{-1}). Piki te leżą w obszarze absorpcji związanej z dwufononowymi drganiami sieciowymi, co utrudnia pomiar i wymaga zastosowania metody referencyjnej. Ponadto w obszarze widmowym występuje silna absorpcja na swobodnych nośnikach ograniczająca zakres pomiaru dla próbek o wyższych koncentracjach nośników.

Przykładowe przebiegi zmian współczynnika absorpcji w zakresie widmowym $400\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ dla kryształów o różnej koncentracji węgla przedstawione są na Rys. 1-3. Na rysunkach α_C oznacza wartość współczynnika absorpcji dla węgla, α_N wartość współczynnika absorpcji dla azotu, a α_O dla tlenu. Ze względu na absorpcję na swobodnych nośnikach, pomiar absorbancji możliwy był dla próbek o koncentracji nośników ładunku $n \leq 5 \times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$. W przypadku wyższej koncentracji zastosowano napromieniowanie elektronami w celu kompensacji materiału. Dawka napromieniowania wynosiła $1 \times 10^{17}\text{ cm}^{-2}$. Napromieniowanie prowadzono w temperaturze pokojowej. Wyniki pomiarów dla takiej próbki przedstawione są na Rys. 4.

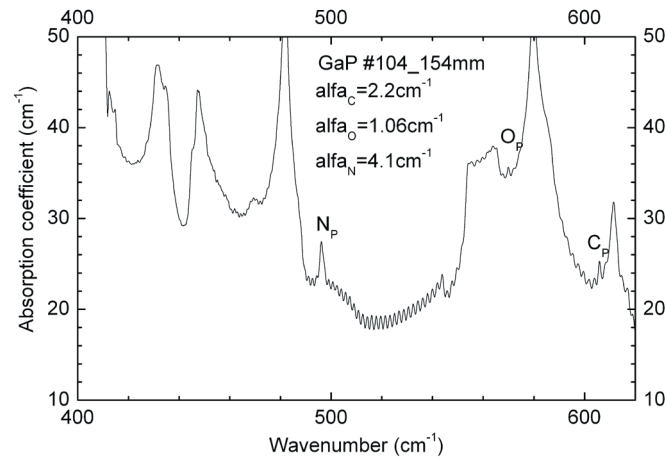
Pomiary absorbancji dla wszystkich próbek wykonywane były w temperaturze 12 K. Przeprowadzono także pomiary absorbancji w temperaturze pokojowej. Wyniki pomiarów w temperaturze pokojowej oraz porównanie ich z wynikami pomiarów w 12 K przedstawione są na Rys. 5. Widmo próbki nr 81 II 12 K (Rys. 5) przedstawia przebieg absorbancji dla kryształu niedomieszkowanego GaP o najwyższej wartości współczynnika absorpcji α ($\alpha = 12.6\text{ cm}^{-1}$), a oznaczonej nr 81 II – RT – wynik pomiaru dla tej samej próbki w temperaturze pokojowej. Widmo oznaczone RT 106_150 jest wynikiem pomiaru absorbancji w kryształach o wartości współczynnika absorpcji $\alpha = 0.956\text{ cm}^{-1}$ w 12 K. Wartości absorbancji w RT dla takiej próbki traktowane są jako linia bazowa reprezentująca próbkę o zawartości węgla poniżej granicy detekcji w RT. Widmo oznaczone jako delta 81 II – RT przedstawia wynik absorbancji dla kryształu nr 81 II RT po odjęciu widma próbki nr 106-150, z niską koncentracją węgla. Jak widać z rezultatów przedstawionych na Rys. 5 granicą detekcji w pomiarach RT jest wartość $\alpha \cong 1\text{ cm}^{-1}$ co odpowiada koncentracji węgla $N_C \sim 1 \times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$. Przy pomiarach w temperaturze 12 K granica detekcji wynosi $\alpha \approx 0.1\text{ cm}^{-1}$ ($N_C \sim 1 \times 10^{15}\text{ cm}^{-3}$).

Określenie koncentracji węgla z pomiaru w temperaturze pokojowej możliwe jest tylko dla próbek o wysokiej koncentracji węgla $N_C > 1 \times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$ (Rys. 5), przy niskich koncentracjach węgla $N_C < 1 \times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$ konieczne są pomiary w niskich temperaturach.



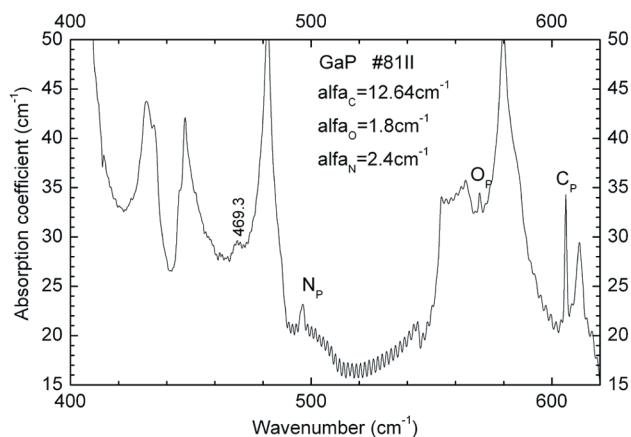
Rys. 1. Współczynnik absorpcji α w funkcji liczby falowej dla kryształu nr 103_142 (koncentracja węgla wynosi $N_C = 1.1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). Temperatura pomiarowa – 12 K.

Fig. 1. Absorption coefficient α versus wave number on GaP no 103_142 crystal (carbon concentration $N_C = 1.1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). Measurement temperature 12 K.



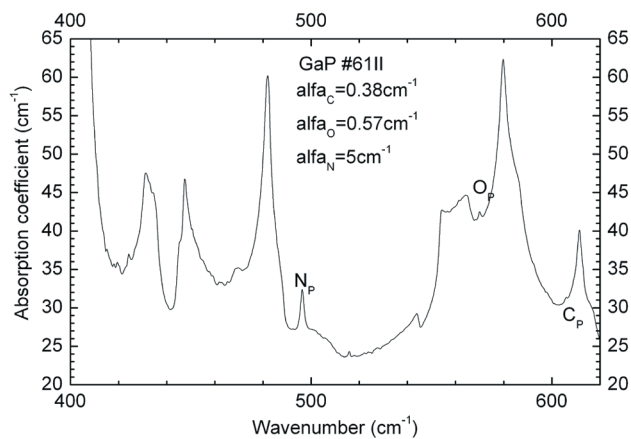
Rys. 2. Współczynnik absorpcji α w funkcji liczby falowej dla kryształu nr 104_154 (koncentracja węgla wynosi $N_C = 3.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). Temperatura pomiarowa – 12 K.

Fig. 2. Absorption coefficient α versus wave number on GaP no 104_154 crystal (carbon concentration $N_C = 3.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). Measurement temperature 12 K.



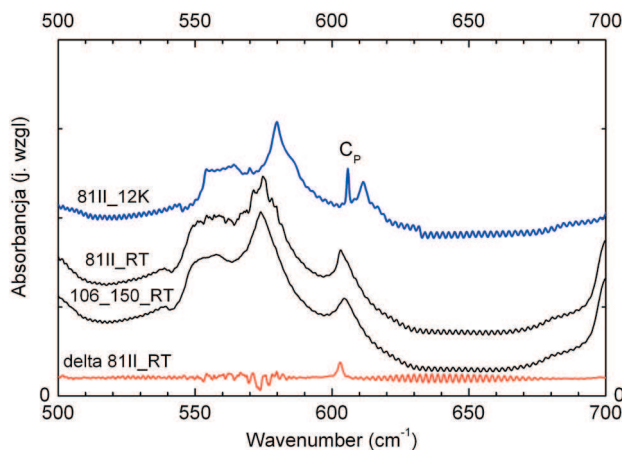
Rys. 3. Współczynnik absorpcji α w funkcji liczby falowej dla kryształu nr 81II (koncentracja węgla wynosi $N_C = 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$). Temperatura pomiarowa – 10 K. Pozostałe widoczne na rysunku linie pochodzą od drgań sieci.

Fig. 3. Absorption coefficient α versus wave number on GaP no 81 II crystal (carbon concentration $N_C = 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$). Measurement temperature 12 K. Other indefinite on the figure lines descend from lattice vibrations.



Rys. 4. Współczynnik absorpcji α w funkcji liczby falowej dla napromieniowanej próbki nr 61 II (koncentracja węgla wynosi $N_C = 6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$). Temperatura pomiarowa – 12 K.

Fig. 4. Absorption coefficient α versus wave number on GaP no 61 II crystal (carbon concentration $N_C = 6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$). Measurement temperature 12 K.



Rys. 5. Widma absorbancji dla kryształów GaP nr 81 II (koncentracja węgla wynosi ($N_C = 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) i 106 ($N_C = 1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). Pomiary wykonano w temperaturze 12 K oraz w temperaturze pokojowej RT.

Fig. 5. Absorption spectra on GaP no 81 II (carbon concentration $N_C = 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) and GaP no 106 (carbon concentration $N_C = 1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) crystals. Measurements were performed at 12 K and room temperature RT.

Do ilościowego określenia koncentracji węgla z pomiarów absorpcyjnych niezbędna jest kalibracja. Jedną z metod pozwalającą na ilościowe określenie koncentracji domieszek są pomiary metodą GDMS. Niestety, w przypadku określania koncentracji węgla metodą GDMS (Tab. 2) nie uzyskano zadowalających wyników ze względu na niekontrolowaną zawartość w komorze pomiarowej. Koncentracja węgla określona metodą GDMS dla próbki nr 87 II wynosi $1.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ i jest znacznie zawyżona. Badana próbka była typu „p” o koncentracji nośników p = $2.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ i koncentracji domieszki donorowej $1.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Takie wyniki wskazują, że wartość koncentracji węgla określona metodą GDMS jest zawyżona o (1.5 – 2) rzędów wielkości. Współczynnik kalibracji pozwalający na określenie koncentracji węgla z pomiarów absorpcji oszacowano na podstawie danych literaturowych [1, 4]. Krzywa kalibracji przedstawiona jest na Rys. 6, a koncentracja węgla w funkcji współczynnika absorpcji α określona jest zależnością:

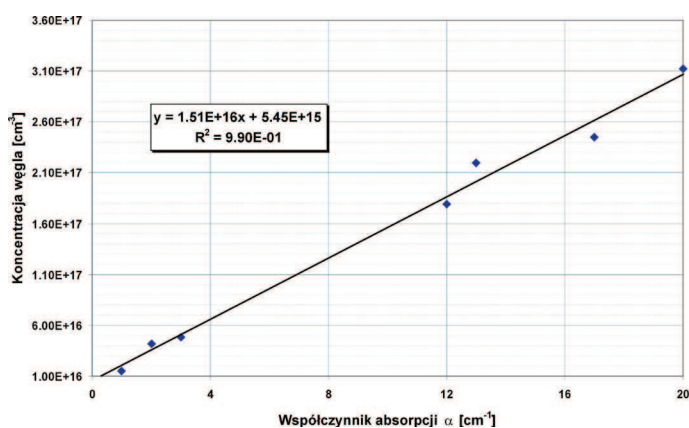
$$N_C = 1.6 \times 10^{16} \times \alpha \text{ [cm}^{-3}\text{]} \quad (1)$$

gdzie: α – współczynnik absorpcji w [cm^{-1}],
 N_C – koncentracja węgla w [cm^{-3}].

Tabela 2 . Wyniki analizy zanieczyszczeń dla próbki z kryształu nr 87 II przeprowadzonych metodą GDMS.

Table 2. GDMS analyse on GaP no 87 II crystal.

Pierwiastek	Zawartość w próbce [ppb]	Koncentracja [cm ⁻³]												
C	22 600	1.12×10^{18}												
Mg	< 0.4	$< 1.98 \times 10^{13}$												
Al	0.6	2.96×10^{13}												
Si	220	1.09×10^{16}												
S	< 18	$< 8.89 \times 10^{14}$												
Cl	2	9.88×10^{13}												
Cr	< 0.5	$< 2.47 \times 10^{13}$												
Mn	1.2	5.93×10^{13}												
Fe	8	3.95×10^{14}												
Ni	< 0.2	$< 9.88 \times 10^{12}$												
Cu	< 2	$< 9.88 \times 10^{13}$												
Zn	5	2.47×10^{14}												
As	120	5.93×10^{15}												
Se	< 5	$< 2.47 \times 10^{14}$												
Mo	< 0.3	$< 1.48 \times 10^{13}$												
Cd	< 4	$< 1.98 \times 10^{14}$ </tr <tr> <td>Sn</td> <td>< 1.3</td> <td>$< 6.42 \times 10^{13}$</td> </tr> <tr> <td>Sb</td> <td>< 0.5</td> <td>$< 2.47 \times 10^{13}$</td> </tr> <tr> <td>Te</td> <td>< 0.5</td> <td>$< 2.47 \times 10^{13}$</td> </tr> <tr> <td>Pb</td> <td>< 0.2</td> <td>$< 9.88 \times 10^{12}$</td> </tr>	Sn	< 1.3	$< 6.42 \times 10^{13}$	Sb	< 0.5	$< 2.47 \times 10^{13}$	Te	< 0.5	$< 2.47 \times 10^{13}$	Pb	< 0.2	$< 9.88 \times 10^{12}$
Sn	< 1.3	$< 6.42 \times 10^{13}$												
Sb	< 0.5	$< 2.47 \times 10^{13}$												
Te	< 0.5	$< 2.47 \times 10^{13}$												
Pb	< 0.2	$< 9.88 \times 10^{12}$												



Rys. 6. Zależność koncentracji węgla w monokryształach GaP od współczynnika absorpcji. Pomiary wykonano w temperaturze 12 K.

Fig. 6. Carbon concentration versus absorption coefficient of GaP single crystals.

Określanie koncentracji węgla w monokryształach GaP...

Wartości koncentracji węgla oraz koncentracji azotu (współczynnik kalibracji z pracy [3]), a także wartości współczynnika absorpcji dla tlenu przedstawione są w Tab. 3.

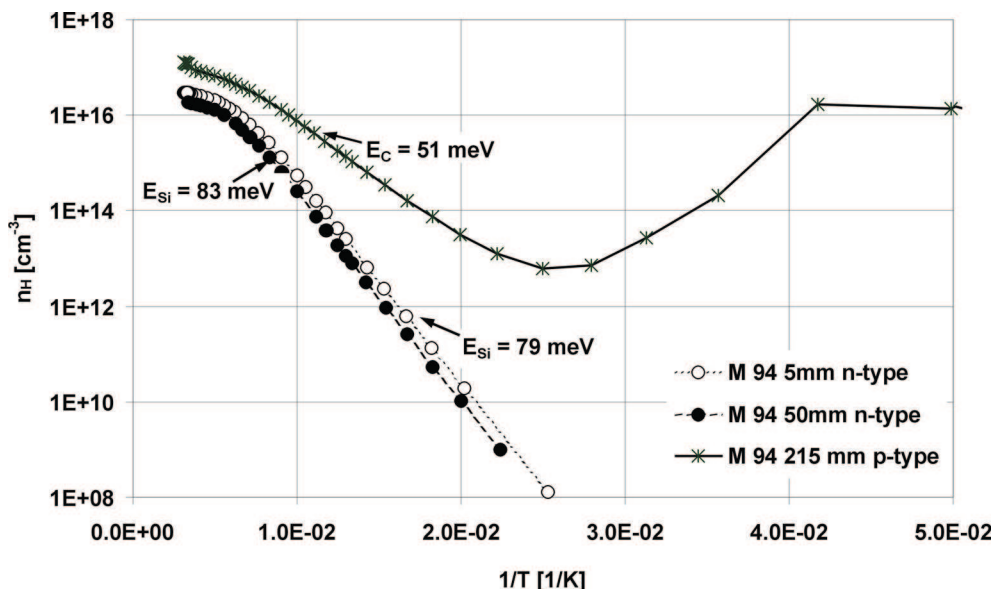
Koncentracja węgla w badanych kryształach była w granicach $1.1 \times 10^{15} - 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, przy czym wartość $1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ jest granicą detekcji. Wyniki analizy GDMS wskazują, że poza węglem w kryształach obserwowane są także akceptory Zn o niskiej koncentracji ($N_{\text{Zn}} \leq 2.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$).

Tabela 3. Zestawienie koncentracji nośników ładunku, współczynników absorpcji węgla, azotu i tlenu oraz koncentracji węgla i azotu dla wybranych kryształów GaP.

Table 3. Carrier concentration, absorption coefficient on carbon, nitrogen, oxygen and carbon and nitrogen concentration on GaP crystals.

Nr kryształu	Koncentr. nośników [cm^{-3}]	Typ	α_c [cm^{-1}]	Koncentr. C [cm^{-3}]	α_N [cm^{-1}]	Koncentr. N [cm^{-3}]	α_o [cm^{-1}]
61 IIe-irr	1.73×10^{15}	n	0.378	6.04×10^{15}	5.04	2.5×10^{17}	0.576
80 III	$<10^5$?	0.46	7.36×10^{15}	2.4	1.2×10^{17}	1.07
81 II	$<10^5$?	12.6	2.02×10^{17}	2.4	1.2×10^{17}	1.8
92K2_102	1.40×10^{16}	p	12.8	2.05×10^{17}	0.68	3.4×10^{16}	5.8
94_64	2.09×10^{16}	p	2.2	3.5×10^{16}	1.9	9.5×10^{16}	3.62
103_37 nw	8.00×10^{15}	n	< det.	-	< det.	-	10.2
103_142	1.80×10^{14}	n	0.67	1.1×10^{16}	4.53	2.2×10^{17}	0.59
104_154	2.31×10^8	p	2.2	3.5×10^{16}	4.1	2.0×10^{17}	1.06
106_66śr.	3.23×10^{15}	n	1.49	2.4×10^{16}	< det.	-	10.7
106_66brz..	1.34×10^{14}	n	2.1	3.4×10^{16}	< det.	-	9.5
106_150	2.00×10^9	n	0.956	1.5×10^{16}	1.58	7.9×10^{16}	1.99
112_84śr.	1.40×10^{15}	n	0.16	2.6×10^{15}	1.02	5.1×10^{16}	2.18
114_177	6.00×10^9	n	3.5	5.6×10^{16}	1.25	6.25×10^{16}	1.86

Dla sprawdzenia, czy w monokryształach występują inne akceptory poza węglem i cynkiem (np. defektowe), przeprowadzono na wybranych próbkach temperaturowe pomiary hallowskie w celu określenia poziomów energetycznych, koncentracji centrów donorowych i akceptorowych. Pomiary parametrów hallowskich w funkcji temperatury przeprowadzono w zakresie temperatur 4 – 500 K. Na Rys. 7 pokazana jest zależność $n = f(1/T)$ dla próbek z kryształu nr 94 wycinanych w różnej odległości od zarodki (kryształ charakteryzował się zmianą typu przewodnictwa w pewnej odległości od początku kryształu).



Rys. 7. Zmiany koncentracji hallowskiej nośników w funkcji odwrotności temperatury dla próbek z kryształu nr 94 pochodzących z różnych odległości od zarodki.

Fig. 7. Carrier concentration versus reciprocal temperature on GaP no 94 crystal on samples from different distance from seed.

Wartości parametrów elektrycznych oraz koncentracja donorów – N_D i akceptorów – N_A oraz wartości poziomów energetycznych dla poszczególnych próbek przedstawione są w Tab. 4.

Tabela 4. Parametry elektryczne oraz koncentracje donorów, akceptorów i energie poziomów energetycznych dla próbek z różnych obszarów kryształu nr 94.

Table 4. Electrical parameters, donors, acceptors concentration and energy levels from different distance from seed on KaP no 94 crystal

Odl. od zarodki [mm]	Typ przew.	Parametry elektryczne w 300K			N_D [cm ⁻³]	N_A [cm ⁻³]	ΔE [meV]	N_C z pom. absorpcji
		ρ [Ωcm]	μ [cm ² /Vs]	n [cm ⁻³]				
5	n	1.36×10^0	191	2.45×10^{16}	6.1×10^{16}	3.0×10^{16}	79	
50	n	4.00×10^0	83	1.88×10^{16}	6.0×10^{16}	4.1×10^{16}	83	3.5×10^{16}
215	p	5.26×10^{-1}	116	1.02×10^{17}	8.3×10^{16}	2.0×10^{17}	51	

Istnieje nieznaczna różnica w wartościach koncentracji akceptorów określana z pomiarów hallowskich metodą dopasowania (korzystając z prawa zachowania ładunku), a koncentracją węgla określoną z pomiarów absorpcji. Poziomy energetyczne określone z nachylenia zależności $nT^{3/2} = f(1/T)$ na płytkach uciętych w odległości 5 i 50 mm od zarodki odpowiadają energii jonizacji Si, który jak podano w Tab. 2 jest

główną domieszką donorową. Według danych literaturowych [4] energia jonizacji Si w GaP wynosi 85.0 meV. W części kryształu o typie przewodnictwa „p” określono poziom o energii 51 meV będący w dobrej zgodności z wartością poziomu energetycznego węgla podaną w pracy [5] wynoszącą 53.2 meV. Świadczy to, że węgiel jest główną domieszką akceptorową w monokryształach GaP.

Istnieje nieznaczna różnica w koncentracji akceptorów określonych z pomiarów hallowskich oraz w energii aktywacji. Różnice te są w granicach błędu pomiaru. Znane domieszki akceptorowe w GaP posiadają znacznie wyższe energie jonizacji np. Zn - 69.7 meV [5]. Być może, że istnieją w tym kryształach centra defektowe. Problem ten wymaga dalszych badań.

4. PODSUMOWANIE

W związkach $A^{III}B^V$ węgiel jest domieszką amfoteryczną i w większości tych związków jest domieszką akceptorową wbudowującą się w węzły pierwiastka V grupy, w przypadku GaP – fosforu C_p . W kryształach GaP otrzymanych techniką LEC, w której wykorzystywane są grafitowe elementy grzejne oraz ze względu na wysoką temperaturę krystalizacji i wysoką prężność par w tych procesach należy się spodziewać wysokiej zawartości tego pierwiastka. Kontrola koncentracji węgla jest bardzo ważna i podobnie jak w przypadku GaAs bazuje na pomiarach absorpcji w podczerwieni.

W wyniku przeprowadzonych badań opracowano krzywą kalibracji, na podstawie której oszacowano koncentrację węgla w badanych kryształach. Pomiar prowadzono w temperaturze pokojowej oraz w 12 K. Granice detekcji dla poszczególnych temperatur wynoszą $N_c \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ dla 300 K oraz $N_c \sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ dla 12 K. Grubość płytek należy dobierać w zależności od koncentracji węgla i nośników prądu (absorpcja na swobodnych nośnikach). Dla próbek o koncentracji nośników $n > 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ konieczne jest obniżenie koncentracji nośników. W naszym przypadku płytki o koncentracji nośników $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ napromieniowywano elektronami o energii 1 MeV (przeprowadzono je w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej). W wyniku napromieniowania otrzymano materiał o niskiej koncentracji nośników. Korzystając z opracowanej metody określono zawartość węgla w kryształach otrzymywanych w różnych warunkach technologicznych.

Koncentracja akceptorów określona z pomiarów hallowskich dla próbek typu n i p wskazuje, że węgiel w GaP jest głównym akceptorem i koncentracja węgla określona z pomiarów absorpcji jest zgodna z koncentracją akceptorów określoną z temperaturowych pomiarów $n = f(1/T)$.

LITERATURA

- [1] Hayes W., Wiltshire M.C.K., Dean P. J.: Local vibrational modes carbon in GaP, *J.Phys. C: Solid St.Phys.*, 3 (1970) 1762-1766
- [2] Weyers M., Shiraishi K.: Carbon in III – V Compounds: A theoretical approach, *J.Appl. Phys.*, 31 (1992) 2483-2487
- [3] Theys B., Benchimol J.L., Rao E.V.K., Chevalier J., Juhel M.: Evidence of hydrogen-carbon interactions in plasma hydrogenated carbon-doped n – InP, *Appl.Phys.Lett.*, 72, 20 (1998) 2568–2570
- [4] Thompson F., Newman R.C.: Localized vibrational modes of light impurities in gallium phosphide, *J.Phys.C: Solid St.Phys.*, 4 (1971) 3249-3257
- [5] Berndt V., Kopylov A.A., Pikhtin A.N.: Optical absorption and structure of acceptor centers in gallium phosphide; *Soviet Physics – Semiconductors*, September 11, 9 (1977) 1044–1048

SUMMARY

DETERMINATION OF CARBON CONCENTRATION IN GaP SINGLE CRYSTALS FROM ABSORPTION SPECTRA IN INFRARED RANGE

Method of carbon concentration assessment in GaP crystals was worked out. It is based on absorption measurement on local vibration modes (LVM). For this method calibration curve and measurement conditions were found. Detection limit at 12 K and 300 K are $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ i $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ respectively. GDMS investigations indicate that limit detection is $N_c \geq 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ for this method. Hall measurements versus reciprocal temperature confirm that carbon is a main acceptor in undoped GaP monocrystals.