

Etude Quantitative par Absorption Optique de l'Homogénéité de Monocristaux d'Arséniure de Gallium

P. LEYRAL, D. BOIS ET P. PINARD

Laboratoire de Physique de la Matière, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France

Received June 15, 1972

En utilisant un spot analyseur de faible surface ($100 \times 100 \mu\text{m}$) et des énergies variables pour la lumière incidente, on a mesuré le coefficient d'absorption optique en divers points d'échantillons d'arséniure de gallium de type *n*. On observe des hétérogénéités qui, dans le cas de matériaux fortement dopés, doivent être attribuées aux fluctuations du taux de porteurs libres en différents points de l'échantillon, tandis que pour les dopages plus faibles, ce sont les dislocations qui, par le drainage des impuretés, sont à l'origine des variations observées.

The optical absorption coefficient of *n*-type gallium arsenide is measured at many places of samples with an infrared microscope (spot of $100 \times 100 \mu\text{m}$) and variable energies for the incident light. The inhomogeneities we observed are associated with free carrier density fluctuations in heavily doped single crystals and with the impurities diffusion around dislocations in lower ones.

Introduction

L'analyse de l'homogénéité d'un semiconducteur est importante aussi bien pour s'assurer de la validité des résultats de mesures macroscopiques que pour déterminer quel est, parmi différents matériaux, celui qui aura les qualités les mieux adaptées à une application précise. En outre, connaître le degré d'homogénéité d'un monocristal est nécessaire pour obtenir des substrats de bonne qualité (dépôts de couches épitaxiales) et un fonctionnement optimal des composants à semiconducteurs. C'est pourquoi de nombreuses études ont été réalisées par photographie infrarouge (1), microscopie électronique (2) ou encore topographie aux rayons X (3): elles ont permis de préciser le rôle des dislocations, des ségrégations (4) ainsi que l'origine des striations observées dans certains matériaux (5). Si ces différentes méthodes possèdent une très bonne résolution géométrique, elles ne fournissent cependant que des résultats qualitatifs. L'utilisation de l'effet Faraday (6) a bien permis d'obtenir des profils linéaires de concentration en porteurs libres dans un semiconducteur, mais il est limité à la mise en évidence de ce seul phénomène et, de plus, sa résolution ponctuelle demeure faible.

Une méthode d'investigation particulièrement intéressante pour l'étude de l'homogénéité d'un matériau est l'absorption optique. Sur la Fig. 1 représentant les variations du coefficient d'absorption d'un cristal semiconducteur en fonction de l'énergie des photons incidents, on peut distinguer trois domaines correspondant à:

- l'absorption par les porteurs libres,
- l'absorption par les niveaux d'impuretés,
- l'absorption bande à bande.

L'utilisation d'une source lumineuse recouvrant les différentes régions du spectre d'absorption du semiconducteur et d'un spot analyseur de faibles dimensions permet de séparer, en chaque point de l'échantillon, les différentes contributions à l'absorption optique. Il est alors possible d'établir des cartes de concentration en porteurs libres et de déterminer la répartition des niveaux associés aux impuretés ou autres défauts. De plus, la possibilité d'utiliser un cryostat à air liquide élargit le domaine d'investigation.

Des études basées également sur l'absorption optique ont déjà été réalisées (7, 8). Mais les conditions expérimentales (température ambiante, longueur d'onde fixe: laser) n'ont permis

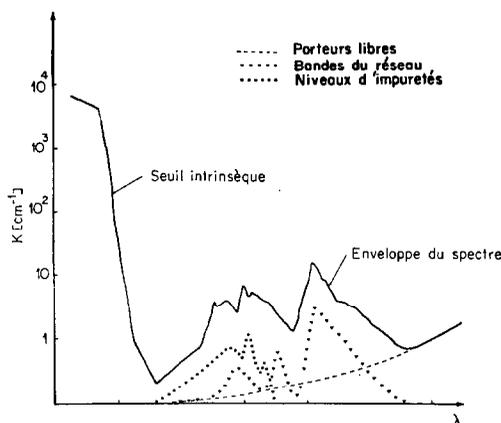


FIG. 1. Absorption dans un semiconducteur d'après Parkinson (16).

d'obtenir que des profils linéaires en porteurs libres.

Comme illustration de notre méthode, nous présentons des résultats relatifs à des monocristaux d'arséniure de gallium de type n de différentes caractéristiques. Nous examinons successivement les matériaux dopés et les matériaux peu dopés car les hétérogénéités observées n'ont pas la même origine dans les deux cas.

Dispositif Experimental

Le dispositif expérimental utilisé a déjà été décrit (9). Il comprend une source lumineuse (lampe à ruban de tungstène) et un monochromateur (Perkin-Elmer 112 G) muni d'un réseau de 600 traits/mm, utilisé dans le deuxième ordre. Le faisceau lumineux issu du monochromateur est dirigé sur un microscope infrarouge [Perkin-Elmer modèle 85 (10)], traverse l'échantillon, puis tombe sur un photomultiplicateur (Radio-technique XP 1005). Afin d'améliorer les performances de l'appareillage, le photomultiplicateur est refroidi à -25°C tandis que l'ensemble de la pièce est thermostaté.

Pour les observations à température ambiante, l'échantillon est placé sur une platine permettant de balayer automatiquement un carré de 20×20 mm, de façon continue dans une direction, et à raison de 4 passages par millimètre dans la direction perpendiculaire. A partir des enregistrements de transmission obtenus, on dresse une carte détaillée de l'homogénéité optique de l'échantillon en traçant les courbes de même coefficient d'absorption.

Avec un cryostat à air liquide, mobile dans deux directions perpendiculaires, on effectue la

même analyse à 77 K sur des monocristaux de 1 cm^2 environ placés dans le champ du microscope.

Les dimensions du spot analyseur sont réglables de $10 \times 10 \mu\text{m}$ à $300 \times 300 \mu\text{m}$ à l'aide de diaphragmes mobiles. Dans la plupart de nos études, la valeur choisie est $100 \times 100 \mu\text{m}$; compte tenu de l'ouverture du faisceau lumineux à la sortie du condenseur du microscope, la partie d'échantillon intervenant dans l'absorption optique est en réalité plus importante et dépend bien sûr de son épaisseur. Les plaquettes sont polies mécaniquement et, dans les expériences décrites ici, découpées perpendiculairement à l'axe du lingot, les écarts de parallélisme ne dépassant pas 4%.

Resultats

1. Matériaux Fortement Dopés

Dans le cas de matériaux fortement dopés, les cartes de concentrations en porteurs libres peuvent être obtenues par deux méthodes que nous avons appliquées à des échantillons issus d'un même lingot (Czochralski Battelle) dopé au tellure.

a. *Mesure Directe de L'Absorption due aux Porteurs Libres.* Avec l'échantillon n° 1 d'épaisseur $e = 900 \mu\text{m}$, nous avons mesuré la transmission optique à la température ambiante pour une énergie $h\nu = 1,235 \text{ eV}$. A partir d'un matériau de caractéristiques connues, et en tenant compte de la proportionnalité absorption-nombre de porteurs libres, nous avons déduit la concentration de ces derniers en chaque point. Cependant, bien que pour cette énergie l'absorption soit due essentiellement aux porteurs libres, il a fallu tenir compte de l'existence d'une absorption résiduelle non négligeable liée aux niveaux profonds de la bande interdite (11).

Sur la Fig. 2, nous avons tracé la carte des concentrations. Les valeurs de n obtenues varient de $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ à $8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et l'échantillon présente une symétrie grossièrement axiale.

b. *Déplacement du Gap en Fonction du Nombre de Porteurs* (effet Burstein). L'échantillon n° 2 ($e = 295 \mu\text{m}$) a été étudié à 77 K en traçant les courbes $K(h\nu)$ en divers points.

Nous avons porté sur la Fig. 3 les valeurs du coefficient d'absorption dû uniquement à l'absorption bande à bande (c'est-à-dire après correction de l'absorption par les porteurs libres) en fonction de l'énergie incidente. Les mesures ont été faites en cinq points de l'échantil-

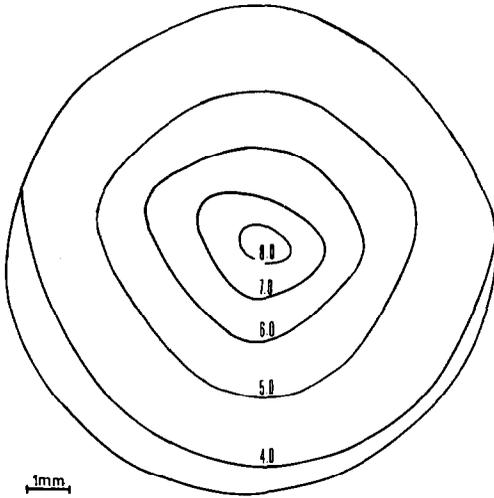


FIG. 2. Echantillon n° 1: Carte des concentrations en porteurs libres ($n \times 10^{-18} \text{ cm}^{-3}$).

lon régulièrement répartis du bord (courbe n° 1) au centre de la plaquette (courbe n° 5).

Ces courbes apparaissent comme une série de droites parallèles qui se déplacent vers les hautes énergies quand on va du bord vers le centre de l'échantillon, ce qui traduit une augmentation du nombre de porteurs vers le centre du lingot. Par contre, le parallélisme observé nous indique que la forme des queues de bande est identique en chaque point, c'est-à-dire qu'en dehors de la

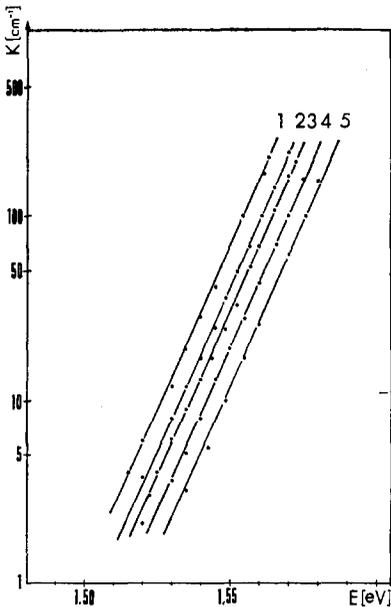


FIG. 3. Echantillon n° 2: Absorption bande à bande en fonction de l'énergie en différents points de l'échantillon.

variation de n , la qualité du matériau reste sensiblement constante.

En connaissant le déplacement de Burstein à 77 K (12), nous pouvons déterminer la valeur de n en chaque point, puis, par recouplement avec les balayages à énergie fixe, établir le profil du nombre de porteurs suivant un diamètre (Fig. 4).

Les écarts entre les valeurs numériques de n obtenues par les deux méthodes soulignent les variations longitudinales des propriétés du cristal puisque les échantillons 1 et 2 ont été prélevés dans des parties différentes du lingot. L'intérêt de la dernière méthode, plus délicate à mettre en oeuvre, réside dans le fait que le déplacement du gap peut être mesuré même sur des échantillons très minces (de 1 à 50 μm) dans lesquels l'absorption due aux porteurs libres est trop faible pour être mise en évidence avec précision.

Les variations concentriques de n ont également été observées par une autre méthode (13) (traceurs radioactifs) et elles sont liées essentiellement au procédé de tirage. En effet, l'interface lingot-liquide n'est jamais rigoureusement confondu avec un plan (111) et sa concavité entraîne une répartition non uniforme du dopant. D'autre part, lors de la formation du cristal, il existe, entre la partie extérieure et la partie intérieure du lingot, un gradient de température qui peut également être à l'origine d'un tel phénomène.

2. Matériaux Non Dopés ou Faiblement Dopés

Nous avons étudié quatre plaquettes ($e = 1,3 \text{ mm}$) découpées dans un même lingot non dopé (Czochralski Battelle) et présentant des taux de dislocations différents. L'échantillon 3A issu

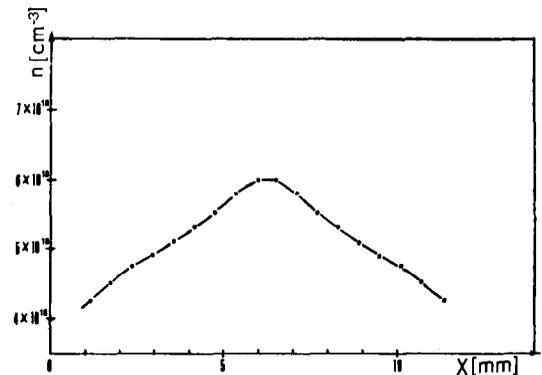


FIG. 4. Echantillon n° 2: Profil transversal des concentrations en porteurs libres.

de la tête du lingot (concentration moyenne en porteurs $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) n'est pas disloqué alors que l'échantillon 3D (concentration: $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) provenant de la queue du lingot possède un taux de dislocations d'environ 10^4 par centimètre carré. Les plaquettes 3B et 3C prises au milieu du lingot ont des caractéristiques intermédiaires.

Nous avons résumé les résultats des mesures effectuées sur ces échantillons pour $h\nu = 1,235 \text{ eV}$. Les valeurs absolues de K ont été mesurées grâce à une méthode (11) utilisant un spot lumineux de $1 \times 8 \text{ mm}$: elles représentent donc une moyenne de K sur toute la surface utile du monocristal. ΔK traduit l'écart maximum entre les valeurs ponctuelles de K en deux points d'une même plaquette étudiée au microscope.

Echantillons:	3A	3B	3C	3D
$K_{\text{moyen cm}^{-1}}$	2,5	2,1	1,4	1,2
$\frac{\Delta K}{K} \%$	5	1	40	70

Pour permettre une comparaison des échantillons uniquement du point de vue de la pureté, les valeurs contenues dans le tableau ci-dessus ont été corrigées de l'absorption due aux porteurs libres; cette absorption, négligeable pour les plaquettes A, B, et C (de l'ordre de $0,1 \text{ cm}^{-1}$) intervient notablement pour la plaquette D (de l'ordre de 1 cm^{-1}). De toute manière, les écarts $\Delta K/K$ observés sur chaque plaquette ne pourraient être attribués à des variations du taux de porteurs libres car l'absorption qu'ils induisent demeure très faible en regard de l'ordre de grandeur des variations observées.

Les cartes d'absorption obtenues sur tous les échantillons présentent une symétrie approximativement axiale autour de l'axe de tirage avec des variations de K progressives du centre vers la périphérie comme le montre la Fig. 5 sur laquelle, pour permettre une meilleure comparaison, ont été rassemblées les coupes transversales effectuées sur les différentes plaquettes. De plus, nous avons souvent constaté que, localement, il existe des zones de petites étendues (non indiquées sur la Fig. 5) dans lesquelles apparaît un fort gradient de coefficient d'absorption.

Ces résultats montrent à la fois une diminution du coefficient d'absorption et de l'homogénéité au fur et à mesure que l'on passe de la tête à la queue du lingot. Ces deux phénomènes doivent nécessairement être attribués à la présence de

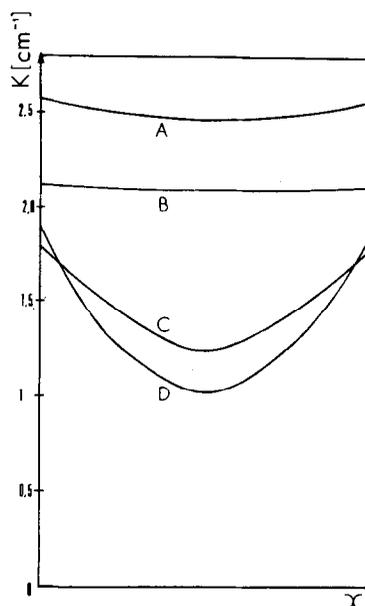


FIG. 5. Echantillons 3A, 3B, 3C et 3D: Représentation schématique des variations transversales du coefficient d'absorption pour une énergie $h\nu = 1,235 \text{ eV}$.

niveaux extrinsèques puisque l'absorption due aux porteurs libres a été retranchée et que l'on se trouve dans une zone d'énergie où l'absorption bande à bande est presque nulle.

L'ensemble de ces résultats peut s'interpréter en considérant les mécanismes de diffusion des impuretés et des lacunes dans le monocristal au cours de sa fabrication. Les dislocations ont un double rôle: elles facilitent la diffusion et constituent des pièges pour les défauts (14). Dans ces conditions, la diffusion dans les échantillons C et D à taux de dislocations élevé conduit à un appauvrissement en défauts de la matrice, ceux-ci se retrouvant sous forme d'agrégats au voisinage immédiat des dislocations. Ces ségrégations sont à l'origine d'une diminution du nombre des défauts isolés responsables des niveaux localisés dans la bande interdite. En outre, le refroidissement plus lent du centre du lingot provoque une diminution de la concentration des défauts, donc de l'absorption dans cette région, ce qui explique la forme en cuvette des courbes. En l'absence de dislocations (échantillons A et B), ces mécanismes de diffusion et de piégeage ne se produisent pas, le nombre de défauts reste élevé et il n'apparaît pas de minimum d'absorption aux centres des plaquettes.

Une analyse identique a été effectuée avec des matériaux de type Bridgman et les résultats

obtenus sur deux échantillons non dopés sont résumés dans le tableau suivant:

	Echantillon n° 4	Echantillon n° 5
Provenance	R.T.C.	Hoboken
$K_{cm^{-1}}$	3,8	2,6
$\frac{\Delta K}{K} \%$	1,5	8

Comme il était prévisible avec ce procédé de fabrication, les variations du coefficient d'absorption sont réparties au hasard quand on effectue un balayage transversal de la plaquette. De même que pour l'échantillon Czochralski n° 3, l'hétérogénéité observée ne peut être attribuée aux variations de concentration des porteurs libres, mais à celles du taux des défauts. Nous avons constaté, comme Meieran (15), que les cristaux Bridgman présentent une meilleure homogénéité que les cristaux Czochralski, l'échantillon n° 5 étant un des moins homogènes obtenus en Bridgman.

Dans le cas de matériaux non dopés ou faiblement dopés de très bonne qualité (Bridgman ou Czochralski), il peut se faire que l'étude à 1,235 eV ne permette pas de déceler ce phénomène. Compte tenu de la sensibilité de la méthode, on peut alors affirmer qu'il n'y a pas de variation de plus de 5% du taux de porteurs ou d'impuretés. Cependant, pour de tels matériaux, en étudiant la transmission à une énergie $h\nu$ plus élevée, c'est-à-dire en se plaçant dans la région de l'absorption bande à bande, on voit apparaître des variations du coefficient d'absorption dont l'analyse permet de déceler des modifications de la répartition des défauts dans ces matériaux. Dans ce domaine d'énergie, la sensibilité est telle que pour tous les

échantillons étudiés, quelles que soient leurs caractéristiques, il a toujours été possible de mettre en évidence des fluctuations de K au cours d'un balayage transversal, donc d'affirmer qu'aucun échantillon ne possède une homogénéité optique parfaite. La Fig. 6 est un exemple d'une coupe transversale obtenue avec $h\nu = 1,395$ eV sur une plaquette (n° 6) provenant d'un lingot Czochralski (Battelle) sensiblement homogène à 1,235 eV et qui présente, à énergie plus élevée, des variations du coefficient d'absorption de l'ordre de 20%.

Conclusion

La technique non destructive d'étude de l'homogénéité de monocristaux semiconducteurs que nous venons de décrire est à la fois rapide et de réalisation simple puisqu'elle ne nécessite aucun contact électrique et ne requiert aucune forme particulière pour les plaquettes monocristallines. Elle a permis de mettre en évidence les hétérogénéités qui apparaissent dans des monocristaux d'arséniure de gallium, d'en préciser l'origine et d'évaluer les variations du coefficient d'absorption optique qu'elles induisent. On peut ainsi sélectionner rapidement, en vue d'une application précise, un matériau d'homogénéité requise.

References

1. M. E. DROUGARD, *J. Appl. Phys.* **37**, 1858 (1966).
2. E. S. MEIERAN, *J. Appl. Phys.* **36**, 2544 (1965).
3. A. M. HUBER ET G. CHAMPIER, *Proc. Int. Symp. Gallium Arsenide, 3rd, Inst. Phys. Soc. Conf. Ser.* **n9**, 118 (1970).
4. E. D. JUNGLUTH, *Met. Trans.* **1**, 575 (1970).
5. H. C. CASEY ET R. H. KAISER, *J. Electrochem. Soc.* **114**, 153 (1967).
6. R. R. ALFANO ET D. H. BAIRD, *J. Appl. Phys.* **39**, 2931 (1968).
7. G. P. PROSHKO ET V. I. SHVEIKIN, *Sov. Phys. Semicond.* **1**, 427 (1967).
8. P. B. ORLOV ET L. I. KOLESNIK, *Sov. Phys. Semicond.* **3**, 1189 (1970).
9. J. LEFEVRE, D. BOIS, P. PINARD, F. DAVOINE, ET P. LECLERC, *J. Opt. Soc. Amer.* **58**, 1230 (1968).
10. V. J. COATES, A. OFFNER, ET E. H. SIEGLER, *J. Opt. Soc. Amer.* **43**, 984 (1953).
11. D. BOIS ET P. PINARD, *Phys. Status Solidi* **7**, 85 (1971).
12. D. E. HILL, *Phys. Rev.* **133**, 866 (1964).
13. G. R. GRONIN, G. B. LARRABEE, ET J. F. OSBORNE, *J. Electrochem. Soc.* **113**, 292 (1966).
14. T. IIZUKA, *Jap. J. Appl. Phys.* **7**, 490 (1968).
15. E. S. MEIERAN, *Trans. AIME* **242**, 413 (1968).
16. D. H. PARKINSON, *Cryogenics* **3**, 1 (1963).

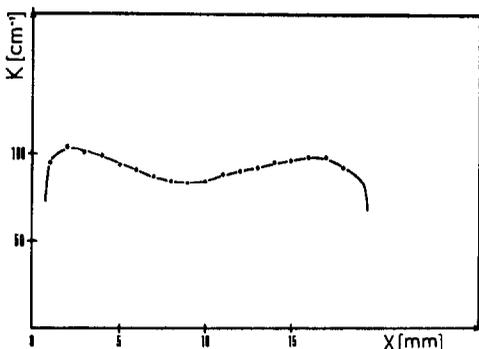


FIG. 6. Echantillon n° 6: Variation du coefficient d'absorption suivant un diamètre de la plaquette pour une énergie $h\nu = 1,395$ eV.