

## LEC GaAs의 점결함에 대한 Melt 조성의 영향

고경현·안재환  
아주대학교 재료공학과  
(1990년 11월 7일 접수)

### The Effect of Melt Stoichiometry on the Native Defects of LEC GaAs

Kyung-Hyun Ko and Jae-Hwan Ahn  
Dept. of Materials Science and Engineering, Ajou University  
(Received November 7, 1990)

#### 요 약

LEC 법으로 성장된 GaAs의 intrinsic defect에 의해서 형성된 electron 및 hole trap의 농도와 성장시의 melt stoichiometry와의 정량적 상관 관계를 DLTS 법을 이용하여 분석하였다. EL2는 melt 중 As의 분율( $[As]/([As]+[Ga])$ )이 0.5에서 0.42까지 변화하면 그 농도가  $10^{16}\text{cm}^{-3}$ 에서  $10^{14}\text{cm}^{-3}$  정도로 감소되며, 이때 분율이 0.46 이하에서는 그 이상에서보다 As의 감소에 따라 급격히 감소하였다. 68meV 및 77/200meV의 경우는 As의 분율이 감소하면 증가하여 각각  $10^{16}\text{cm}^{-3}$  및  $10^{14}\text{cm}^{-3}$  정도의 농도를 가진다. 따라서 이 trap들은  $\text{Ga}_{\text{As}}$ 와 관련된 defect들에 의해서 형성되었음을 알 수 있다.

#### ABSTRACT

The effects of the melt stoichiometry on the concentration of electron and hole traps formed by intrinsic defects of LEC GaAs were studied employing DLTS measurement technique. The concentration of EL2 were varied from  $10^{16}\text{cm}^{-3}$  to  $10^{14}\text{cm}^{-3}$  when the arsenic atomic fraction in the melt ( $[As]/([As]+[Ga])$ ) varied from 0.5 to 0.42. Specifically, when the fraction falls below 0.46, the EL2 concentration start to decrease sharply. For 68meV and 77/200meV traps, their concentration increase inversely with the arsenic atomic fraction and have the values in the range of  $10^{16}\text{cm}^{-3}$  and  $10^{14}\text{cm}^{-3}$ , respectively. It is, therefore, concluded that these hole traps originated from the intrinsic acceptor defects including  $\text{Ga}_{\text{As}}$ .

#### 1. 서 론

III-V 화합물 반도체인 GaAs를 이용하여 집적 소자를 제작할 시에는 doping을 하지 않은 semi-insulating wafer를 이용하는 경우가 일반적인 공정이며, 이러한 wafer는 단결정 성장법의 특성상, Liquid Encapsulated

Czochralski(LEC) 법을 이용하여 얻어지게 된다. 또한, silicon의 오염을 방지하기 위하여 pBN(pyrolytic Boron Nitride) crucible을 사용하여야 한다. 따라서, undoped GaAs wafer에서 가장 큰 농도를 가진 불순물은 heating element나 분위기 등에서 자연적으로 포함되는 탄소이며, GaAs 내에서 shallow acceptor( $\text{Ev}+23\text{meV}$ )를 형성

하게 된다<sup>1-4)</sup>. 반면에 GaAs는 고유한 deep donor인 EL2를 포함하고 있어서, wafer의 큰 비저항( $>10^7 \Omega\text{-cm}$ )은 EL2와 불순물로 포함되는 탄소 acceptor의 정밀한 compensation에 의해 이루어진다<sup>3,4)</sup>. EL2에 대하여는 과거 수년에 걸쳐 연구되어 왔음에도 불구하고 그 원자적 구조가 명확히 밝혀지지는 못하였고, 다만 재료 내부에 형성된 intrinsic 점결함이나, 그들의 복합물에 의해 형성된 donor 임이 밝혀졌다<sup>5)</sup>. 반도체에 있어서 intrinsic 점결함은 전자의 energy band에 multilevel이나 deep energy level을 형성하는 것이 보통이므로 이러한 결과는 타당성이 있는 해석이라 하겠다. 다만, EL2에 대하여는 그 농도가 단결정 성장시의 melt에서의 As의 분율 즉,  $[As]/([As]+[Ga])$ 의 비와 비례적으로 증가한다는 사실이 밝혀짐으로써<sup>3,4)</sup> EL2는 As antisite 점결함 또는 이를 포함한 점결함의 복합물일 것으로 추정된다.

현재 상업적으로 생산되는 undoped semi-insulating wafer는 melt 중의 As 분율이 0.5보다 약간 큰 조성(0.51-0.53 정도)에서 단결정으로 성장된 것이 보편적인데 그 이유는 널리 사용되는 고압 Czochralski puller의 경우, 자연적으로 포함되는 탄소의 양이  $10^{15}-10^{16}$  atoms/cm<sup>3</sup>이므로 이 탄소의 완전한 compensation에 필요한 EL2를 형성시켜 주어야 하기 때문이다. 그러나, 최근에 저압 Czochralski puller를 이용할 경우 탄소의 오염을 감소시킬 수 있다는 사실이 보고된<sup>6,7)</sup>바 있고, 이 경우 적은 양의 EL2로도 완전한 compensation을 시킬 수 있게 되므로 melt의 조성을 조절해 주어서 balanced compensation을 해주어야 한다. 따라서 melt 중 As 분율이 0.5 이하인 경우의 단결정에 포함되는 EL2의 양과 melt 조성의 관계에 대한 정량적인 정보의 필요성이 강조된다고 하겠다.

본 논문에서는 As 분율이 0.5 이하인 Ga-rich melt로부터 얻은 단결정을 분석하여 EL2의 양과 melt 조성과의 정량적인 관계를 밝히고자 하였으며, stoichiometry가 변함에 따라 세르미 compensation에 기여하게 되는 deep acceptor type의 intrinsic defect와의 관계도 언급하고자 한다.

## 2. 실험방법

GaAs 단결정은 Czochralski 법을 이용하여 얻었고, melt 중의 As 분율을 조정하기 위하여 장입물로서 순수한

Ga(99.9999%)을 첨가하였다. 성장시 결정의 양이 증가함에 따라 melt는 점점 Ga-rich하게 되는데, 성장 전, 후의 질량 감소를 As의 기체로서의 손실로 감안하고 장입시의 melt 중 As 분율,  $\delta(=[As]/([As]+[Ga]))$ 를 조절하여 ingot 각 부분의 성장시  $\delta$ 를 이론적으로 계산하였다. 그결과  $\delta$ 가 0.42-0.48의 범위에서 성장된 단결정들을 확인하였다.

EL2 midgap level과 intrinsic acceptor의 정량적 전기적 특성 분석을 위하여 시편의 일부는 Se(EL2)과 Zn(acceptor)로 doping하여 free carrier 농도가  $10^{16}\text{cm}^{-3}$  정도가 되게 하였다. Capacitance의 측정을 위하여 기상 증착법으로 Au(n)와 Al(p) Schottky diode를 만들고, In/Sn(n)과 In/Zn(p)의 ohmic contact도 시편에 형성시켰다. DLTS의 측정은 시편을 액체 He cryostat에 장입하여 10-400 K 간에서 실시하였고 저온 trap의 경우 생길 수 있는 오차의 보정을 위하여 별도로 transient capacitance 측정을 5°C 간격으로 행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Ga-rich한 melt로부터 성장시킨 GaAs 단결정 내의 intrinsic 점결함, 특히 전기적으로 active한 결함은 그 energy의 위치나 농도가 GaAs의 전기적 성질에 미치는 영향이 지대하지만 그 정성적인 해석은 아직도 많은 논란의 여지를 가지고 있다. 먼저 가장 관심의 대상인 EL2의 농도는 melt의 As 분율,  $\delta$ 가 0.5 이하일 경우에도  $\delta$ 와 직선적인 비례관계인 것으로 알려져 있으나<sup>8)</sup>, 본 연구에서 DLTS를 통한 정성적인 분석에 의하면 이는 다소 보정되어야 할 것으로 생각된다. Fig.1에 본 연구에서 측정된 EL2의 농도와 As 분율( $\delta=0.42-0.48$ )과의 관계와, 비교를 위하여 기존의 연구 결과( $\delta>0.49$ )<sup>8)</sup>를 함께 나타내었다. 이 결과를 보면 EL2의 농도는  $\delta$ 가 0.46 이상인 구역에서는 기존 결과의 직선적 연장선 상에 있는 반면,  $\delta$ 가 0.46 이하인 구역에서는 그 이상에서보다 melt 조성의 변화에 더욱 민감하게 되어  $\delta=0.43$ 인 경우  $10^{16}\text{cm}^{-3}$  이하로 감소됨을 알 수 있다. 따라서  $\delta$ 가 0.46 이하인 구간에서의 EL2 농도를 정량적 조성( $\delta=0.5$ )과 가까운 구역에서 얻은 결과로부터 추정할 수는 없음을 알 수 있다. 따라서 undoped GaAs의 semi-insulating ↔ p-type semiconducting의 전이가 일어나는 정확한 melt의 조성을 예측하는 데는 Fig.1의 결과의 사용이 필수적이라

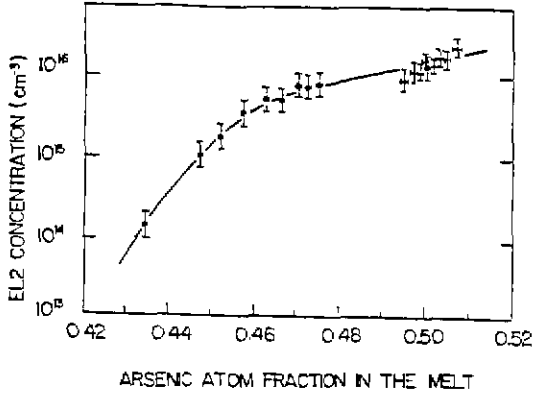


Fig. 1. Relationship between the EL2 concentration of Ga-rich GaAs and arsenic atom fraction in the melt.  $\downarrow$  from present study,  $\pm$  from ref. 8.

생각된다.

Ga-rich 구역에서 EL2의 농도와 As 분율이 일정한 직선 관계를 보이지 않는 것은 GaAs의 용융점인 congruent point 근처의 상태도<sup>9,10)</sup>의 모양에 기인한 것으로 생각된다. 용융점 부근의 상태도에서는 nonstoichiometric 조성을 가진 고상(GaAs 결정)의 단상 구역이 존재함을 알 수 있고 그 영역을 정의해 주는 고상선은 곡선의 형태를 가지고 있다. 그 결과 액상(melt)과 인접한 성장 계면 근처에서 고상이 가질 수 있는 nonstoichiometry는 인접한 액상의 조성 따라 변하며 그 정도는 또한 고상선의 정확한 모양에 의존하게 된다. GaAs 단결정이 nonstoichiometric 하게 될수록 포함된 점결함의 농도는 증가하므로 용점부근에서 고상화된 GaAs 결정 중의 점결함은 대부분 nonstoichiometry에 의하여 생성되며 ( $10^{19} - 10^{20} \text{cm}^{-3}$ )<sup>10)</sup> 그 농도는 액상의 조성과 고상선의 모양에 의하여 결정된다고 볼 수 있다. 성장 계면 근처에서 결정 내부에 생성된 점결함들은 냉각되는 과정에서 제거되거나, 서로 반응하여 2차적인 점결함 또는 점결함들의 응집체를 형성하게 되는데 GaAs의 대표적인 electron trap인 EL2도 이러한 2차적 점결함에 의하여 형성되는 것으로 알려져 있다.<sup>9,11)</sup> 이러한 관점에서 볼 때 EL2의 농도는 성장 계면에서 형성된 1차적 점결함의 농도에 의존하게 되며 따라서 액상의 조성과 용점부근의 상태도의 형태에 좌우된다고 하겠다.

지금까지 알려진 상태도를 보면  $0.42 < \delta < 0.5$ 인 구간에서 액상의 농도와 고상선에 의해 주어지는 nonstoichiometry와는 어떤 특정한 관계(예를 들어 직선적 관계)

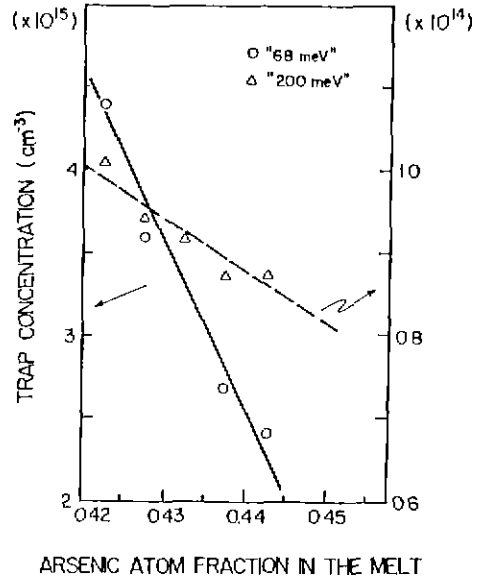


Fig. 2. Relationship between the concentration of 68 meV, 200 meV hole traps and arsenic atom fraction in the melt.

가 있다고 할 수 있으므로 EL2 농도는 melt 증의 As의 분율에 대하여 Fig. 1과 같은 관계가 있는 것이 보다 타당한 결과인 것으로 생각된다. 그러나, Fig. 1의 결과로부터 역으로 상태도를 추정하는 것은 직이도 두가지 사항이 필요하므로 쉽지 않을 것이다. 그 사항들은 첫째, EL2를 형성하는 점결함의 구조에 대한 것이다. 이에 대해서는 As antisite ( $\text{As}_{\text{Ga}}$ )<sup>12)</sup>,  $\text{As}_{\text{Ga}}$ 의 cluster<sup>13)</sup>, 혹은  $\text{As}_{\text{Ga}} - \text{As}_i$ <sup>14)</sup> 등 수많은 model이 제안되어 있으나 확실히 정립되어 있지는 못하다. 둘째는 성장 계면에서 우세하게 형성되는 GaAs 단결정 내부의 1차 점결함의 종류에 대한 것인데 Antisite-Vacancy<sup>9)</sup>, Frenkel<sup>10)</sup>, Schottky<sup>15)</sup> model이 제안되었고 각 model에 따라 고상선의 모양에 근본적인 차이를 보여줄 수 있음이 보고되었다. 그러나 이러한 model들은 아직도 논란의 여지를 가지고 있다. 결론적으로 GaAs 상태도 및 점결함 형성에 대한 기초적인 연구에는 본 연구의 정량적 결과와 함께 위에서 언급한 사항들이 함께 고려되어야 할 것이다.

P-type의 시편에서는 이미 보고된 바와 같이<sup>16,17)</sup> melt 증 As 분율에 의존하는 3개 (68 meV, 77 meV, 200 meV)의 intrinsic hole trap이 DLTS 분석에 의하여 확인되었으며 그중 77 meV와 200 meV의 trap은 한개의 acceptor

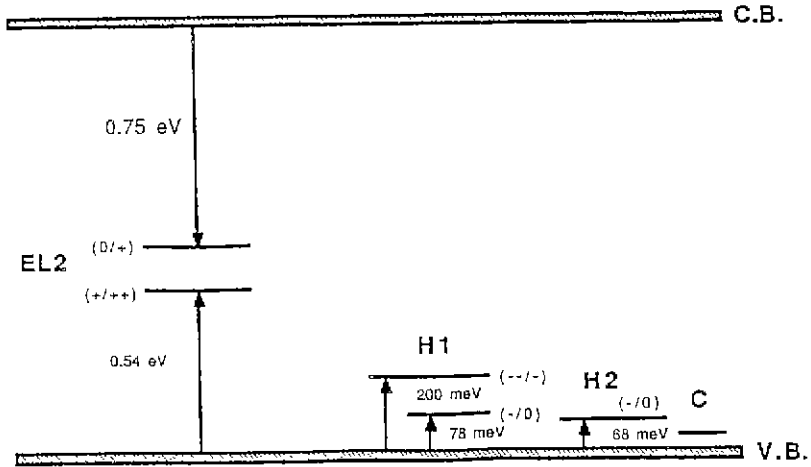


Fig.3. Defect centers involved in the compensation mechanisms of the undoped LEC GaAs.

center에 의해 형성되는 것이므로<sup>17)</sup> DLTS에 의한 농도 분석은 68meV와 200meV의 두 center에 대하여 행하였다. Fig.2는 melt 중 As 분율에 대한 각 trap의 농도 변화율을 나타낸 것이다. Bugajski<sup>16)</sup> 등은 각 center에 대한 원자적 구조에 대한 가능한 설명으로서 77/200meV center는 Ga antisite에 의하여, 68meV center는  $Ga_{As}-V_{Ga}$  pair에 의하여 형성된다는 model을 제시하였다. P-type의 경우에는 성장 제면에서  $V_{As}$ 에 Ga 원자의 hopping으로  $Ga_{As}-V_{Ga}$  pair ( $V_{As}-Ga_{As}+V_{Ga}$ )가 형성되며 이 pair는 큰 결합력을 가지게 되고 추후의 응고 과정에서 Fermi energy가 valance band 쪽으로 접근할수록 이 결합력은 positive한 값이 되므로<sup>18)</sup> isolated  $Ga_{As}$ 로의 분해는 거의 일어나지 않게 된다고 설명하였다. 따라서 200meV center의 농도는 68meV에 비하여 매우 작으며 동시에 melt의 조성에 대한 의존도가 작을 것이다.

Fig.2의 결과는 Bugajski 등이 행한 PL 실험의 결과와 잘 일치함을 보여주고 있으므로 동일한 고찰이 가능하리라 생각된다. 한 가지 주목해야 할 결과는 melt 중의 As 분율이 0.45이하인 GaAs에서는 deep donor인 EL2와 두 acceptor의 농도가 비슷하게 되며, 이는 탄소 등의 불순물이 적은 GaAs에서는 그 전기적 성질, 특히 전기 저항값에 커다란 영향을 줄 수도 있다는 것이다. 최근 Yu<sup>7)</sup> 등은 저압식 Czochralski 법으로 GaAs를 성장시킬 경우 외부로부터의 탄소 유입이 현저히 줄어든다는 결과를 발표했는데, 이러한 GaAs의 경우에는 일반적인 EL2와 탄소 acceptor 간의 compensation에 의한 semi-insulating

성질을 기대하기는 어렵고 위에서 언급한 두 acceptor가 compensation mechanism에 기여하는 정도가 클 것으로 예상된다. 따라서 궁극적인 전기적 성질은 모든 donor와 acceptor center를 고려하여야 예측이 가능해지리라 생각된다(Fig.3).

#### 4. 결론

Ga-rich melt에서 성장된 GaAs 단결정에 존재하는 native defect에 의하여 형성되는 EL2, 68meV 및 200meV trap의 농도와 melt 중 As 분율과의 상관 관계를 DLTS 설비를 이용하여 정량적으로 분석하였다. Melt 중 As의 분율이 0.5에서 0.42까지 변화할 때, EL2의 농도는 smooth하게 감소하였으며 이는 용점부근의 상태도의 모양에 관련된 것으로 생각된다. 68 meV 및 200 meV trap의 농도는 melt 중 As의 분율에 반 비례하는데 그 의존성으로 보아 각각  $Ga_{As}-V_{Ga}$ 와  $Ga_{As}$ 와 관련된 것으로 추정된다.

#### REFERENCES

1. D.E. Holmes, K.R. Elliott, R.T. Chen and C. G. Kirkpatrick, "Stoichiometry-Related Centers in LEC GaAs," pp.19-27 in Semi-Insulating III-V Materials (Evian) Ed. by S. Makram-Ebeid and B. Tuck, Shiva Pub. Ltd., England, 1982.

- 2 K R. Elliott, R.T. Chen, S.G. Greenbaum and R.J. Wagner, "Identification of  $As_{Ga}$  Defects in LEC GaAs," pp.239-245 in Semi-Insulating III-V Materials (Kah-nee-ta) Ed. by D.C. Look and J.S. Blackmore, Shiva Pub. Ltd., England, 1984.
3. G.M. Martin, J.P. Farges, G. Jacob, J.P. Hallais and G. Poiblaud, "Compensation Mechanisms in GaAs," *J. Appl. Phys.*, **51** (5) 2840 (1980).
4. D.E. Holmes, R.T. Chen, K R. Elliott, C.G Kirkpatrick and P.W. Yu, "Compensation Mechanism in Liquid Encapsulated Czochralski GaAs : Importance of Melt Stoichiometry," *IEEE Trans.*, **ED-29**, 1045 (1982).
5. For Example, J.M. Spaeth, A. Gorger, D M. Hofmann and B.K Meyer "Endor Microscopy on Deep Level Defects in GaAs," in Defects in Electronic Materials, MRS Symp Proc. V 104, pp.363-374, MRS, Boston, MA, U.S.A. (1987).
6. D.C. Look, P.W. Yu, W.M. Theis, W Ford, G. Mathur, J.R. Sizelove, D.H. Lee and S.S. Li, "Semiconducting/Semi-Insulating Reversibility in Bulk GaAs," *Appl. Phys. Lett.*, **49** (17) 1083 (1986).
7. P.W. Yu, D.C. Look and W. Ford "Photoluminescence in Electrically Reversible (Semiconducting to Semi-Insulating) Bulk GaAs," *J. Appl. Phys.*, **62** (7) 2960 (1987).
8. J. Lagowski and H.C. Gatos "Nonstoichiometric Defects in GaAs and the EL2 Bandwagon," in 13th Int'l Conf. on Defects in Semiconductors, pp. 79-92 AIME Coronado, CA, U.S.A. (1984).
9. G.M. Blom "Native Defects and Stoichiometry in GaAlAs," *J Cryst. Growth*, **36**, 125 (1976).
10. D.J. Hurlle "Revised Calculation of Point Defect Equilibria and Non-Stoichiometry in Gallium Arsenide," *J. Phys Chem. Solids*, **40**, 613 (1978).
11. C.H. Kang, J Lagowski and H.C Gatos "Characteristics of GaAs with Inverted Thermal Conversion," *J. Appl. Phys.*, **62** (8) 3482 (1987).
- 12 J. Lagowski, J.M. Parsey, M. Kaminska, K. Wada, and H C. Gatos, "On the Behavior and Origin of the Major Deep Level (EL2) in GaAs," pp.154-159 in Semi-Insulating III-V Materials (Evian) Ed. by S. Makram-Ebeid and B. Tuck, Shiva Pub. Ltd., England, 1982.
13. T. Figielski, "Mechanism for the Creation of Antisite Defects during Combined Climb-Glide Motion of Dislocations in Sphalerite-Structure Crystals," *Appl. Phys. A*, **36**, 217 (1985).
- 14 G.A. Baraff and M. Schluter, "Electronic Structure and Binding Energy of the  $As_{Ga}$ -As pair in GaAs EL2 and the Mobility of Interstitial Arsenic," *Phys Rev B*, **35**, 6154 (1987).
15. R M Logan and D.T.J. Hurle, "Calculation of Point Defect Concentrations and Nonstoichiometry in GaAs," *J. Phys. Chem Solid*, **32**, 1739 (1971).
16. M. Bugajski, K.H. Ko, J. Lagowski and H.C. Gatos "Native Acceptor Levels in Ga-rich GaAs," *J. Appl. Phys*, **65** (2) 596 (1989).
- 17 P.W. Yu, W.C. Mitchel, M.G. Mier, S.S. Li and W.L. Wang "Evidence of Intrinsic Double Acceptor in GaAs," *Appl. Phys. Lett*, **41** (6) 532 (1982).
18. G.A Baraff and M. Schluter, "Binding and Formation Energy of Native Defect Pairs in GaAs," *Phys Rev. B*, **33**, 7346 (1986)