

MONOKRYSTAŁY GaAs, InP I GaP DLA ELEMENTÓW OPTYKI W PODCZERWIENI

Stanisława Strzelecka¹, Andrzej Hruban¹, Elżbieta Wegner¹, Mirosław Piersa¹,
Barbara Surma¹, Wacław Orłowski¹, Aleksandra Mirowska¹,
Andrzej Materna¹, Andrzej Gładki¹

Przedstawiono kryteria oceny przydatności monokrystałów GaAs, InP i GaP do wytwarzania elementów optyki podczerwieni (okienka, soczewki). Zbadano wpływ parametrów fizycznych i rodzaju domieszki na wartość transmitancji monokrystałów GaAs, InP, GaP w obszarze podczerwieni. Określono zakres koncentracji nośników dla wymienionych materiałów, w którym zmiany transmitancji związane z absorpcją na swobodnych nośnikach są w granicach błędu. Oceniono przydatność wytwarzanych w ITME monokrystałów GaAs, InP, GaP dla potrzeb optyki podczerwieni.

1. WSTĘP

Jednym z zastosowań materiałów półprzewodnikowych z grupy A^{III}B^V jest wykorzystanie ich własności w optyce podczerwieni do wytwarzania okienek, soczewek i innych elementów optycznych. Dla tych zastosowań, a w szczególności w laserach dużej mocy, poza dużą transmitancją w odpowiednim obszarze widmowym wymagana jest duża wytrzymałość mechaniczna, odporność na szoki termiczne oraz maksymalnie wysoka temperatura pracy. W doborze materiałów na te elementy stosowane są kryteria aplikacyjne – FOM (*Figure of Merit*). Kryterium jakości materiału [1] z punktu widzenia przydatności do wytwarzania elementów optycznych można przedstawić w postaci (1):

$$A = k / \alpha \left[(n-1)\epsilon + \frac{dn}{dT} \right] \quad [W] \quad (1)$$

gdzie: k - przewodność cieplna [W/cmK]
 α - współczynnik absorpcji [cm⁻¹]

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

- n – współczynnik załamania,
 ϵ – współczynnik rozszerzalności termicznej [K⁻¹],
 dn/dT - zmiana współczynnika załamania w funkcji temperatury.

Tabela 1 przedstawia wartości wyrażenia A oraz wybranych własności dla badanych przez nas materiałów tzn. GaAs, InP, GaP. Podano także wartości tych parametrów dla ZnSe, który jest materiałem szeroko stosowanym w laserach dużej mocy na elementy optyczne takie jak soczewki i okienka. Monokryształy GaP i InP posiadają zakres stałej transmitancji dla długości fal $\lambda = (1,5 - 8) \mu\text{m}$ dla GaP i $\lambda = (2 - 9) \mu\text{m}$ dla InP. W materiałach tych powyżej podanych zakresów długości fal obserwuje się piki absorpcyjne charakterystyczne dla tych materiałów związane z oddziaływaniami wielofononowymi sieci krystalicznej. Porównanie ich przydatności na elementy optyczne przeprowadzono dla $\lambda = 4 \mu\text{m}$ (Tab. 1).

Przy wyborze materiału do wytwarzania elementów optycznych szereguje się je wg wartości A, mianowicie wyższa wartość A świadczy o lepszej przydatności materiału na okienka i soczewki wg tego kryterium. Przedstawione w Tab. 1 materiały można uszeregować w następującej kolejności: ZnSe > GaP > GaAs > InP.

Tabela 1. Parametry wybranych związków półprzewodnikowych istotne dla optyki laserów dużej i średniej mocy.

Table 1. Semiconductor compounds parameters important for laser optics in large and middle range power.

Material / Parametry	ZnSe 10.6 μm^*	GaAs 10.6 μm	GaAs 4 μm^*	InP 4 μm	GaP 4 μm
Przewodność cieplna (W/cmK) -k	0,18	0,48	0,48	0,69	1,1
dn/dT	6,10E-5	1,49E-4	1,5E-4	1,65E-4	1,37E-4
Wsp. absorpcji (cm ⁻¹) - α	0,0005	0,01	0,01	0,02	0,01
Wsp. rozsz. termicznej (K ⁻¹) - ϵ	7,57E-6	5,7E-6	5,7E-6		4,65E-6
Wsp. odbicia - n (10.6 μm)		3.271	3.304	3.0986	3.014
A (W)	590 E4	29,63 E4	29,52 E4	19,31 E4	75,15E4
Pojem. cieplna (J/gK)	0,356	0,325			
Twardość (Mohs)		4-5			
Twardość (Knoop) (kg/mm ²)	137	750			

* Wartości wyrażenia A liczone dla $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$ lub $4 \mu\text{m}$.

Innym, bardzo ważnym kryterium z punktu widzenia zastosowań materiału na elementy optyczne, jest jego odporność na szoki termiczne. Jest ona istotna ze względu na warunki pracy tych elementów, gdzie oświetlona laserem część ich powierzchni nagrzewa się miejscowo a powstające różnice temperatury pomiędzy różnymi obszarami są bardzo duże. Odporność na szoki termiczne określona jest zależnością (2):

$$R = \frac{\sigma (1 - \nu) k}{\varepsilon E} \quad (2)$$

gdzie: σ - wytrzymałość mechaniczna [MPa],
 ν - stała Poissona,
 k - przewodność cieplna [W/mK],
 ε - współczynnik rozszerzalności termicznej [K^{-1}],
 E - Moduł Younga [GPa].

Wartości R dla badanych przez nas materiałów przedstawione są w Tabeli 2.

Tabela 2. Parametry wpływające na odporność na szoki termiczne.

Table 2. Parameters influencing for relative resistance to failure by thermal stress.

Materiał	R	Wytrzymałość σ [MPa]	Stała Poissona ν	Przewodność cieplna k [W/mK]	Wsp. rozszerzalności termicznej ε [$10^{-6} K^{-1}$]	Moduł Younga E [GPa]
GaAs	7,4	130	0,33	48	5,7	86-144
GaP	10	100	0,31	110	5,3	143, 103
InP	~ 9	~ 60	0,36	69	4,5	61
ZnSe	1,3	52, 55	0,28	0,18	7,57	70, 67

Przy zdefiniowanej zgodnie z równaniem (2) odporności na szoki termiczne omawiane materiały (GaAs, InP, GaP) znajdują się wśród bardziej odpornych i można je uszeregować w następującej kolejności:

SiC > Si > (GaP, szafir, InP, GaAs, Ge) > (szkła prasowane, MgO, ZnS) > (ZnSe, ALON, Y_2O_3 , spinel, MgF_2) > CaF_2 .

Innym bardzo ważnym kryterium jest zakres temperatur, w jakich mogą pracować okienka lub soczewki, tzn. w jakiego rodzaju laserach mogą być stosowane. Związki z grupy $A^{III}B^V$ są bardzo dobrymi materiałami do wytwarzania elementów optycznych

pracujących w temperaturze pokojowej. Ograniczeniem temperaturowym dla tych materiałów jest zwiększająca się absorpcja na swobodnych nośnikach wynikająca z przejść pasmo-pasmo.

Tabela 3. Zakres pracy elementów optycznych z różnych materiałów półprzewodnikowych.

Table 3. The work range of optics elements made from various semiconductor compounds.

Materiał	Obszar transmisji [μm]	Maksymalna temperatura pracy [$^{\circ}\text{C}$]	Transmitancja [%] (dla dłg fali 5 μm)	Zastosowanie w laserach
GaAs	1,5 – 14	~ 400	54 – 58*	średniej i niskiej mocy
GaP	1 – 8	~ 600	60 – 65*	średniej i dużej mocy
InP	0,9 – 9	~ 380	~58	średniej mocy
ZnSe	0,8 – 14	~ 650	65 – 70*	dużej mocy
Ge	2 – 12	~ 100	45 – 50*	niskiej i średniej mocy
Si	1,2 – 5	~ 250	50 – 60*	niskiej i średniej mocy

* Wartości transmitancji dla GaAs, InP i GaP podane są wg wyników naszych badań i pokrywają się z danymi literaturowymi [2].

Średnie wartości transmitancji dla poszczególnych materiałów, graniczne temperatury pracy oraz zakresy długości fal odpowiadające stałej transmitancji są zamieszczone w Tab. 3, gdzie dla porównania podano także dane o zastosowaniu dla ZnSe, Ge i Si

Przedmiotem niniejszej pracy były badania mające na celu ocenę własności optycznych wytwarzanych w ITME monokryształów GaAs, InP i GaP pod kątem ich aplikacji w elementach optyki laserowej. Badano również jakie czynniki technologiczne mogą wpływać na poziom transmitancji w tych monokryształach.

2. EKSPERYMENT

W pracy badano wpływ rodzaju domieszki, stopnia czystości materiału i struktury defektowej, a także obróbki termicznej na transmitancję oraz wartość współczynnika absorpcji w obszarze podczerwieni w monokryształach InP, GaP, GaAs o niskiej koncentracji nośników (niedomieszkowanych lub domieszkowanych atomami metali przejściowych).

Do badań wybrano 3 grupy materiałów:

- I półizolacyjny SI GaAs niedomieszkowany (nd), niskooporowy GaAs nd o koncentracji nośników $n \sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, SI GaAs:Cr, SI GaAs:In
- II InP nd, SI InP:Fe, SI InP:Ti
- III GaP nd, SI GaP:Cr, SI GaP nd.

Kryształy GaAs poddawane były standardowej obróbce termicznej z szybkim studzeniem (WS) w 950°C przez 4 h. Dla większości kryształów GaAs przeprowadzono także 3 stopniową obróbkę termiczną (MA3) w następujących warunkach:

$1120^\circ\text{C}/5 \text{ h} + 560^\circ\text{C}/1,5 \text{ h} + 950^\circ\text{C}/4 \text{ h}$ z szybkim studzeniem

Wszystkie kryształy poddano następującym badaniom:

- pomiary parametrów Hall'a w temperaturze 300 K oraz w funkcji temperatury w zakresie 300 – 400 K,
- pomiar koncentracji węgla w GaAs, chromu w GaAs i żelaza w InP,
- pomiar koncentracji centrów EL 2 (GaAs),
- pomiar gęstości dyslokacji (EPD),
- określenie zawartości zanieczyszczeń metodą GDMS (Glow Discharge Mass Spectrometry),
- pomiar gęstości precypitatów metodą LST (Light Scattering Tomography)
- pomiar transmitancji i absorbcji w zakresie długości fal 0.5 – 20 μm .

Pomiary transmitancji prowadzono na płytkach o grubości 2 – 5 mm dwustronnie polerowanych.

2.1. Badania GaAs

Parametry kryształów GaAs wybranych do badań przedstawione są w Tab. 4, a w Tab. 5 zamieszczono wyniki analizy niektórych zanieczyszczeń określone metodą GDMS. Oporność kryształów zawierała się w zakresie $0,1 - 10^8 \Omega\text{cm}$, zaś koncentracji nośników zawierała się w zakresie $10^7 - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Ponadto kryształy różniły się koncentracją węgla, koncentracją centrów EL2, rodzajem domieszki, gęstością dyslokacji i stopniem czystości. Badane kryształy GaAs, poza oznaczonym jako HM 9, otrzymywane były standardową metodą LEC. Kryształ HM - 9 otrzymany był metodą FLEC (*Fully Liquid Encapsulated Czochralski*). Kryształy otrzymane metodą standardową charakteryzowały się gęstością dyslokacji w zakresie $10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-2}$, podczas gdy w kryształach HM 9 gęstość dyslokacji wynosiła $8,6 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$. Parametry elektryczne kryształu HM 9 nie różniły się od parametrów kryształów otrzymanych metodą standardową. Pomiary transmitancji prowadzono w zakresie długości fal 0,8 - 20 μm . Dla długości fal od 0,8 – 3.3 μm pomiary przeprowadzono na spektrofotometrze Cary 500 f-my Varian, natomiast w zakresie 2,5 – 20 μm do pomiaru wykorzystano spektrofotometr Fouriera f-my Bruker. Dla wszystkich badan-

ych kryształów w zakresie długości fal 2 – 12 μm wartości transmitancji są stałe. Do badań wybierano tylko kryształy o dużej jednorodności (zmiana T w granicach $\leq 1\%$).

We wszystkich kryształach GaAs dla $\lambda \geq 13\ \mu\text{m}$ obserwuje się piki związane z oddziaływaniami wielofononowymi, które są charakterystyczne dla tego materiału.

Tabela 4. Zestawienie wartości transmitancji z parametrami elektrycznymi, gęstością dyslokacji, koncentracją atomów węgla i centrów EL2 dla wybranych kryształów GaAs.

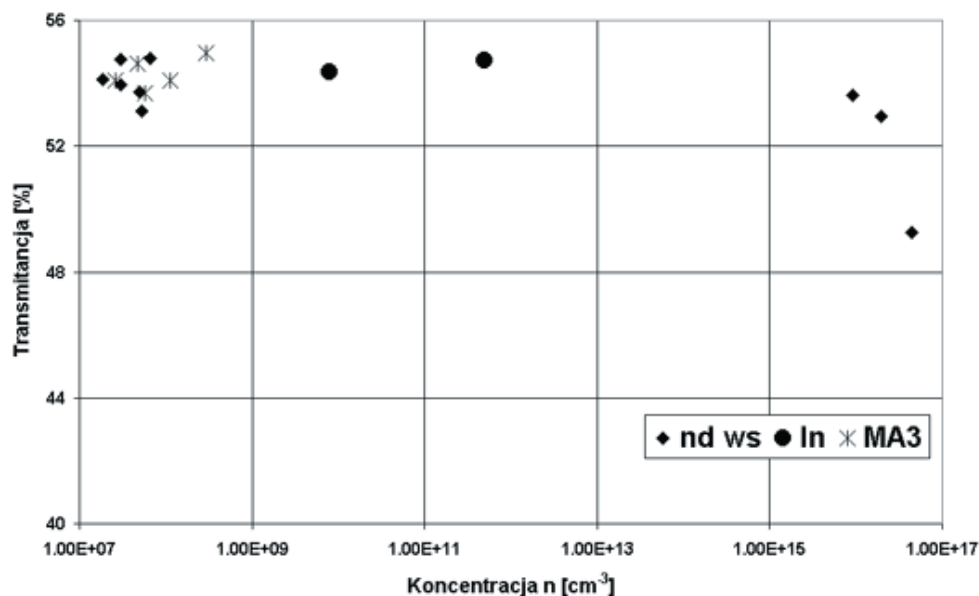
Table 4. Transmittance value, electrical parameters, etch pits density, carbon concentration, EL 2 center concentration for chosen GaAs crystals.

Nr kryształu	Parametry elektryczne			EPD [cm^{-2}]	N_c [cm^{-3}]	$N_{\text{EL}2}$ [cm^{-3}]	T [%] dla $\lambda = 3,2\ \mu\text{m}$
	Oporność właściwa ρ [Ωcm]	Ruchli- wość μ [cm^2/Vs]	Koncen- tracja nośników n [cm ⁻³]				
2042 i nd	$3,86 \times 10^{-2}$	3641	$4,44 \times 10^{16}$	$1,3 \times 10^5$	$< 2 \times 10^{15}$	$1,30 \times 10^{16}$	49,20
2062 I nd	$2,67 \times 10^8$	2851	$8,21 \times 10^6$	$3,3 \times 10^4$	$1,5 \times 10^{16}$	$1,45 \times 10^{16}$	54,33
2069 II nd	$8,03 \times 10^{-2}$	3987	$1,95 \times 10^{16}$	$5,2 \times 10^4$	$< 2 \times 10^{15}$	$1,26 \times 10^{16}$	52,96
2080 II nd	$2,05 \times 10^7$	5769	$5,29 \times 10^7$	$9,6 \times 10^4$	$1,2 \times 10^{15}$	$1,77 \times 10^{16}$	53,13
2085 II nd	$4,26 \times 10^7$	4848	$3,03 \times 10^7$	$5,4 \times 10^4$	$2,4 \times 10^{15}$	$1,55 \times 10^{16}$	53,94
2090 II nd	$7,68 \times 10^6$	5182	$7,68 \times 10^7$	$4,4 \times 10^4$	$4,5 \times 10^{14}$	$1,33 \times 10^{16}$	52,61
2096 II nd	$1,37 \times 10^{-1}$	5002	$9,15 \times 10^{15}$	$9,6 \times 10^4$	$4,5 \times 10^{14}$	$1,54 \times 10^{16}$	53,62
2120 II nd	$7,01 \times 10^7$	4972	$1,79 \times 10^7$	$2,9 \times 10^4$	$1,7 \times 10^{15}$	$1,83 \times 10^{16}$	51,48
HM 9 nw nd	$2,45 \times 10^7$	4084	$6,25 \times 10^7$	$8,6 \times 10^3$	$\sim 2 \times 10^{15}$	$1,3 \times 10^{16}$	54,79
1010 In	$1,18 \times 10^4$	1400	$4,91 \times 10^{11}$	$1,0 \times 10^3$			54,73
1088 In I	$4,70 \times 10^7$	1700	$7,82 \times 10^9$	$2,1 \times 10^3$			54,35
2186 Cr I	$1,28 \times 10^8$	3346	$1,46 \times 10^7$	$3,3 \times 10^4$		$n_{\text{Cr}}=8,47 \times 10^{15}$	55,84

Tabela 5. Koncentracja domieszek resztkowych w typowych monokryształach GaAs określona metodą GDMS.**Table 5.** Concentration of residual dopants in the typical GaAs crystals assessed by GDMS method.

Nr kryształu	N_{Si} [cm ⁻³]	N_S [cm ⁻³]	N_{Se} [cm ⁻³]	N_{Zn} [cm ⁻³]
2076 I	$2,00 \times 10^{15}$	$1,10 \times 10^{15}$	$7,00 \times 10^{14}$	$2,00 \times 10^{14}$
2076 II	$1,65 \times 10^{15}$	$1,65 \times 10^{15}$	$6,00 \times 10^{14}$	$4,50 \times 10^{14}$
2085 I	$6,00 \times 10^{14}$	$6,50 \times 10^{14}$	$4,00 \times 10^{14}$	$3,50 \times 10^{14}$
2085 II	$1,15 \times 10^{15}$	$1,00 \times 10^{15}$	$4,50 \times 10^{14}$	$5,00 \times 10^{14}$
2120 I	$6,00 \times 10^{14}$	$3,30 \times 10^{15}$	$3,00 \times 10^{14}$	$2,80 \times 10^{15}$
2120 II	$4,00 \times 10^{14}$	$3,15 \times 10^{15}$	$3,00 \times 10^{14}$	$1,75 \times 10^{15}$
2122 I	$6,00 \times 10^{14}$	$9,00 \times 10^{14}$	$3,50 \times 10^{14}$	$2,50 \times 10^{14}$
2122 II	$2,00 \times 10^{14}$	$1,05 \times 10^{15}$	$3,50 \times 10^{14}$	$3,00 \times 10^{14}$

Dla wybranych niedomieszkowanych oraz domieszkowanych In kryształów GaAs badano zależność wartości transmitancji od oporności materiału i koncentracji nośników. Na Rys.1. przedstawiono zależność $T = f(n)$. Jak widać w zakresie koncentracji $10^7 - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ wartości transmitancji są stałe i zawierają się w granicach 53 – 55.5% . Wyraźny spadek wartości transmitancji (poniżej 50%) obserwuje się dla koncentracji $n > 4.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Spadek ten jest związany z absorpcją na swobodnych nośnikach. Podobny przebieg obserwuje się w zależności $T = f(\rho)$. Spadek transmitancji występuje dla $\rho < 0.1 \Omega\text{cm}$.

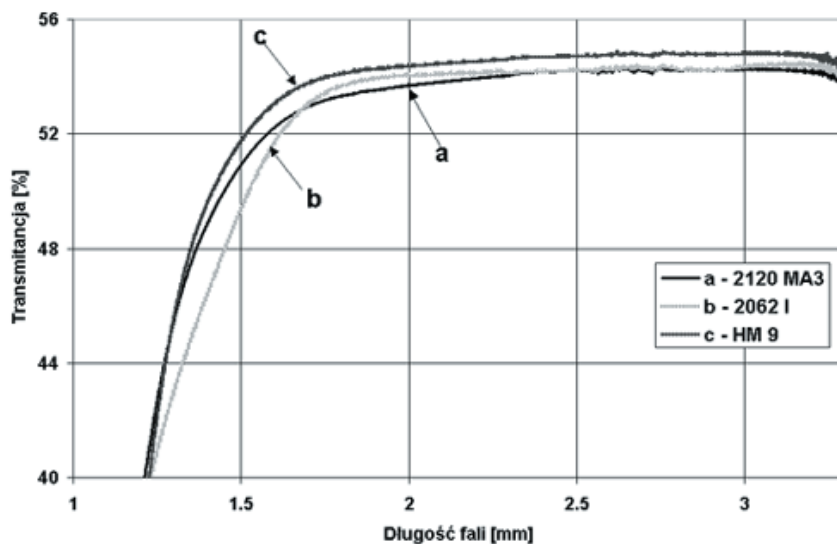


Rys. 1. Zależność transmitancji od koncentracji nośników ładunku dla wybranych kryształów GaAs.

Fig. 1. Transmittance versus carrier concentration for some GaAs single crystals.

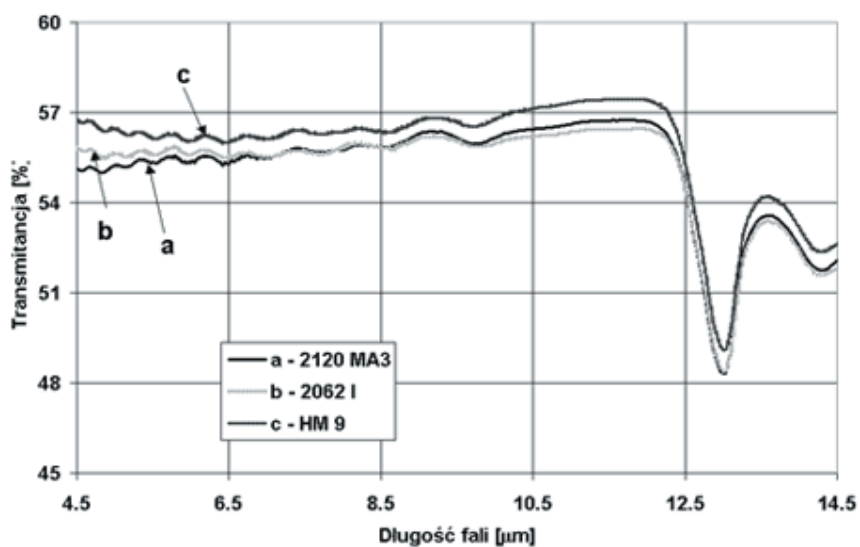
Dla kryształów półizolacyjnych niedomieszkowanych otrzymanych standardową techniką LEC nie zaobserwowano zależności wartości transmitancji od gęstości dyslokacji. Wartość transmitancji w kryształach HM 9 (FLEC) i w kryształach domieszkowanych In (niższe EPD) była nieznacznie wyższa w stosunku do kryształów wykonanych metodą standardową (np.2120II). Nie zaobserwowano wpływu koncentracji węgla, centrów EL2 i zawartości domieszek reszkowych na wartość transmitancji.

Zmiany wartości transmitancji w całym zakresie widmowym dla niedomieszkowanych kryształów SI GaAs wykonanych metodą standardową oraz FLEC przedstawione są na Rys.2a–b.



Rys. 2a. Porównanie widma transmitancji w bliskiej podczerwieni dla niedomieszkowanych kryształów GaAs.

Fig. 2a. Comparison of the transmittance spectra for undoped GaAs crystal at near infrared range.

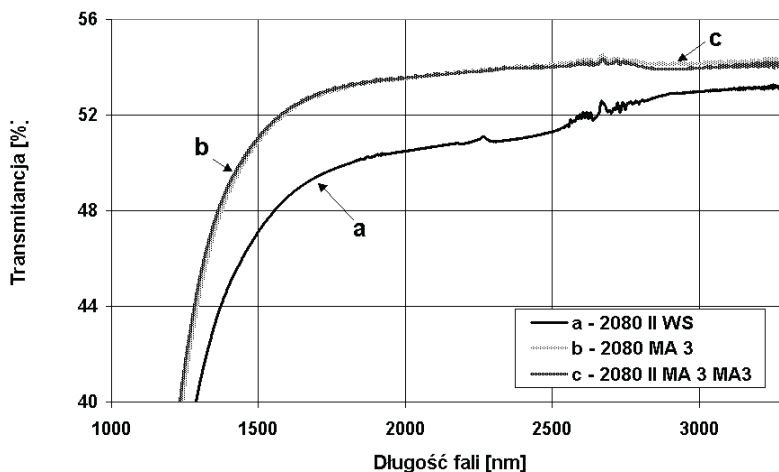


Rys. 2b. Porównanie widma transmitancji w dalekiej podczerwieni dla niedomieszkowanych kryształów GaAs.

Fig. 2b. The comparison of the transmittance spectra for undoped GaAs crystals at far infrared range.

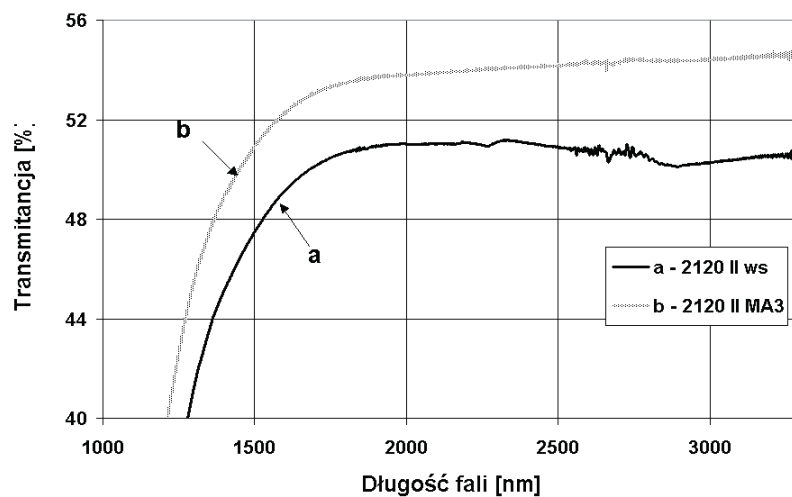
Nieznacznie wyższa wartość transmitancji dla kryształu HM 9 (Rys.2a–b) związana jest prawdopodobnie z lepszą strukturą wewnętrzną tego kryształu. Potwierdzeniem takiej hipotezy mogą być badania wpływu obróbki termicznej na wartość transmitancji kryształów GaAs.

Na Rys. 3. przedstawione są widma transmitancji dla kryształu SI GaAs nr 2080 po standardowej obróbce WS oraz po dwóch kolejnych obróbkach trzystopniowych MA3. Po obróbce typu MA3 obserwuje się wzrost transmitancji w granicach 2%, przy czym już dalsza obróbka termiczna nie powoduje zmian tej wartości. W wyniku obróbki termicznej MA3 zachodzą zmiany parametrów elektrycznych materiału, mianowicie w większości przypadków obserwuje się wzrost ruchliwości oraz nieznaczną zmianę oporności właściwej i koncentracji nośników prądu (Tabela 6). W półizolacyjnych monokryształach wartość ruchliwości nośników prądu uwarunkowana jest rozpraszaniem na ładunku przestrzennym i właśnie obróbka termiczna powoduje redukcję tego rozpraszania, co następuje w wyniku obniżenia gęstości precipitatów As [3]. Przypuszczać należy, że ta poprawa struktury wewnętrznej kryształu odpowiedzialna jest także za wzrost wartości transmitancji po procesie wygrzewania MA3 (Rys. 3–5). Wzrost wartości transmitancji jest różny dla różnych kryształów SI GaAs, np. dla kryształu nr 2090 obserwuje się wzrost ~1% (Rys.5), podczas gdy dla kryształu 2120 (Rys. 4) lub 2080 (Rys. 3) wynosi on 2 – 3%.



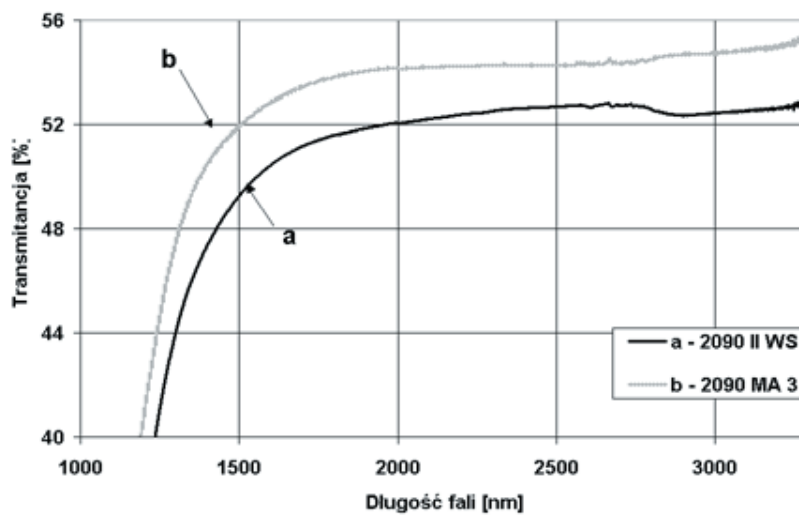
Rys. 3. Widmo transmitancji dla kryształu SI GaAs nr 2080 po różnych obróbkach termicznych.

Fig. 3. Transmittance spectrum of SI GaAs no 2080 after various annealing processes.



Rys. 4. Widmo transmitancji dla kryształu SI GaAs nr 2120 po różnych obróbkach termicznych.

Fig. 4. Transmittance spectrum of SI GaAs no 2120 after various annealing processes.



Rys. 5. Widmo transmitancji dla kryształu SI GaAs nr 2090 po różnych obróbkach termicznych.

Fig. 5. Transmittance spectrum of SI GaAs no 2090 after various annealing processes.

Tabela 6. Porównanie parametrów elektrycznych i transmitancji kryształów po wygrzewaniu standardowym (WS) i trzystopniowym (MA3).**Table 6.** Electrical parameters of GaAs crystals after standard (WS) and 3 – step annealing (MA 3).

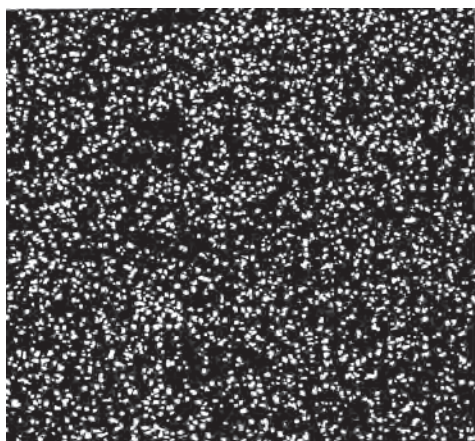
Nr kryształu	Parametry po wygrzewaniu WS				Parametry po wygrzewaniu MA 3			
	Oporność właściwa ρ [Ωcm]	Ruchliwość μ [cm^2/Vs]	Koncentracja nośników n [cm^{-3}]	T [%] dla $\lambda = 3,2 \mu\text{m}$	Oporność właściwa ρ [Ωcm]	Ruchliwość μ [cm^2/Vs]	Koncentracja nośników n [cm^{-3}]	T [%] dla $\lambda = 3,2 \mu\text{m}$
2080 II nd	$2,05 \times 10^7$	5769	$5,29 \times 10^7$	53,13	$1,18 \times 10^{7*}$	4695*	$1,12 \times 10^{8*}$	54,07*
2085 I nd	$5,86 \times 10^7$	5320	$2,01 \times 10^7$		$2,82 \times 10^7$	6520	$3,40 \times 10^7$	54,62
2085 II nd	$4,26 \times 10^7$	4848	$3,03 \times 10^7$	53,94	$2,37 \times 10^7$	6320	$4,18 \times 10^7$	53,68
2090 II nd	$7,68 \times 10^6$	5182	$7,68 \times 10^7$	52,61	$3,81 \times 10^6$	5569	$2,94 \times 10^8$	54,95
2120 II nd	$7,01 \times 10^7$	4972	$1,79 \times 10^7$	50,48	$3,70 \times 10^7$	6450	$2,60 \times 10^7$	54,10

*) Wartości parametrów po dwukrotnej obróbce trzystopniowej MA3

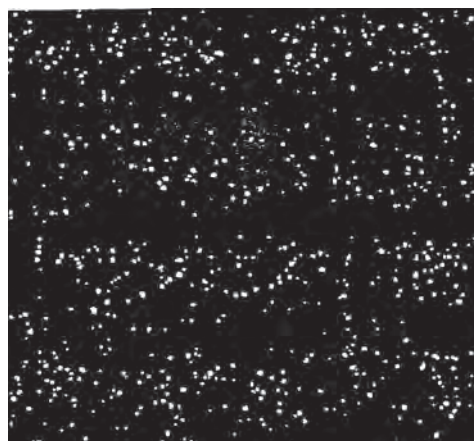
Przedstawione kryształy różniły się w sposób istotny tylko gęstością precypitatów As. Na Rys. 6 przedstawione są obrazy gęstości precypitatów określone metodą LST. W kryształach z wyższą gęstością precypitatów wartości transmitancji są nieznacznie niższe. W tych kryształach nie obserwuje się również wzrostu ruchliwości po procesie MA 3. Wyższą transmitancją charakteryzują się te kryształy, w których po obróbce termicznej MA3 obserwuje się większy spadek gęstości precypitatów As. Należy jednak zauważyć, że zmiany obserwowane w wyniku obróbki termicznej zawierają się w granicach 1 – 3%.

W kryształach HM-9 nw (niewygrzewanym) obserwuje się niską gęstość precypitatów As już przed obróbką termiczną (Rys.6) i niższą gęstość dyslokacji. Prawdopodobnie oba czynniki mają wpływ na wartość transmitancji.

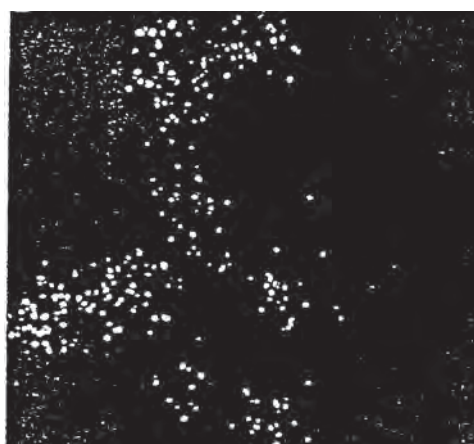
Nieznacznie wyższe wartości transmitancji zaobserwowano w kryształach SI GaAs:Cr nr 2186. Wyższa transmitancja w tym kryształach w stosunku do SI GaAs nd może sugerować, że materiał domieszkowany chromem jest lepszy do wytwarzania elementów optyki podczerwieni.



2080 po WS



2080 po MA3



2120 po WS



2120 po MA3



HM 9 nw

Rys. 6. Obrazy LST mikrowydzieleń w monokryształach SI GaAs nr 2080 i 2120 po różnych obróbkach termicznych oraz obraz LST kryształu HM 9 niewygrzewanego.

Fig. 6. LST images of the precipitates in GaAs single crystals no 2080 and 2120 after annealing and HM 9– as grown.

2.2. Badania monokryształów InP

Do badań własności optycznych InP wybrano monokryształy niedomieszkowane o koncentracji nośników $n \leq 7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ oraz monokryształy półizolacyjne domieszkowane Fe lub Ti. Parametry elektryczne, gęstość dyslokacji i wartość transmitancji przedstawione są w Tabeli 7. Kryształy domieszkowane Fe posiadały oporność właściwą w zakresie $9,7 \times 10^6 - 6 \times 10^7 \text{ } \Omega\text{cm}$ i różniły się koncentracją żelaza w zakresie $5 \times 10^{16} - 1,35 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Gęstość dyslokacji w tych kryształach była w zakresie $(2,8 - 6,9) \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$. Jest to wartość typowa dla półizolacyjnych monokryształów InP:Fe otrzymywanych metodą LEC. Kryształ InP:Ti posiadał nieznacznie wyższą gęstość dyslokacji i charakteryzował się niską ruchliwością hallowską. Obniżona wartość ruchliwości wynika z faktu, że przy koncentracji nośników $n \sim 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ występuje dwunośnikowy charakter przewodnictwa tzn. w transporcie udział dziur i elektronów jest porównywalny. Spadek ruchliwości przy koncentracji $n \sim 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ obserwowany był uprzednio w GaAs [3,4]. Przykładowe widma transmitancji dla kryształów InP:Fe i InP:Ti w różnych zakresach długości fal przedstawione są na Rys. 7a–b.

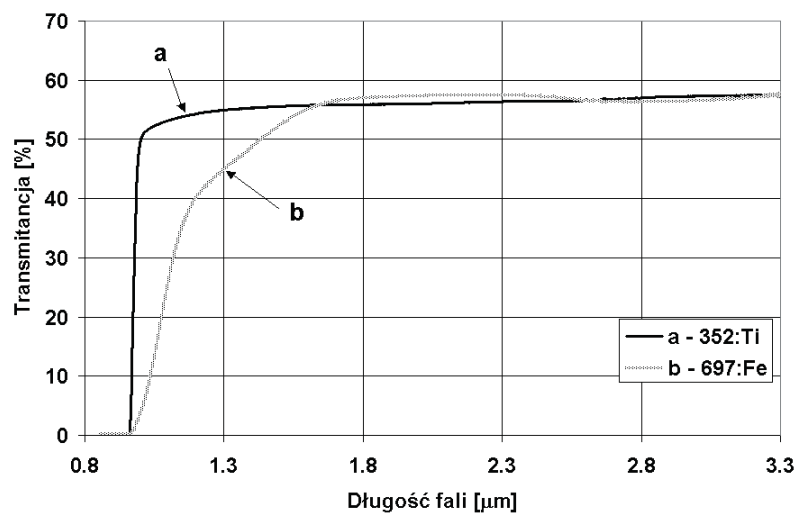
W obszarze $\lambda \geq 9.6 \text{ } \mu\text{m}$ w widmie transmitancji (Rys. 7b) obserwuje się charakterystyczne dla InP piki absorpcyjne związane z oddziaływaniami wielofononowymi. Dla długości fal $\lambda < 9.6 \text{ } \mu\text{m}$ wartość transmitancji dla kryształów SI InP:Fe i InP:Ti zawiera się w granicach (56,5 - 58)%. Obserwuje się niewielkie zmiany w wartościach transmitancji po obróbce termicznej w temperaturze $950^\circ\text{C}/45 \text{ h}$ (Rys. 8.). Widoczny jest również nieznaczny wzrost ruchliwości nośników prądu. Zmiany ruchliwości w wyniku obróbki termicznej badane były uprzednio i wyniki tych badań zostały przedstawione w pracy [5].

Wzrost ruchliwości nośników wiązano wówczas z faktem, że przy długich czasach wygrzewania ($t \geq 45 \text{ h}$) w temperaturze 950°C w kryształach anihilowane są defekty donorowe $V_{\text{In}}H_4$, a generowane są luki podwójne $V_{\text{In}}V_{\text{P}}$ którym przypisywany jest poziom energetyczny 0,42 eV, kompleksy P_{In} – donory o energii aktywacji 0,21 eV oraz inne głębokie kompleksy, w skład których może wchodzić wodór. Generacja nowych głębokich centrów powoduje nieznaczne zmiany oporności oraz poprawę ruchliwości nośników prądu.

Tabela 7. Zestawienie wartości transmitancji z parametrami elektrycznymi, gęstością dyslokacji, koncentracją żelaza dla wybranych kryształów InP.**Table 7.** Transmittance value, electrical parameters, etch pits density, iron concentration for chosen InP crystals.

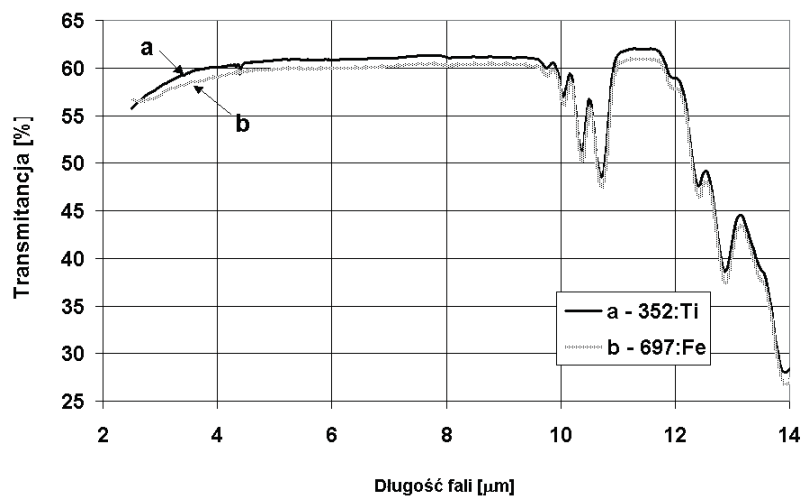
Nr kryształu	Parametry elektryczne			EPD [cm ⁻²]	Fe [cm ⁻³]	T [%] dla $\lambda = 3,2\mu\text{m}$
	Oporność właściwa ρ [Ωcm]	Ruchliwość μ [cm ² /Vs]	Koncentracja nośników n [cm ⁻³]			
261 I nd	$4,64 \times 10^2$	1896	$7,10 \times 10^{12}$	$6,1 \times 10^4$		57,10
419 II nd950/45	$3,28 \times 10^{-1}$	3619	$5,24 \times 10^{15}$	$3,3 \times 10^4$		57,67
695 II nd	$2,54 \times 10^{-1}$	3978	$6,17 \times 10^{15}$	$3,6 \times 10^4$		57,54
P_027 nd I nw	$2,34 \times 10^{-1}$	4106	$6,50 \times 10^{15}$	$4,1 \times 10^4$		57,09
P_027 nd I ws	$2,48 \times 10^{-1}$	4120	$6,10 \times 10^{15}$	$4,1 \times 10^4$		57,48
P_027 nd I ww	$4,80 \times 10^{-1}$	4200	$3,10 \times 10^{15}$	$4,1 \times 10^4$		59,81
484 Fe	$3,34 \times 10^7$	2150	$8,71 \times 10^7$	$4,2 \times 10^4$	$6,50 \times 10^{16}$	56,85
486 I Fe	$2,75 \times 10^7$	1688	$1,35 \times 10^8$	$4,3 \times 10^4$	$6,05 \times 10^{16}$	56,88
491I Fe	$1,03 \times 10^7$	1900	$3,47 \times 10^8$	$2,8 \times 10^4$	$5,31 \times 10^{16}$	57,97
491II Fe 950/45	$2,85 \times 10^7$	2510	$9,41 \times 10^7$	$2,8 \times 10^4$	$4,92 \times 10^{16}$	58,21
697I Fe	$2,46 \times 10^7$	2330	$1,20 \times 10^8$	$3,4 \times 10^4$	$5,28 \times 10^{16}$	54,52
697II Fe	$5,85 \times 10^7$	1900	$5,56 \times 10^7$	$6,9 \times 10^4$	$1,35 \times 10^{17}$	57,24
700 I Fe	$1,47 \times 10^7$	2287	$1,86 \times 10^8$	$2,4 \times 10^4$	$3,28 \times 10^{16}$	56,91
700 II Fe	$5,93 \times 10^7$	2062	$5,43 \times 10^8$	$1,4 \times 10^4$	$1,67 \times 10^{17}$	57,01
352 II Ti	$3,76 \times 10^5$	755	$2,20 \times 10^{10}$	$\sim 10^5$		57,47

Podobny przebieg widma transmitancji obserwuje się dla kryształów nie-domieszkowanych, jednakże dla długości fal $\lambda \geq 5 \mu\text{m}$ obserwuje się już nieznaczny spadek jej wartości związany z absorpcją na swobodnych nośnikach. Koncentracja nośników w nie-domieszkowanych kryształach InP jest sumą nośników związanych z domieszkami oraz defektami, z których głównymi są defekty donorowe $V_{\text{In}}H_4^-$. Koncentracja tych defektów może być w zakresie $10^{15} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, a ich anihilację obserwuje się po obróbce termicznej podobnie jak w przypadku monokryształów półizolacyjnych.



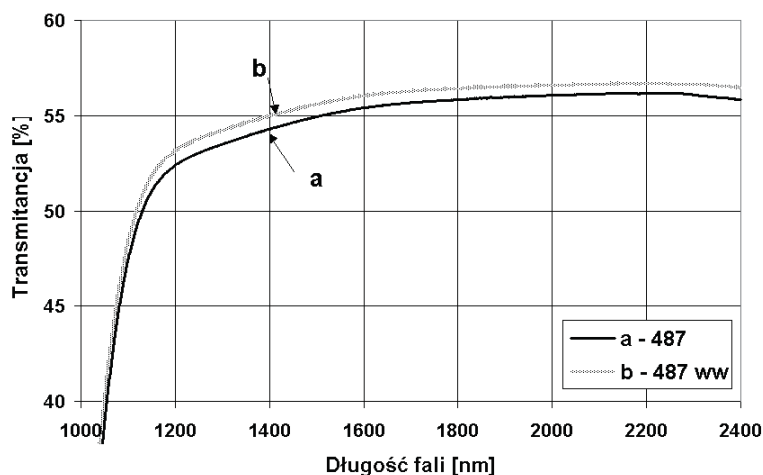
Rys. 7a. Widmo transmitancji kryształów InP:Ti i InP:Fe w zakresie długości fali 0,8 - 3,3 μm.

Fig. 7a. Transmittance spectrum of InP:Ti and InP:Fe crystals in the wavelength range 0.8 - 3 μm.



Rys. 7b. Widmo transmitancji kryształów InP:Ti i InP:Fe w zakresie długości fali 2,5 - 14 μm.

Fig. 7b. Transmittance spectrum of InP:Ti and InP:Fe single crystals in the wavelength range 2.5 - 14 μm.

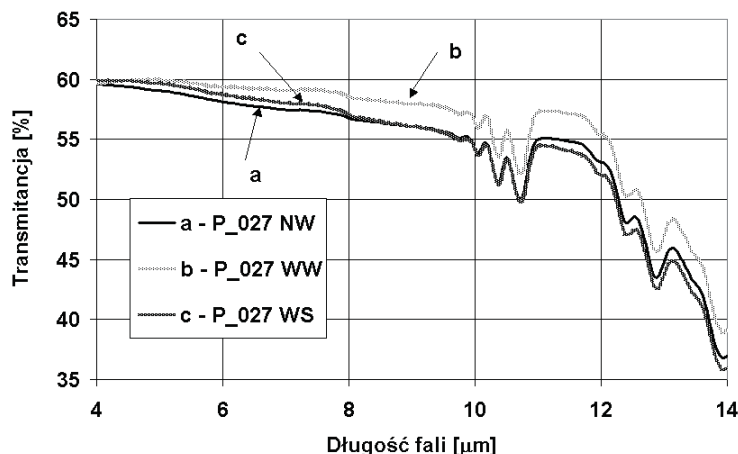


Rys. 8. Zmiany w wartościach transmitancji po obróbce termicznej kryształu InP:Fe nr 487.
Fig. 8. Transmittance value changes after annealing for InP:Fe crystal no 487.

Dla sprawdzenia wpływu tego typu obróbki termicznej na wartość transmitancji wygrzano monokryształy niedomieszkowane w temperaturze 950 °C w czasie 48 h. Po procesie wygrzewania kryształy były wolno studzone -WW (~ 40 °C/h) lub szybko studzone (WS) przez wyjęcie ampuly z pieca. W kryształach szybko studzonych nie obserwuje się zmian koncentracji nośników (lub są nieznaczne), podczas gdy w wolno studzonych obserwuje się spadek koncentracji nośników rzędu $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Wyniki badań tych zmian przedstawione są w pracy [6]. Wpływ obróbki termicznej jest widoczny w widmie transmitancji. Na Rys. 9 przedstawiono przykładowe widmo transmitancji dla niedomieszkowanego kryształu InP nr P - 027.

Jak widać z Rys. 9 po obróbce termicznej z wolnym studzeniem (WW) obserwuje się wzrost transmitancji o ~ 2%, zaś po szybkim studzeniu (WS) wzrost ten jest niewielki. Obserwowane zmiany transmitancji dla niedomieszkowanych kryształów InP wydają się być głównie związane ze zmianą koncentracji nośników (anihilacja defektów $V_{\text{In}}H_4$).

W widmie transmitancji monokryształów InP dla $\lambda > 9.6 \mu\text{m}$ obserwuje się piki absorpcyjne interpretowane w literaturze [6–7] jako wywołane przez związane z defektami oddziaływanie wielofononowe. Dla zbadania wpływu własności materiału i obróbki termicznej na wielkość tych pików przeprowadzono pomiary współczynnika absorpcji na kryształach InP:Fe i InP nd (które otrzymano w Zakładzie Technologii Związków Półprzewodnikowych ITME) niewygrzewanych oraz po różnych obróbkach termicznych. Dla porównania pomiary takie przeprowadzono także na płytkach



Rys. 9. Porównanie widma transmitancji kryształu P_027 niewygrzewanego (NW) i po różnych obróbkach termicznych (WW, WS).

Fig. 9. Comparison of the transmittance spectrum for P 027 single crystal without annealing (NW) and after various annealing processes (WW, WS)

wytworzonych w innych ośrodkach (Francja, USA). Na Rys. 10–11 przedstawione są zmiany współczynnika absorpcji dla kryształów InP:Fe niewygrzewanego, po wygrzewaniu $850^{\circ}\text{C} / 8\text{ h}$ i $900^{\circ}\text{C} / 8\text{ h}$ (Rys. 10) oraz $950^{\circ}\text{C} / 45\text{ h}$ (Rys. 11). Jak widać amplituda pików absorpcyjnych nie zmienia się w wyniku obróbki termicznej. Podobne badania przeprowadzone dla InP:nd przedstawione są na Rys. 12, a na Rys. 13 przedstawiono porównanie widm absorpcyjnych dla różnych kryształów, zarówno wytworzonych w ITME, jak i w innych ośrodkach. Nieznaczne różnice w obszarze widmowym ($980 - 1080\text{ cm}^{-1}$) (Rys. 13) wynikają z różnic w grubości mierzonych płytek. Płytki z kryształów InP:Fe – USA i 2069 – Francja miały grubość $\sim 300\text{ }\mu\text{m}$. Przy cienkich płytkach w obszarze małych absorpcji większy jest błąd pomiaru. Z przeprowadzonych badań wynika, że piki absorpcyjne obserwowane w obszarze widmowym $1037 - 725\text{ cm}^{-1}$ są charakterystyczne dla InP. Wielkość i położenie tych pików nie zależą od rodzaju materiału i warunków obróbki termicznej. Wg prac [6-7] związane są one z oddziaływaniem fononów, których oznaczenia i położenia pików absorpcyjnych podane są w Tabeli 8.

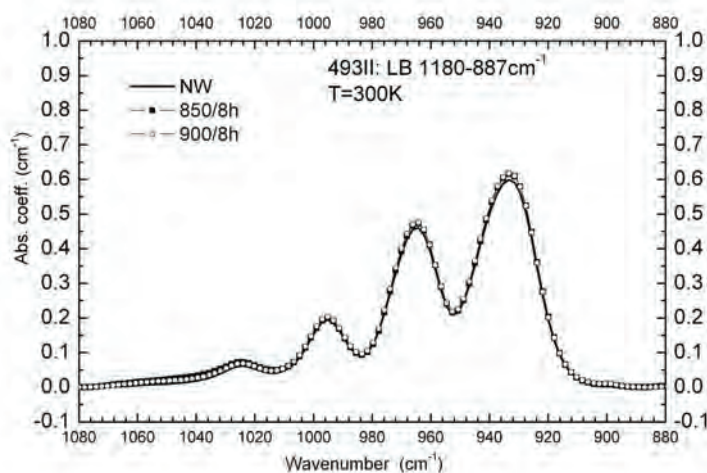
Tabela 8. Oznaczenia i położenie pików absorpcyjnych w InP w obszarze widmowym 1037 – 725 cm^{-1} . Pomiary przeprowadzono w 300 i 12 K.

Table 8. Assignment of the InP peaks in the energy region 1037 – 725 cm^{-1} . Measurements were made in 300 and 12 K.

Oznaczenie	E(300 K) [cm^{-1}]	E(12 K) [cm^{-1}]
2TO(Γ) + 2TA(L)	725	728
2TO(Γ) + 2LA(L)	775	786
TO(Γ) + LO(Γ) + 2LA(L)	810	816
2LO(Γ) + 2LA(L)	840	846
2TO(Γ) + 4LA(L)	930	945
TO(Γ) + LO(Γ) + 4LA(L)	970	974
2LO(Γ) + 4LA(L)	1000	1005
3LO(Γ)	1025	1037

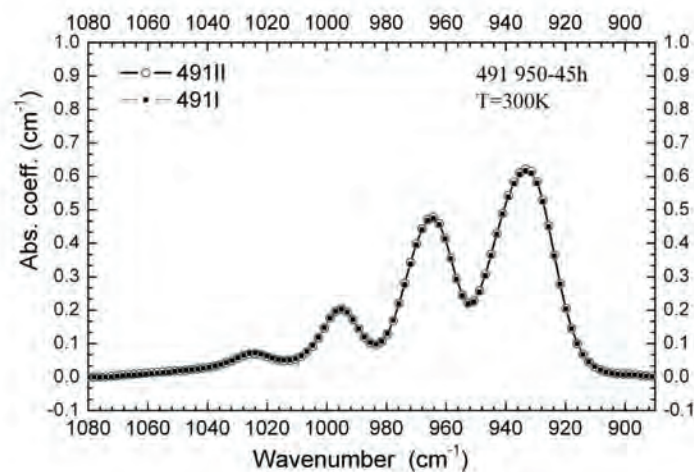
(TO - fonon poprzeczny optyczny; TA - fonon poprzeczny akustyczny; LO - fonon podłużny optyczny; LA - fonon podłużny akustyczny).

Występowanie tych pików w widmie absorpcyjnym ogranicza zastosowanie InP na elementy optyczne do zakresu długości fali od 2 μm do 9 μm .



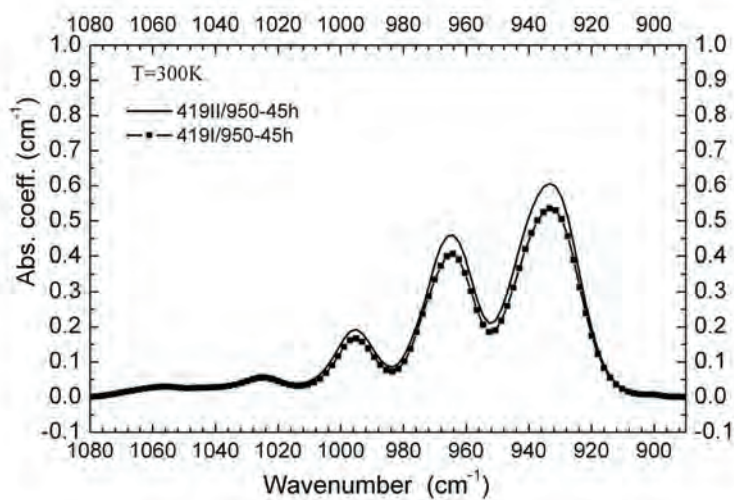
Rys. 10. Porównanie widm absorpcyjnych dla kryształu InP:Fe nr 493 niewygrzewanego i wygrzewanego w temperaturze 850°C i 900°C w czasie 8 h.

Fig. 10. Comparison of absorption spectra for InP:Fe crystal no 493 as grown and after annealing at temperature 850°C and 900 °C during 8 h.



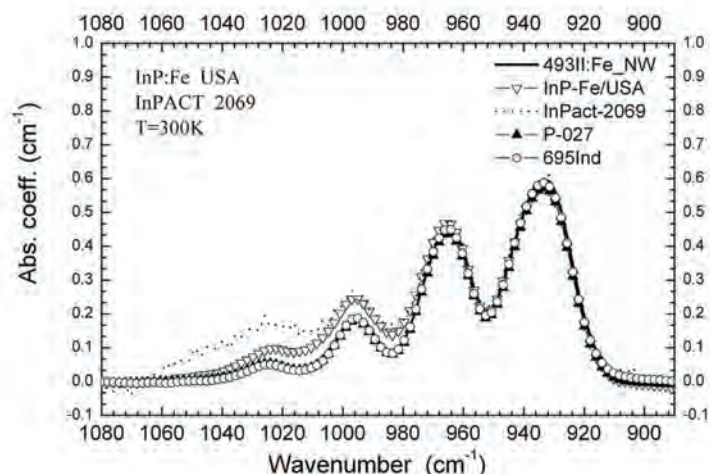
Rys. 11. Porównanie widm absorpcyjnych dla kryształu InP:Fe nr 491 wygrzewanego w temperaturze 950°C w czasie 45 h (491 I – początek kryształu; 491 II – koniec kryształu).

Fig. 11. Comparison of absorption spectra for InP:Fe crystal no 491 after annealing at temperature and 950°C during 45 h (491 I – front; 491 II – tail of crystal).



Rys. 12. Porównanie widm absorpcyjnych dla kryształu InP :nd nr 419 wygrzewanego w temperaturze 950°C w czasie 45 h (419 I – początek; 419 II – koniec kryształu).

Fig. 12. The comparison of absorption spectra for InP:nd crystal no 419 after annealing at temperature and 950°C during 45 h (419 I – front; 419 II – tail of crystal).



Rys.13. Porównanie widm absorpcyjnych dla różnych kryształów InP (kryształy nr P 027 i 695 - kryształy niedomieszkowane, nr 493 domieszkowany Fe - wytworzone w ITME, nr - 2069 Francja, InP:Fe - USA).

Fig.13. Absorption spectra comparison of InP single crystals (no P 027 and no 695 – undoped; no 493:Fe made by ITME; InP:Fe – USA; no InPact-2069 – France).

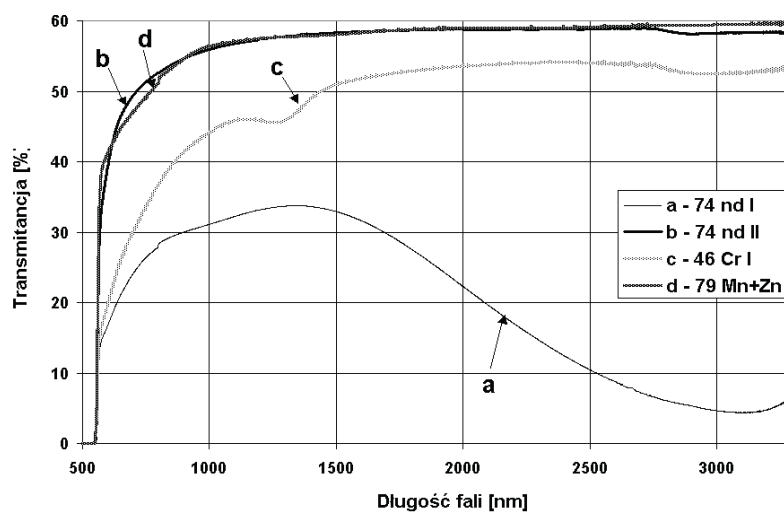
2.3. Badania monokryształów GaP

Do badania wpływu własności fizycznych na wartość transmitancji wybrano monokryształy GaP nd, GaP:Cr i GaP:Mn+Zn. Parametry elektryczne oraz wartości transmitancji wybranych kryształów przedstawione są w Tabeli 9. Widmo transmitancji w zakresie długości fali 500 – 3300 nm oraz w zakresie 4 – 14 μm przedstawiono są odpowiednio na Rys. 14a–b, a zależność transmitancji od koncentracji nośników ładunków na Rys. 15. Jak widać z Rys. 14a–b dla $\lambda \geq 2 \mu\text{m}$ w monokryształach o koncentracji nośników $n < 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (Tabela 9) transmitancja jest stała. Wyraźny spadek jej wartości obserwuje się, gdy koncentracja nośników $n > 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Taki spadek transmitancji obserwuje się dla oporności właściwej $\rho < 5 \Omega\text{cm}$. Podobnie jak dla InP i GaAs związane jest to z absorpcją na swobodnych nośnikach. Dla długości fali $\lambda > 8 \mu\text{m}$ widoczne są piki absorpcyjne spowodowane przez przejścia wielofononowe podobnie jak w InP. W obszarze „plato” (Rys. 14a–b) wartość transmitancji nie zależy od rodzaju domieszki (Cr, Mn+Zn) a od koncentracji nośników prądu i dla poszczególnych kryształów zawiera się w granicach 62 – 65%.

Tabela 9. Zestawienie wartości transmitancji dla fali 3,2 μm i 4,0 μm z parametrami elektrycznymi wybranych kryształów GaP.

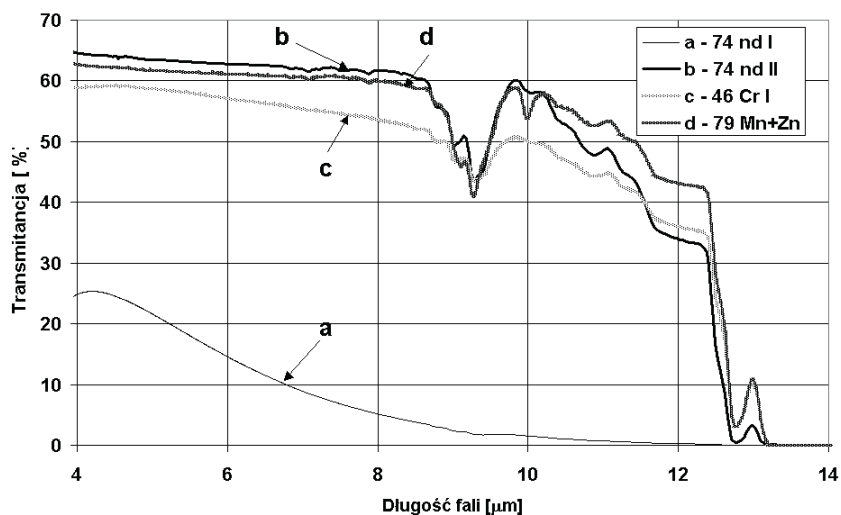
Table 9. Transmittance value for 3,2 μm and 4 μm wavelength and electrical parameters for GaP single crystals.

Nr kryształu	Parametry elektryczne			T [%] $\lambda = 3,2 \mu\text{m}$	T [%] $\lambda = 4,0 \mu\text{m}$
	Oporność właściwa ρ [Ωcm]	Ruchliwość μ [cm^2/Vs]	Koncentracja nośników n [cm^{-3}]		
X1 I_nd	$1,78 \times 10^5$	75	$4,67 \times 10^{11}$	57,06	
X1 II nd	$1,08 \times 10^2$	109	$5,29 \times 10^{14}$		62,04
74 I_nd	$1,06 \times 10^0$	109	$5,43 \times 10^{16}$	4,81	24,83
74 II_nd	$5,30 \times 10^0$	102	$1,15 \times 10^{16}$	58,38	64,59
46 I_Cr	$2,76 \times 10^0$	102	$2,23 \times 10^{16}$	52,90	58,86
46 II_Cr	$\sim 10^8$			59,32	63,47
68 Cr	$> 10^8$			47,45	
79 - Mn, Zn	$> 10^8$			59,52	62,71



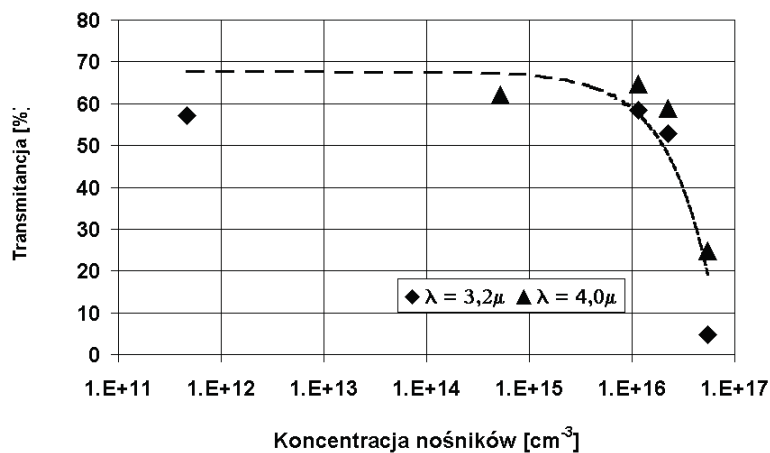
Rys. 14a. Widma transmitancji w zakresie bliskiej podczerwieni domieszkowanych i niedomieszkowanych monokryształów GaP.

Fig. 14a. Transmittance spectra for doped and undoped GaP single crystals in near infrared range.



Rys. 14b. Widma transmitancji w zakresie dalszej podczerwieni domieszkowanych i niedomieszkowanych monokryształów GaP

Fig. 14b. Transmittance spectra for doped and undoped GaP single crystals in far infrared range.



Rys. 15. Zależność transmitancji przy długości fali $\lambda = 3,2 \mu\text{m}$ i $4 \mu\text{m}$ od koncentracji nośników ładunku dla kryształów GaP.

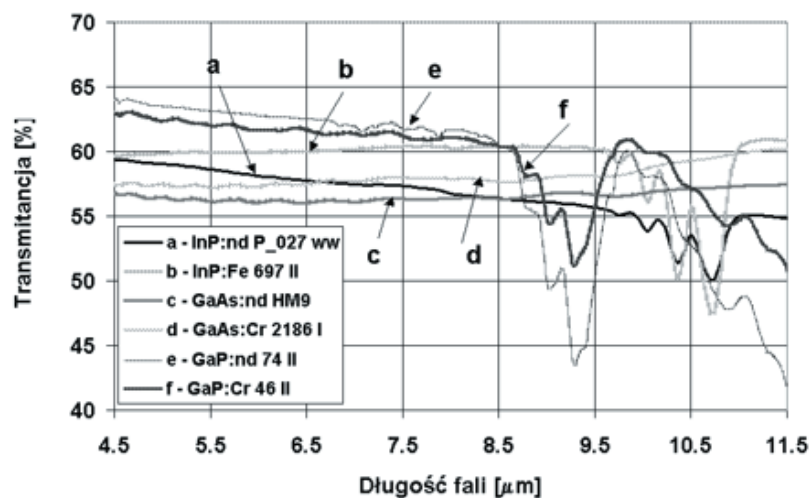
Fig. 15. Transmittance versus carrier concentration for GaP single crystals at $3,2 \mu\text{m}$ and $4 \mu\text{m}$ wavelength.

3. PODSUMOWANIE

W pracy przedstawiono wyniki badań czynników wpływających na wartości transmitancji w obszarze podczerwieni w monokryształach GaAs, InP i GaP o niskiej koncentracji nośników ładunku. We wszystkich przypadkach były to zarówno kryształy niedomieszkowane, jak też domieszkowane atomami metali przejściowych, które wprowadzają głębokie poziomy w przerwie zabronionej tzn.: Cr w GaAs i GaP i Fe w InP.

Wartości transmitancji w obszarze podczerwieni dla poszczególnych grup materiału różnią się nieznacznie. Na Rys. 16 przedstawione są widma transmitancji dla badanych materiałów. Różnice w wartościach transmitancji są w granicach kilku procent, co w wielu zastosowaniach może mieć duże znaczenie. W obszarze „płato” badane przez autorów materiały można uszeregować wg rosnącej transmitancji w następujący sposób: GaAs < InP < GaP.

Najwyższą wartość transmitancji obserwuje się w GaP:Cr. We wszystkich materiałach ograniczeniem jest absorpcja na swobodnych nośnikach ładunku (Rys.1 dla GaAs, Rys. 15 dla GaP).



Rys. 16. Porównanie widma transmitancji badanych materiałów GaAs, InP, GaP w zakresie podczerwieni.

Fig. 16. Comparison of transmittance spectra for investigated GaAs, InP, GaP crystals in infrared range.

W obszarze podczerwieni w każdym z badanych materiałów obserwowane są piki absorpcyjne związane z oddziaływaniami wielofononowymi. Obszar widmowy występowania pików, jak również ich wielkość są charakterystyczne dla rodzaju materiału i nie zależą od parametrów elektrycznych i wytwórcy materiału (Rys. 13). Występowanie tych pików ogranicza zakres widmowy w jakim dany materiał może być zastosowany (Tabela 3). Dla GaAs wzrost transmitancji można uzyskać przez obróbkę typu MA3 (wygrzewanie trójstopniowe) i jak wskazują wyniki naszych badań większą poprawę uzyskuje się w kryształach, w których gęstość precypitatów As maleje po obróbce termicznej w sposób znaczący. Ponieważ w kryształach wygrzewanych w procesach MA3 obserwuje się poprawę parametrów elektrycznych, należy sądzić, że następuje tutaj ogólna poprawa struktury wewnętrznej kryształów. Najwyższą transmitancję obserwuje się w kryształach SI GaAs:Cr o ruchliwości nośników w zakresie 3500 – 4000 cm²/Vs. Podobnie nieznaczny wzrost transmitancji w wyniku obróbki termicznej obserwuje się także dla InP, zarówno w kryształach niedomieszkowanych jak i domieszkowanych żelazem. Zmiany te wiąże się z obniżeniem koncentracji donorowych centrów defektowych. Generowane są nowe głębsze donory, których wpływ na transmitancję jest mniejszy. Obserwowany dla tych kryształów wzrost ruchliwości po wysokotemperaturowej obróbce termicznej świadczy również o poprawie struktury wewnętrznej kryształu.

W przypadku GaP duże wartości transmitancji ($T > 60\%$) obserwuje się w kryształach o koncentracji nośników ładunku $n < 10^{16}$ cm⁻³.

LITERATURA

- [1] Umicore – informacja prywatna
- [2] Harris D. C.: Durable 3 – 5 μm transmitting infrared window materials. *Infrared Phys. & Technol.* 39, 1998, 185-201
- [3] Gładysz M., Strzelecka S., Piersa M., Wegner E., Orłowski W., Dolecka H.: Sprawozdanie z pracy naukowo-badawczej „Identyfikacja centrów defektowych w SI GaAs wykorzystując zjawisko foto-Halla” ITME Warszawa 2000
- [4] Siegel W., Schulte S., Reichel C., Kühnel G.: Anomalous temperature dependence of the Hall mobility in undoped bulk GaAs, *J. Appl. Phys.*, 82 (8), 1997, 3832-3835
- [5] Strzelecka S., A. Hruban, Wegner E., Piersa M., Orłowski W., Mirowska A., Dolecka H.: Sprawozdanie z pracy naukowo-badawczej „Badanie wpływu obróbki termicznej na własności monokryształów InP:Fe” ITME, Warszawa 2002
- [6] Peng L.H., Broekaert T., Choi W. Y , Fonstad C., Jones V.: Defect activated infrared multiphonon excitation in iron-doped semi-insulating indium phosphide, *Appl. Phys. Lett.* 59 (5), 1991, 564-566,
- [7] Zdansky K., Pekarek L., Hlidek P.: Pure and intentionally doped indium phosphide wafers treated by long time annealing at high temperatures, *Semicond. Sci. Technol.* 18, 2003, 938 - 944

S.Strzelecka, A.Hruban, E. Wegner

Summary

GaAs, InP I GaP SINGLE CRYSTALS FOR OPTICAL APPLICATIONS IN THE INFRARED RANGE

In this work the influence of physical parameters and dopants concentration on infrared transmission level in GaAs, InP, GaP crystals was investigated. The carrier concentration range in which transmittance value is constant was evaluated. For the higher concentration, transmittance decreases due to absorption on free carriers. An assessment of GaAs, InP, GaP crystals for optical applications was done.