

JEDNORODNOŚĆ WŁASNOŚCI ELEKTRYCZNYCH MONOKRYSTAŁÓW ANTYMONKU GALU DOMIESZKOWANYCH TELLUREM

Aleksandra Mirowska, Waclaw Orlowski, Mirosław Piersa

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

Monokryształy antymonku galu (GaSb) domieszkowane tellurem prezentowane w tej pracy otrzymane zostały zmodyfikowaną metodą Czochralskiego zintegrowaną z syntezą *in-situ*. Uzyskano płytki monokrystaliczne GaSb:Te o przewodnictwie zarówno typu *n* jak i typu *p*. Płytki GaSb:Te typu *n* charakteryzowały się standardową koncentracją nośników ładunku (od 2×10^{17} do $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) oraz poniżej $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Dla płytek monokrystalicznych GaSb:Te typu *p* koncentracja dziur wynosiła od 2×10^{16} do $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Zbadano zarówno osiowe, jak i radialne rozkłady własności elektrycznych otrzymanych kryształów GaSb:Te. W oparciu o pomiary hallowskie w funkcji temperatury porównano własności niedomieszkowanych monokryształów otrzymanych z antymonu pochodzącego z różnych źródeł oraz kryształów domieszkowanych tellurem o typie przewodnictwa *p* oraz typie *n*.

Słowa kluczowe: GaSb, metoda Czochralskiego, segregacja, własności elektryczne

HOMOGENEITY OF ELECTRICAL PARAMETERS OF TELLURIUM-DOPED GALLIUM ANTIMONIDE SINGLE CRYSTALS

Gallium antimonide (GaSb) single crystals undoped and doped with tellurium with *n*-type or *p*-type conductivity were grown by a modified Czochralski method integrated with *in-situ* synthesis. Tellurium doped *n*-type GaSb single crystals were obtained with standard carrier concentration from 2×10^{17} to $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ as well as below $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ for low Te-doped single crystals. Hole concentration in the case of tellurium doped *p*-type GaSb wafers varied between 4×10^{16} and $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Axial and radial distribution of electrical parameters were investigated for the obtained Te-doped GaSb single crystals. A great contribution of compensation and self-compensation mechanisms was confirmed especially for low Te-doped GaSb single crystals. Temperature dependent Hall measurements were used to compare undoped GaSb crystals obtained from Sb of different purity tellurium doped GaSb with *n*-type or *p*-type conductivity.

Key words: GaSb, method Czochralski, segregation, electrical parameters, homogeneity

1. WSTĘP

W ostatnich latach rośnie zainteresowanie monokryształami antymonku galu (GaSb), głównie jako materiałem podłożowym, pod wieloskładnikowe (potrójne i poczwórne) warstwy epitaksjalne. GaSb charakteryzuje się prostą przerwą energetyczną (0,72 eV w temperaturze pokojowej), a przerwa energetyczna tych warstw może się zmieniać w szerokim zakresie od 0,3 eV w przypadku InGaAsSb do 1,58 eV dla AlGaSb [1 - 2]. GaSb jest szczególnie interesujący ze względu na dobre dopasowanie stałej sieci ($a_0 = 0,6095 \text{ nm}$) do różnych związków bazujących na antymonie (InAsSb, GaInAsSb, AlGaAsSb) ($\Delta a/a$ w zakresie od 0,08% do 0,14% [3 - 4]). Inną zaletą tego materiału z technologicznego punktu widzenia jest niska temperatura topnienia równa 712°C, przy stosunkowo niskiej prężności par antymonu wynoszącej 10^{-6} bar . Wymienione wyżej własności antymonku galu stwarzają szerokie pole dla rozwoju przyrządów półprzewodnikowych pracujących w zakresie bliskiej (NIR) i średniej (MIR) podczerwieni. Niektóre z nich to lasery półprzewodnikowe (InGaAsSb/AlGaAsSb [5 - 7]), fotodetektory (InGaAsSb [8]), przyrządy termofotowoltaiczne (InGaAsSb/GaSb [9 - 12]) i mikrofalowe. Przyrządy bazujące na podłożach z GaSb (pracujące w zakresie podczerwieni $2 \div 5 \mu\text{m}$ i $8 \div 14 \mu\text{m}$) mogą mieć zastosowania zarówno militarne, jak i cywilne (np. jako sensory obrazu w podczerwieni lub czujniki skażeń chemicznych) [7, 13].

Jest to kolejny artykuł z cyklu poświęcony GaSb: pierwszy dotyczył otrzymywania monokryształów GaSb metodą Czochralskiego [14], a następny domieszkowania GaSb w celu uzyskania materiału typu *n* i typu *p* [15]. W prezentowanej pracy omówione zostaną główne problemy towarzyszące w budowaniu się domieszki w sieć krystaliczną oraz defektom związanym z domieszkowaniem tellurem (Rozdz. 2). W Rozdz. 3 - 4 przedstawione zostaną wyniki badań dotyczące własności elektrycznych materiału niedomieszkowanego i domieszkowanego

tellurem oraz porównane rozkłady parametrów elektrycznych w otrzymanych monokryształach GaSb:Te.

2. WZROST I DOMIESZKOWANIE GaSb

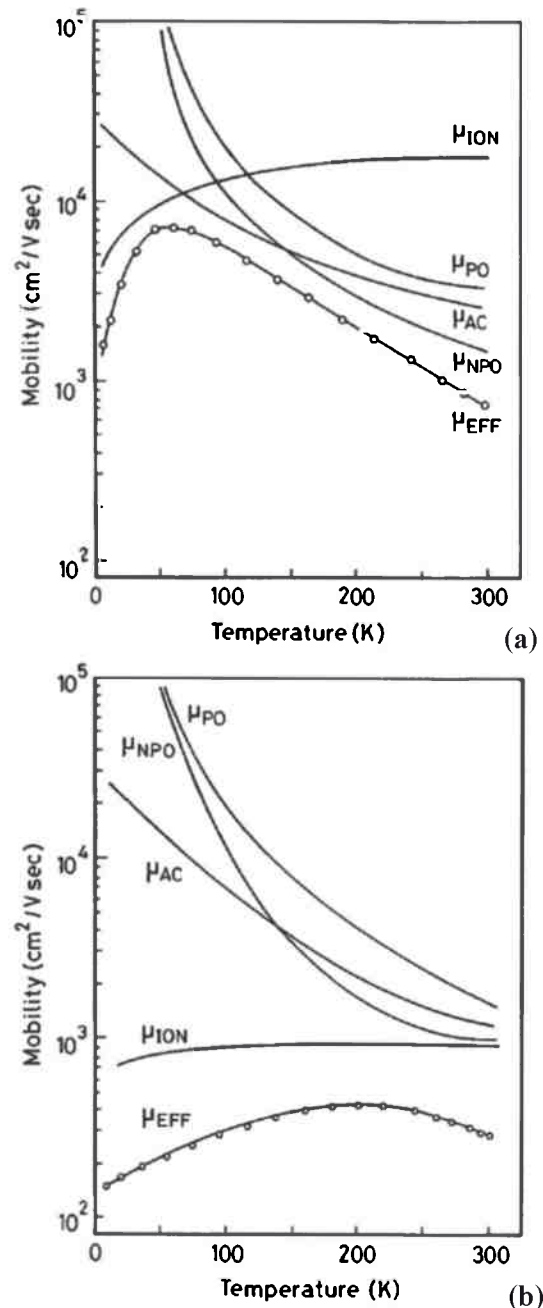
Jakość warstw epitaksjalnych, a co za tym idzie uzysk otrzymanych z nich przyrządów, zależy bezpośrednio od doskonałości płytki podłożowej. Stwierdzono, że monokryształy GaSb otrzymywane metodą Czochralskiego (CZ) w redukującej atmosferze wodoru charakteryzują się lepszą czystością niż otrzymane metodą Czochralskiego z hermetyzacją cieczową (LEC) [16]. Ponadto otrzymane ze stechiometrycznych wsadów lub lekko wzbogaconych w antymon mają one niższą koncentrację rodzimych defektów punktowych. Z powodu dużej różnicy prężności par galu i antymonu w temperaturze topnienia (niemal 3 rzędy wielkości) konieczne jest uwzględnienie strat Sb w trakcie wyciągania tak, aby zachować odpowiednią proporcję Ga/Sb aż do zakończenia krystalizacji. Zazwyczaj stosuje się nadmiar składnika lotnego (Sb), nie mniej niż 0,1% (zależnie m.in. od czasu trwania procesu i przepływu wodoru). Niewątpliwą zaletą metody Czochralskiego jest możliwość wzrostu dużych kryształów w warunkach umożliwiających ich bieżącą obserwację. Jednakże rozkład domieszki w kryształach nie jest jednorodny, zwłaszcza przy współczynniku segregacji różnym od 1.

Czynnikiem ograniczającym zastosowanie GaSb otrzymanego metodą Czochralskiego jest znaczący poziom akceptorów rzędu $1,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Są to rodzime defekty punktowe takie jak luki ($V_{\text{Ga}}, V_{\text{Sb}}$) i defekty antystrukturalne ($\text{Ga}_{\text{Sb}}, \text{Sb}_{\text{Ga}}$) oraz podwójnie zjonizowany kompleks ($V_{\text{Ga}}\text{Ga}_{\text{Sb}}$) [17 - 21]. Niezależnie od stechiometrii koncentracja luk galowych V_{Ga} jest zawsze dużo większa niż luk antymonowych V_{Sb} , dla 712 K (temperatura topnienia GaSb) różnica ta wynosi ~ 3 rzędy wielkości. Koncentracje defektów antystrukturalnych różnią się jednak ~ 2 razy [18]. W przypadku domieszkowanego GaSb typu *n* kluczową rolę odgrywają zjawiska kompensacji tych akceptorowych rodzimych defektów punktowych oraz autokompensacji, czyli tworzenia defektów akceptorowych z udziałem domieszki (Te) [26].

2.1. Domieszkowanie GaSb w celu uzyskania materiału typu *n*

W celu otrzymania monokryształów GaSb typu *n* najczęściej stosuje się domieszkowanie tellurem [1, 22 - 31]. Maksymalną dawkę telluru określono jako $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [22], gdyż dla wyższych koncentracji

zaczynają tworzyć się związki pomiędzy tellurem i galem (Ga_2Te_3). Występowanie precypitacji zarówno Ga_2Te_3 , jak też elementarnego Te stwierdzono nawet dla nieco niższych koncentracji. Charakterystyczne jest zróżnicowane obsadzenie stanów donorowych w zależności od koncentracji Te oraz fakt, że część wprowadzanej domieszki pozostaje elektrycznie obojętna przy wysokim poziomie domieszkowania [32].



Rys. 1. Rozkłady ruchliwości dziur w funkcji temperatury dla: a) niedomieszkowanego GaSb oraz b) GaSb:Te lekko skompensowanego tellurem wg [27].

Fig. 1. Temperature dependence of holes mobility for: a) undoped GaSb and b) GaSb:Te slightly compensated with tellurium in accordance with [27].

Przy niskim poziomie domieszkowania tellurem można uzyskać materiał o bardzo niskiej koncentracji nośników ($<1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) typu p lub typu n , w zależności od stopnia kompensacji rodzimych defektów punktowych. Stąd bardzo istotna jest znajomość własności fizycznych monokryształów niedomieszkowanych, których czystość ocenić można na podstawie ruchliwości dziur z pomiarów hallowskich w funkcji temperatury [27]. O wysokiej czystości materiału świadczy wysoka wartość maksimum ruchliwości i jego położenie w jak najniższej temperaturze. W zakresie bardzo niskich temperatur największy wkład w ograniczenie efektywnej ruchliwości dziur (μ_{eff}) zarówno w przypadku próbek niedomieszkowanych, jak też lekko skompensowanych tellurem mają zjonizowane domieszki (ION) (Rys. 1 [27]). W temperaturze pokojowej znaczącą rolę odgrywiają natomiast fonony akustyczne (AC) oraz fonony optyczne spolaryzowane (PO) i niespolaryzowane (NPO). Rozpraszanie na zjonizowanych domieszkach (ION) pozostaje niezmiennie czynnikiem dominującym dla próbek skompensowanych tellurem.

W badanych próbkach GaSb domieszkowanych tellurem [28] poważnym problemem, zwłaszcza przy niskiej koncentracji domieszki ($\sim 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), staje się bardzo niejednorodny rozkład parametrów elektrycznych na płycie. Stwierdzono, że obok poziomu donorowego związanego z tellurem oraz typowego akceptorowego kompleksu $V_{\text{Ga}}\text{Ga}_{\text{Sb}}$ pojawia się kolejny poziom akceptorowy odpowiadający kompleksowi $V_{\text{Ga}}\text{Ga}_{\text{Sb}}\text{Te}_{\text{Sb}}$, o koncentracji zależnej od składu cieczy i zawartości w niej telluru, natomiast w przypadku bardzo niskiej koncentracji Te występuje jeszcze dodatkowy defekt akceptorowy $V_{\text{Ga}}\text{Ga}_{\text{Sb}}V_{\text{Ga}}$ [27]. Stanowi to potwierdzenie bardzo istotnej roli zjawiska kompensacji i autokompensacji w domieszkowanym GaSb typu n [26]. Analiza wyników pomiarów hallowskich w przypadku niezbyt silnego domieszkowania antymonku galu tellurem

Tabela 1. Wartości współczynnika segregacji (k) oraz współczynnika dyfuzji (D_0) telluru w GaSb według różnych źródeł [13, 23-26, 28, 30-31, 34].

Table 1. Segregation coefficients (k) and diffusion coefficients (D_0) for tellurium in GaSb from [13, 23-26, 28, 30-31, 34].

k	literatura
0,32	[28,30]
0,37	[31]
0,37	[24]
0,4	[13]
0,48	[26]
	[23, 25, 34]

wymaga więc uwzględnienia oprócz podwójnie zjonizowanego defektu rodzimego także innych defektów akceptorowych w tym również kompleksów związanych z tellurem. Doskonałym uzupełnieniem wyników pomiarów hallowskich są wyniki otrzymane metodą fotoluminescencji [26-27, 33].

W literaturze zamieszczone są różne wartości współczynników dyfuzji i współczynników segregacji dla domieszki tellurowej w GaSb (Tab. 1). Wartości mogą się znacznie różnić, chociażby w zależności od warunków technologicznych procesów opisywanych przez autorów. Szybkość dyfuzji niektórych domieszek może być zależna od stechiometrii wsadu (dla In), lub też od koncentracji nośników (dla Sn i Li). Od koncentracji domieszki może też zależeć wartość współczynnika segregacji (tak jest np. dla Zn) [15, 35].

2.2. Równania opisujące segregację domieszki

Przy wzroście metodą Czochralskiego osiowy rozkład koncentracji domieszki opisywany jest zazwyczaj równaniem Pfanna [36], zakładającym całkowite mieszanie cieczy w tyglu, które po korekcie związanej z różnicą gęstości cieczy i kryształu ($\rho_s/\rho_l = 0,927$) przyjmuje postać [24]:

$$C = C_0 k_{ef} (1-x)^{\left(\frac{\rho_s}{\rho_l} k_{ef} - 1\right)} \quad (1)$$

gdzie: C_0 - początkowa koncentracja domieszki we wsadzie, k_{ef} - efektywny współczynnik segregacji, x - skryształizowana część wsadu, ρ_s, ρ_l - gęstość kryształu i cieczy.

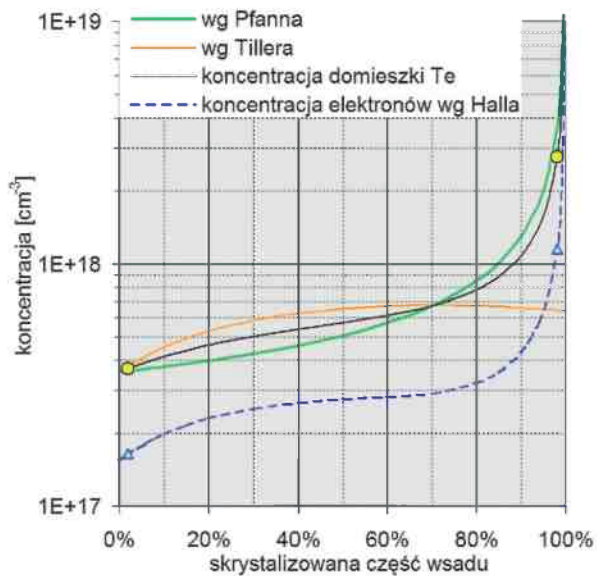
Przeciwnym założeniem jest segregacja domieszki idealnie równowagowa, kontrolowana w pełni przez dyfuzję, taki przypadek opisuje równanie Tiller'a [37]:

$$C = C_r \left[k_{ef} + (1-k_{ef}) \left[1 - \exp\left(-k_{ef} x \frac{R}{D}\right) \right] \right] \quad (2)$$

gdzie: R - prędkość krystalizacji, D - współczynnik dyfuzji.

W przypadku GaSb nie osiągnięto idealnie dyfuzyjnego rozkładu domieszki [25, 29]. Nawet przy drastycznie ograniczonej konwekcji w cieczy rozkład osiowy telluru w kryształach GaSb nadal leżał pomiędzy teoretycznymi krzywymi odpowiadającymi całkowitemu mieszanemu i rozkładowi kontrolowanemu przez dyfuzję [24, 31].

Rzeczywisty rozkład Te i odpowiadająca mu koncentracja nośników ładunku w kryształach GaSb otrzymanym metodą Czochralskiego pokazane zostały na wykresie (Rys. 2), gdzie rzeczywistej koncen-



Rys. 2. Teoretyczne rozkłady koncentracji telluru w GaSb opisywane równaniami Pfann'a (zielony) i Tiller'a (czerwony) oraz rzeczywisty (czarny) rozkład Te i odpowiadający mu rozkład koncentracji nośników (niebieski) z pomiarów hallowskich.

Fig. 2. Theoretical distribution of Te along a GaSb crystal described by Pfann's equation (green) and Tiller's equation (red) as well as real Te distribution (black) and corresponding carrier concentration (blue) from Hall measurements.

tracji Te (wg GDMS) odpowiada czarna linia leżąca pomiędzy zieloną (wg równania Pfann'a) i czerwoną (wg równania Tiller'a). Linia niebieską zaznaczono na wykresie rozkład koncentracji nośników ładunku (wg pomiarów hallowskich) odpowiadający danej koncentracji domieszki tellurowej. W przypadku monokryształów GaSb:Te (domieszkowanych tellurem) otrzymanych metodą Czochralskiego koncentracja nośników ładunku jest znacząco niższa od koncentracji Te, a obie wartości rosną wzdłuż osi kryształu zazwyczaj o cały rząd wielkości (Rys. 2).

Efektywny współczynnik segregacji (k_{ef}) występujący w powyższych równaniach (1 i 2) różni się od równowagowego współczynnika segregacji (k) definiowanego jako stosunek koncentracji domieszki w kryształcie (C_s) do koncentracji domieszki w cieczy (C_l) na froncie krystalizacji, co opisuje równanie 3 [28, 30, 31].

$$k_{ef} = \frac{k}{k + (1-k) \exp(-\Delta)} \quad (3)$$

gdzie: $A = R \delta / D$, R - prędkość krystalizacji, D - współczynnik dyfuzji w cieczy, δ - odpowiada za mieszanie cieczy.

Kluczowym parametrem powyższego równania jest δ , który odpowiada za mieszanie cieczy w tygłku. W warunkach słabego mieszania $\delta \rightarrow \infty$ i stąd

mamy $k_{ef} \rightarrow 1$ (tzw. rozkład dyfuzyjny), natomiast w przypadku idealnego mieszania $\delta \rightarrow 0$, więc mamy $k_{ef} \rightarrow k$. Segregacja domieszki może zależeć od wielu czynników takich jak np. prędkość krystalizacji, kierunek wzrostu i kształt frontu krystalizacji [22, 30, 34] oraz niestechiometryczność wsadu. Wzrost koncentracji antymonu w pozycjach międzywęzłowych Sb_i obniża bowiem koncentrację luk antymonowych V_{Sb} , a tym samym możliwości wbudowywania się telluru w podsieci antymonu [22].

2.3. Defekty związane z domieszkowaniem tellurem

Do produkcji przyrządów o wysokiej wydajności kwantowej (np. fotokonwerterów) potrzebne są dobrej jakości materiały półprzewodnikowe o ściśle określonych parametrach. Dla przyrządów fotowoltaicznych zazwyczaj potrzebny jest GaSb domieszkowany tellurem o koncentracji elektronów $2 \div 8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ oraz jednorodnym rozkładzie parametrów [10].

W domieszkowanym GaSb o wysokiej koncentracji Te (tzn. powyżej 10^{18} cm^{-3}) zaledwie niewielka część domieszki jest elektrycznie aktywna jako rezultat autokompensacji [2]. Tuż poniżej granicznej rozpuszczalności telluru w GaSb badany był wpływ domieszkowania na tworzenie się mikrodefektów [22]. Obserwowano znaczącą ilość różnego typu dyslokacji, przy braku wytrąceń związanych z tellurem nawet przy krystalizacji z wsadu o koncentracji Te równej $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [38]. Jednakże autorzy innej pracy [2] obserwowali wytrącenia Ga_2Te_3 , jak również prawdopodobnie atomów Te w miejscach, gdzie lokalnie została przekroczona graniczna rozpuszczalność.

Przy niskim poziomie domieszkowania GaSb (tzn. jeśli wsad zawiera $\sim 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ atomów Te) otrzymywane są kryształy, które mniej więcej w połowie swej długości zmieniają typ przewodnictwa. Związane jest to ze stopniowo narastającą kompensacją rodzimych akceptorowych defektów punktowych przez donorową domieszkę [26, 30, 33, 39-40]. Rozkład koncentracji domieszki w przypadku niskiego poziomu domieszkowania bywa zazwyczaj bardzo niejednorodny zarówno w początkowej jak i końcowej części kryształu [28, 30]. W przypadku małej ilości domieszki tellurowej stwierdzono też zmianę typu przewodnictwa przy zmianie temperatury pomiarów hallowskich z 300 K na 77 K. Obserwowano to dla niektórych próbek pomiarowych pochodzących z bardzo silnie skompensowanych obszarów kryształu (położonych blisko miejsca przejścia z przewodnictwa typu p na typ n) [40].

2.4. Zależności temperaturowe parametrów hallowskich

Pomiary hallowskie w funkcji temperatury przeprowadzane były dla niedomieszkowanych monokryształów GaSb w zakresie $7\div 700$ K [17]. Dzięki dopasowaniu otrzymanych zależności temperaturowych koncentracji i ruchliwości dziur do krzywych teoretycznych można było określić podstawowe parametry związane z przewodnictwem i mechanizmami rozpraszania ograniczającymi ruchliwość nośników (Rys. 1). Dla zakresu temperatur $20\div 500$ K otrzymano bardzo dobre dopasowanie dla modelu z dwoma poziomami akceptorowymi. Z analizy wysokotemperaturowej zależności dla ruchliwości dziur wynika, że wpływ niespolaryzowanych fononów optycznych jest zaniedbywalny dla GaSb typu p . Dla niskich temperatur natomiast dominujący wpływ na przewodnictwo elektryczne mają domieszki resztkowe [17, 21, 27]. Zakładając, że w niskich temperaturach występuje hoppingowy mechanizm transportu nośników, z nachylenia niskotemperaturowej części wykresu rezystywności otrzymano energię aktywacji $\varepsilon = 0,7$ meV [17].

Zazwyczaj wśród mechanizmów odpowiedzialnych za ograniczenie ruchliwości w GaSb wymieniane jest rozpraszanie na fononach akustycznych i optycznych (niespolaryzowanych i spolaryzowanych) oraz rozpraszanie na zjonizowanych domieszkach (Rys. 1) [21, 27]. W niektórych przypadkach uwzględniane jest też rozpraszanie na lukach V_{Ga} , których ilość rośnie znacząco zwłaszcza dla próbek wygrzewanych, a następnie napromieniowanych [21].

Dla antymonku galu typu p ruchliwość dziur w funkcji temperatury ma różny przebieg w zależności od stechiometrii i czystości wsadu, z którego został otrzymany oraz stopnia kompensacji (np. tellurem) [27]. Najwyższą ruchliwość otrzymano przy wzroście z wsadu bogatego w antymon (maksymalna wartość ruchliwości występuje dla temperatury ~ 45 K). Próbki skompensowane mają zawsze niższą ruchliwość niż niedomieszkowane, a położenie maksimum ruchliwości wraz ze wzrostem koncentracji Te przesuwają się w stronę wyższych temperatur (Rys. 1). Przy analizie wyników pomiarów hallowskich (dla GaSb o niskim poziomie domieszkowania Te) dla próbek skompensowanych typu p uwzględnić należy obok podwójnie zjonizowanego rodzimego defektu akceptorowego również kompleks akceptorowy związany z tellurem ($V_{Ga}Ga_{Sb}Te_{Sb}$) oraz w przypadku bardzo niskiej koncentracji Te potrójny kompleks akceptorowy $V_{Ga}Ga_{Sb}V_{Ga}$ [27].

3. EKSPERYMENT

3.1. Zintegrowany proces syntezy i monokrystalizacji

Procesy otrzymywania GaSb prowadzone były w przepływie wodoru [15], przy załadunku $\sim 1,6$ kg GaSb, co umożliwia otrzymanie kryształów o średnicy 2 cali i długości do 140 mm. Połączenie w jednym procesie syntezy *in-situ* z monokrystalizacją metodą Czochralskiego ograniczyło do minimum ilość niezbędnych etapów technologicznych, a zastosowanie w procesach monokrystalizacji czystego wodoru i niewielkiej ilości topnika ($7\div 8$ g B_2O_3) zdecydowanie poprawiło czystość stopionego wsadu. Należy podkreślić, że taka niewielka ilość topnika służyła jedynie uzyskaniu niemal idealnie czystej powierzchni stopionego wsadu (wolnej od tlenkowego nalotu), natomiast sam proces krystalizacji odbywał się klasyczną metodą Czochralskiego. Monokryształy GaSb wyciągane były z prędkością ~ 10 mm/h przy prędkości obrotowej zarodzi $8\div 10$ rpm i tygla 2 rpm (w kierunku przeciwnym do obrotów zarodzi).

Prezentowana praca jest kontynuacją i rozwinięciem badań dotyczących opracowania metody otrzymywania monokryształów GaSb zmodyfikowaną metodą Czochralskiego [14 - 15, 35]. W przypadku niedomieszkowanych monokryształów GaSb najistotniejszym do osiągnięcia parametrem była możliwie najniższa koncentracja dziur ($1\div 1,5$) $\times 10^{17}$ cm^{-3} i ich wysoka ruchliwość $650\div 700$ cm^2/Vs w 300 K, a dla monokryształów domieszkowanych należało określić możliwe do osiągnięcia zakresy parametrów fizycznych w zależności od koncentracji domieszki. Metodą spektroskopii masowej z wyladowaniem jarzeniowym (GDMS - *Glow Discharge Mass Spectroscopy*) zbadana została rzeczywista koncentracja domieszki w otrzymanych kryształach.

3.2. Czystość monokryształów GaSb

Prawidłowy dobór materiałów wsadowych i parametrów technologicznych procesu najlepiej kontrolować porównując parametry niedomieszkowanych monokryształów GaSb. Parametry monokryształów niedomieszkowanych są zależne głównie od czystości materiałów wsadowych: galu, antymonu, B_2O_3 . Duży wpływ ma również czystość wodoru i innych używanych odczynników chemicznych oraz sposób przygotowania urządzenia i postępowania w całym procesie otrzymywania związku i dalszej jego obróbki.

Parametry elektryczne badane były metodą Halla (w temperaturze pokojowej oraz w temperaturze

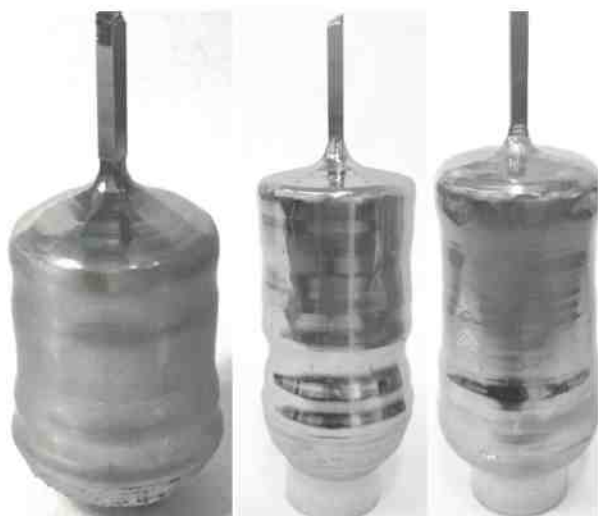
ciekłego azotu) na płytkach wyciętych z początku i końca otrzymanych monokryształów. Pomiaru były wykonywane na próbkach wyciętych z centralnej części płytki oraz z jej części brzegowej.

Czystość otrzymanych monokryształów GaSb niedomieszkowanych i domieszkowanych tellurem, podobnie jak koncentracja celowo wprowadzanych domieszek, została oceniona metodą GDMS. Do badania tą metodą przygotowane były próbki wycięte z początków i końców monokryształów.

Do porównania własności materiału niedomieszkowanego wybrane zostały monokryształy otrzymane przy użyciu antymonu o różnej czystości (zawartości domieszek reszkowych):

- Cz-15 - Sb 5N (środek wlewka 2001 po doczyszczeniu topieniem strefowym),
- Cz-25 - Sb końcówka wlewka 2001 doczyszczanego topieniem strefowym,
- Cz-27 - Sb 6N w postaci granulatu,
- Cz-28 - Sb 6N (środek wlewka 1/2009 po doczyszczeniu topieniem strefowym).

Niedomieszkowane monokryształy GaSb otrzymane w bardzo podobnych warunkach technologicznych, ale z różnej jakości (czystości) antymonu przedstawiono na Rys. 3.



a) Cz-14 $\langle 111 \rangle$ b) Cz-25 $\langle 100 \rangle$ c) Cz-28 $\langle 100 \rangle$

Rys. 3. Przykładowe niedomieszkowane monokryształy GaSb o orientacji $\langle 111 \rangle$ i $\langle 100 \rangle$.

Fig. 3. Exemplary undoped $\langle 111 \rangle$ and $\langle 100 \rangle$ oriented GaSb single crystals.

Monokryształ Cz-14 (orientacja $\langle 111 \rangle$) otrzymano z doczyszczanego topieniem strefowym antymonu (czystość 5N), Cz-25 (orientacja $\langle 100 \rangle$) otrzymano z Sb o gorszej czystości (końcowa część wlewka po czyszczeniu strefowym), natomiast do uzyskania monokryształu Cz-28 (orientacja $\langle 100 \rangle$) użyto Sb ze

świeżej partii materiału po doczyszczeniu strefowym (czystość 6N).

W Tab. 2 przedstawione są parametry elektryczne (rezystywność, ruchliwość i koncentracja nośników) wybranych kryształów niedomieszkowanych, położenie płytki pomiarowej i temperatura pomiaru. Analizując wartości parametrów kryształów zamieszczone w Tab. 2 można potwierdzić istotną zależność ruchliwości nośników ładunku od czystości materiałów wsadowych. Ruchliwość dziur (mierzona dla 77 K) wynosi 2330-2867 cm^2/Vs dla kryształu Cz-15, a wartości koncentracji dziur mierzone na środku i brzegu płytki wykazują bardzo małe różnice (zaledwie 5%). Do procesu Cz-25 użyty został antymon z końców wlewków po czyszczeniu strefowym (o gorszej czystości). Koncentracja nośników mierzona w 300 K pogorszyła się w porównaniu z kryształem Cz-15 choć wciąż mieści się poniżej wartości $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Wyraźniej widoczny jest wpływ gorszej czystości Sb w parametrach elektrycznych mierzonych w temperaturze 77 K. Zwłaszcza w końcowej części kryształu koncentracja dziur silnie wzrosła (trzykrotnie) i towarzyszy jej niemal dwukrotne obniżenie ruchliwości. Świadczy to wyraźnie o obecności zanieczyszczeń o współczynniku segregacji znacznie mniejszym od 1. Takie pogorszenie wartości parametrów elektrycznych może mieć znaczenie nie tylko w niedomieszkowanych monokryształach GaSb, ale ma z pewnością znaczenie również w przypadku monokryształów domieszkowanych tellurem zwłaszcza przy niskim poziomie domieszkowania.

Należy podkreślić, że otrzymywane niedomieszkowane monokryształy antymonku galu (Cz-27 i Cz-28) charakteryzują się bardzo dużą jednorodnością własności elektrycznych w każdym kierunku. Zmiany wartości koncentracji dziur są tego samego rzędu co błąd pomiaru ($< 5\%$). W niedomieszkowanym GaSb występują rodzime defekty punktowe takie jak luki (V_{Ga} , V_{Sb}) defekty antystrukturalne (Ga_{Sb} , Sb_{Ga}) i kompleksy tych defektów ($V_{\text{Ga}}\text{Ga}_{\text{Sb}}$). Za przewodnictwo typu p odpowiedzialne są defekty akceptorowe o najwyższych koncentracjach (V_{Ga} , Ga_{Sb} oraz $V_{\text{Ga}}\text{Ga}_{\text{Sb}}$). Jednorodny rozkład własności elektrycznych świadczy więc o bardzo równomiernym rozmieszczeniu akceptorowych defektów punktowych w całej objętości niedomieszkowanych monokryształów GaSb.

Tabela 2. Parametry elektryczne niedomieszkowanych monokryształów GaSb mierzone w temperaturze pokojowej i 77 K na próbkach wyciętych ze środka i brzegu płytek.**Table 2.** Electrical parameters of undoped GaSb crystals measured at room temperature and 77 K at the center and the periphery of wafers.

Nr	Płytki pom [mm]	Typ przew.	Koncentracja dziur [cm ⁻³] (środek – brzeg płytki)	Ruchliwość [cm ² /Vs]	Rezystywność [Ωcm] (środek – brzeg płytki)
Cz-15	300K 11	<i>p</i>	(1,41 - 1,34) x 10 ¹⁷	634 - 640	(6,97 - 7,29) x 10 ⁻²
	92	<i>p</i>	(1,46 - 1,40) x 10 ¹⁷	615 - 607	(6,94 - 7,34) x 10 ⁻²
	77K 11	<i>p</i>	2,72 - x 10 ¹⁶	2330	9,86 x 10 ⁻²
	92	<i>p</i> - 1,68 x 10 ¹⁶	2867	1,29 x 10 ⁻¹
Cz-25	300K 14	<i>p</i>	(..... - 1,50) x 10 ¹⁷ - 597	(..... - 6,97) x 10 ⁻²
	120	<i>p</i>	(1,62 - 1,85) x 10 ¹⁷	625 - 586	(6,16 - 5,75) x 10 ⁻²
	77K 14	<i>p</i>	(..... - 2,08) x 10 ¹⁶ - 2556	(..... - 1,17) x 10 ⁻¹
	120	<i>p</i>	(2,25 - 6,17) x 10 ¹⁶	2230 - 1653	(12,5 - 6,16) x 10 ⁻²
Cz-27	300K 11	<i>p</i>	(1,31 - 1,32) x 10 ¹⁷	676 - 688	(7,03 - 6,89) x 10 ⁻²
	115	<i>p</i>	(1,27 - 1,18) x 10 ¹⁷	701 - 694	(7,04 - 7,64) x 10 ⁻²
	77K 11	<i>p</i>	(1,95 - 1,97) x 10 ¹⁶	2650 - 2647	(1,21 - 1,20) x 10 ⁻¹
	115	<i>p</i>	(1,73 - 1,76) x 10 ¹⁶	2853 - 2848	(1,27 - 1,25) x 10 ⁻¹
Cz-28	300K 14	<i>p</i>	(1,24 - 1,25) x 10 ¹⁷	694 - 701	(7,26 - 7,10) x 10 ⁻²
	123	<i>p</i>	(1,30 - 1,18) x 10 ¹⁷	696 - 703	(6,93 - 7,55) x 10 ⁻²
	77K 14	<i>p</i>	(1,85 - 1,91) x 10 ¹⁶	2760 - 2688	(1,22 - 1,22) x 10 ⁻¹
	123	<i>p</i>	(1,76 - 1,64) x 10 ¹⁶	2767 - 2905	(1,29 - 1,31) x 10 ⁻¹

3.3. Monokryształy GaSb domieszkowane tellurem

Przy otrzymywaniu monokryształów GaSb typu *n* domieszką donorową był tellur, który dodawano w postaci uprzednio zsyntezowanego Ga₂Te₃ [15]. Związek ten używany był już wcześniej jako źródło domieszki tellurowej dla innych związków A³B⁵ zawierających gal. Zawartość wagowa telluru w Ga₂Te₃ wynosi 73,3%. Zostało to uwzględnione przy planowaniu poziomu domieszkowania, podobnie jak niezerowa prężność par takiej domieszki (straty znacznie większe niż przy metodzie LEC). Niedomieszkowane monokryształy GaSb są zawsze typu *p* niezależnie od metody otrzymywania, a koncentracja dziur w temperaturze pokojowej jest rzędu 1,5 x 10¹⁷ cm⁻³. Otrzymane monokryształy GaSb:Te o różnej koncentracji domieszki pokazane są na Rys. 4.

Parametry elektryczne otrzymanych monokryształów domieszkowanych tellurem zawarte są w Tab. 3. W przypadku monokryształu Cz-16 zastosowano minimalną ilość telluru (40 mg/kg). Przy tak małej ilości telluru wyraźnie daje o sobie znać zjawisko kompensacji ładunku przez rodzime defekty punktowe [30, 39]. Przewodnictwo typu *n* zaobserwowano dopiero po skryształizowaniu ~ 42% wsadu (Rys. 5). Kryształ Cz-16 został wybrany do dokładniejszego przebadania rozkładu parametrów elektrycznych.



Rys. 4. Monokryształy GaSb domieszkowane tellurem o orientacji <100>. **Fig. 4.** Tellurium doped <100> oriented GaSb single crystals.

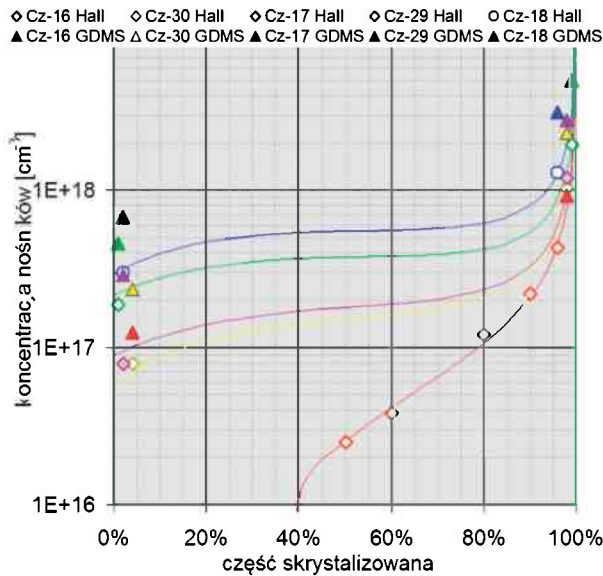
Monokryształy, otrzymywane przy większej ilości telluru (od 50 mg/kg do 136 mg/kg), na całej długości mają już typ n przewodnictwa i koncentrację nośników mierzoną w temperaturze pokojowej od $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ do $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (Rys. 5). Monokryształ Cz-18 wyciągany był przy dodaniu bardzo dużej ilości domieszki (136 mg/kg stopionego wsadu), przy koncentracji Te wynoszącej $3,9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (blisko granicznej rozpuszczalności podawanej w literaturze [2, 22, 38]). Pomimo znacznie trud-

niejszych warunków wyciągania udało się uzyskać wzrost monokryształiczny. Monokryształy Cz-17, Cz-18, Cz-29 i Cz-30, które różnią się znacznie (nawet 4-krotnie) koncentracją nośników mierzoną w temperaturze pokojowej na początku kryształu, na swoich końcach mają koncentrację niemal identyczną i wynosi ona $\sim 1,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (Tab. 3). Wydaje się, że niezmiernie trudno byłoby uzyskać wyższą koncentrację elektronów ($> 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) w przypadku GaSb domieszkowanego tellurem.

Tabela 3. Parametry elektryczne monokryształów GaSb domieszkowanych tellurem mierzone w 300 K i 77 K w centrum płytki i w części brzegowej.

Table 3. Electrical parameters of Te-doped GaSb single crystals measured at room temperature 300 and 77 K at the center and the periphery of wafers.

Nr	Ilość Te [mg/kg]	Płytki [mm]	Typ prz.	Koncentracja [cm^{-3}] (środek-brzeg płytki)	Ruchliwość [cm^2/Vs]	Rezystywność [Ωcm] (środek-brzeg płytki)	
Cz-16 <100>	Te 30	300K	15	p	$(1,10 - 2,08) \times 10^{16}$	377 - 385	$(1,49 - 0,78) \times 10^0$
			43	p/n	$(3,48 - 2,30) \times 10^{16}$	514 - 200	$(0,36 - 5,90) \times 10^0$
			52	n	$(1,05 - 6,60) \times 10^{16}$	2291 - 989	$(2,60 - 9,36) \times 10^0$
			96	n	$(3,18 - 6,23) \times 10^{17}$	2800 - 2730	$(7,02 - 3,67) \times 10^{-3}$
		77K	15	p	$(3,14 - \dots) \times 10^{14}$	1639 - ...	$(1,21 - \dots) \times 10^1$
			52	n	$(1,47 - 2,83) \times 10^{16}$	1089 - 510	$(3,89 - 2,54) \times 10^1$
		96	n	$(3,38 - \dots) \times 10^{17}$	3101 - ...	$(5,95 - \dots) \times 10^{-3}$	
Cz-17 <100>	Te 62	300K	7	n	$(1,19 - 0,79) \times 10^{17}$	3236 - 3036	$(1,60 - 2,61) \times 10^{-2}$
			110	n	$(1,36 - 1,45) \times 10^{18}$	2337 - 2305	$(1,96 - 1,86) \times 10^{-3}$
		77K	7	n	$(2,04 - 1,32) \times 10^{17}$	9040 - 2363	$(3,38 - 20,0) \times 10^{-3}$
			110	n	$(1,43 - 1,67) \times 10^{18}$	4643 - 4933	$(9,39 - 7,56) \times 10^{-4}$
Cz-18 <100>	Te 136	300K	7	n	$(2,99 - 4,64) \times 10^{17}$	3337 - 3101	$(6,24 - 4,34) \times 10^{-3}$
			100	n	$(1,29 - 1,68) \times 10^{18}$	2537 - 2551	$(1,91 - 1,45) \times 10^{-3}$
		77K	7	n	$(5,13 - 7,59) \times 10^{17}$	5713 - 6176	$(2,13 - 1,33) \times 10^{-3}$
			100	n	$(1,43 - 1,73) \times 10^{18}$	6688 - 7059	$(6,53 - 5,10) \times 10^{-4}$
Cz-29 <100>	Te 95	300K	13	n	$(2,66 - 1,88) \times 10^{17}$	2591 - 2444	$(0,91 - 1,36) \times 10^{-2}$
			143	n	$(1,64 - 1,94) \times 10^{18}$	2190 - 2094	$(1,74 - 1,53) \times 10^{-3}$
		77K	13	n	$(4,68 - 3,04) \times 10^{17}$	3879 - 4006	$(3,44 - 5,13) \times 10^{-3}$
			143	n	$(1,75 - 2,12) \times 10^{18}$	6021 - 5724	$(5,93 - 5,15) \times 10^{-4}$
Cz-30 <100>	Te 51	300K	18	n	$(5,95 - 7,88) \times 10^{16}$	3275 - 3593	$(3,21 - 2,20) \times 10^{-2}$
			123	n	$(0,89 - 1,02) \times 10^{18}$	2328 - 2515	$(3,02 - 2,44) \times 10^{-3}$
		77K	18	n	$(0,88 - 1,43) \times 10^{17}$	3737 - 3909	$(1,09 - 1,12) \times 10^{-3}$
			123	n	$(1,22 - 1,34) \times 10^{18}$	5647 - 6146	$(9,07 - 7,59) \times 10^{-4}$
Cz-31 <100>	Te 75	300K	14	n	$(1,65 - 1,39) \times 10^{17}$	3461 - 3288	$(1,09 - 1,36) \times 10^{-2}$
			132	n	$(0,99 - 1,27) \times 10^{18}$	2623 - 2549	$(2,41 - 1,93) \times 10^{-3}$
		77K	14	n	$(2,98 - 2,38) \times 10^{17}$	4592 - 4407	$(4,56 - 5,96) \times 10^{-3}$
			132	n	$(1,28 - 1,45) \times 10^{18}$	6290 - 6550	$(7,75 - 6,57) \times 10^{-4}$



Rys. 5. Rozkłady koncentracji elektronów wzdłuż osi kryształów GaSb:Te. Zaznaczono wartości koncentracji nośników (pomiarów hallowskie) i trójkątami koncentrację Te (GDMS).

Fig. 5. Electrons concentration distribution along the GaSb:Te crystals axis. Marked values of carrier concentration (Hall measurements) and Te concentration by GDMS (full triangles).

Należy zauważyć, że dla niewielkiej zawartości telluru zmiana koncentracji nośników w porównaniu do kryształów niedomieszkowanych odpowiada niemal dokładnie koncentracji domieszki w kryształach określonej metodą GDMS. Inaczej jest dla kryształów o największej zastosowanej ilości telluru zmiana ta stanowi mniej niż połowę zmierzonej metodą GDMS koncentracji telluru. Im więcej telluru jest w kryształach tym mniejsza jest zmiana koncentracji nośników, co potwierdza doniesienia literaturowe o zachowaniu się telluru w GaSb przy silnym domieszkowaniu.

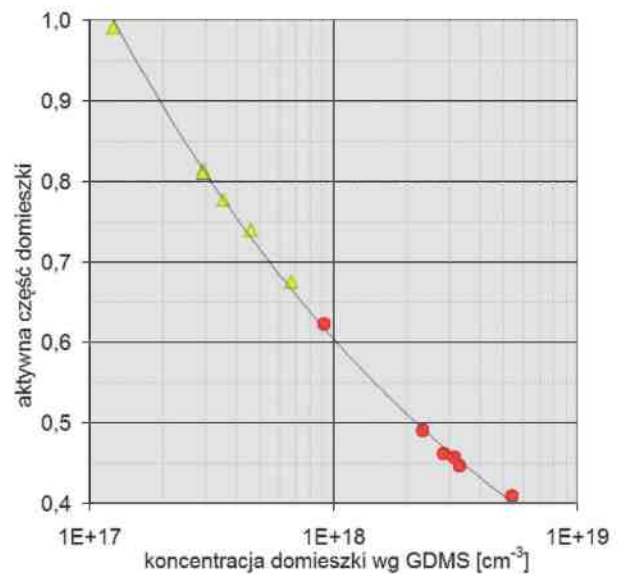
Zdefiniowano więc dla GaSb domieszkowanego tellurem zmianę koncentracji nośników ładunku spowodowaną domieszkowaniem jako:

$$\Delta N = (N_D - N_A) + N_{nd} \quad (4)$$

gdzie: $(N_D - N_A)$ - koncentracja nośników ładunku wyznaczona z pomiarów hallowskich, N_{nd} - koncentracja dziur w materiale niedomieszkowanym.

Aktywną częścią koncentracji domieszki nazwano wtedy stosunek zmiany koncentracji nośników ładunku spowodowaną domieszkowaniem (ΔN) do oszacowanej metodą GDMS koncentracji telluru (N_{Te}).

Na Rys. 6 zaznaczono aktywną część koncentracji domieszki tellurowej dla próbek z początkowej części kryształów (kolorem żółtym), jak też dla próbek z ich części końcowych (kolorem czerwonym) w



Rys. 6. Zależność aktywnej części koncentracji domieszki tellurowej w monokryształach GaSb:Te od koncentracji Te mierzonej metodą GDMS.

Fig. 6. Electrically active part of a dopant concentration (from Hall measurements at 300 K) versus tellurium concentration estimated by GDMS.

funkcji koncentracji domieszki mierzonej metodą GDMS [15, 35]. Widoczny jest bardzo silny spadek aktywności Te, z blisko 100% aż do 42%. Tellur choć wbudowuje się w kryształ może pozostawać elektrycznie obojętny tzn. nie daje wkładu do mierzonej koncentracji większościowych nośników ładunku. Przyczyną takiego spadku aktywności może być tworzenie się akceptorowych kompleksów telluru z rodzimymi akceptorowymi defektami punktowymi ($V_{Ga}Ga_{Sb}Te_{Sb}$) lub wchodzenie telluru w położenia międzywęzłowe. Możliwe jest również tworzenie się wytrąceń w postaci Ga_2Te_3 , choć w prezentowanej pracy nie udało się ich zaobserwować.

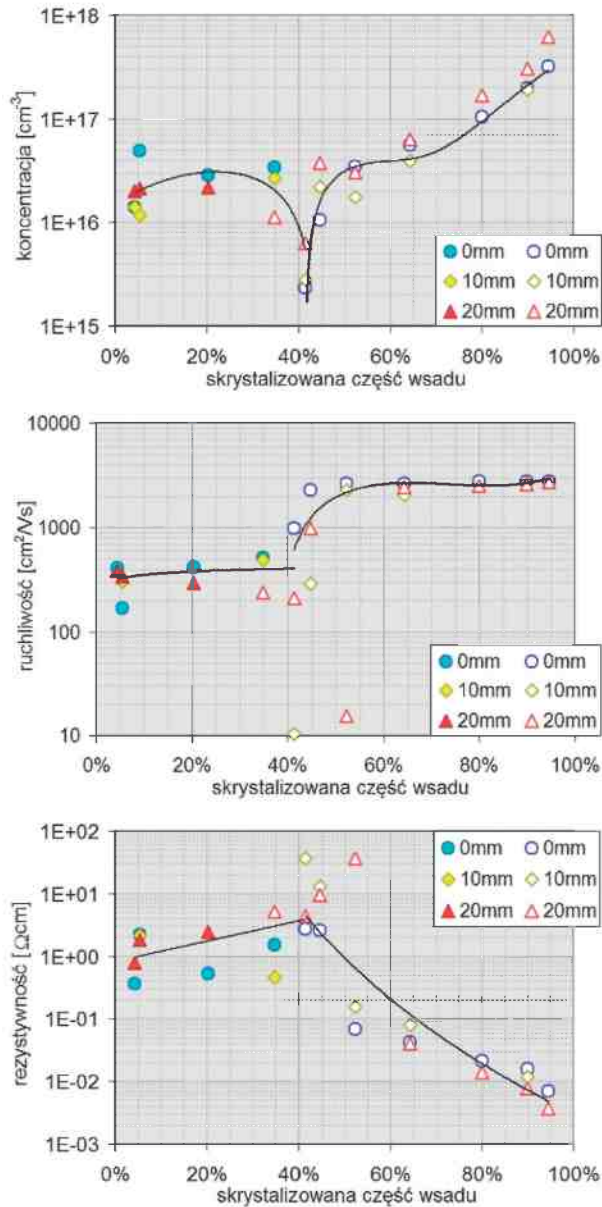
4. ROZKŁADY PARAMETRÓW ELEKTRYCZNYCH

4.1. Rozkłady osiowe parametrów hallowskich

Do szczegółowego zbadania rozkładu własności fizycznych wybrany został monokryształ Cz-16 domieszkowany niewielką ilością telluru (koncentracja atomów Te w stopionym wsadzie $\sim 8,6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$).

Rozkłady osiowe parametrów hallowskich (koncentracji większościowych nośników ładunku, ich ruchliwości oraz rezystywności materiału) pokazane są na Rys. 7 dla 300 K i na Rys. 8 dla 77 K. Na obu wykresach zaznaczono wartości mierzone na prób-

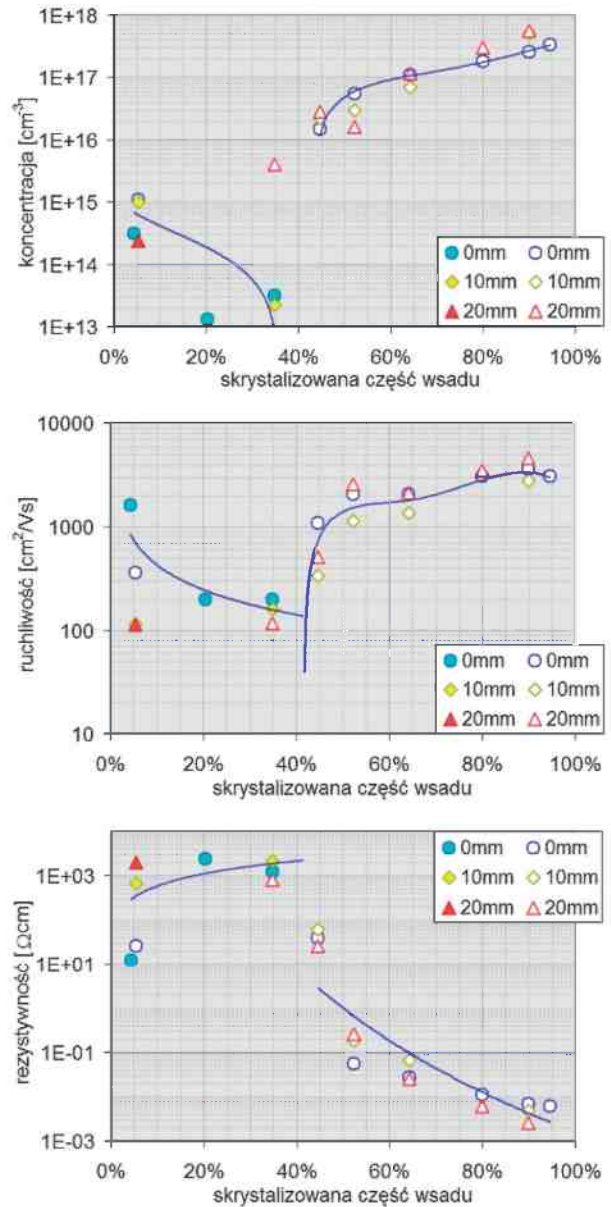
kach wyciętych w różnej odległości od osi kryształu. Próbki z centrum płytki (0 mm) oznaczono kółkiem w kolorze niebieskim, wycięte w połowie promienia (10 mm od osi kryształu) oznaczono rombem w kolorze żółtym, a z obrzeża płytek (20 mm od osi kryształu) oznaczono trójkątem w kolorze czerwonym. Ponadto dla rozróżnienia wypełnione kolorem symbole oznaczają próbki o przewodnictwie typu *p*.



Rys. 7. Rozkłady osiowe parametrów hallowskich mierzone w 300 K w monokryształe GaSb:Te o małej zawartości domieszki tellurowej.

Fig. 7. Axial distribution of Hall parameters measured at 300 K for a GaSb:Te single crystal doped with a small amount of tellurium.

Początkowa część monokryształu Cz-16 posiada jeszcze typ *p* przewodnictwa, choć koncentracja dziur obniżona jest o cały rząd wielkości w porów-



Rys. 8. Rozkłady osiowe parametrów hallowskich mierzone w 77 K w monokryształe GaSb:Te o małej zawartości domieszki tellurowej.

Fig. 8. Axial distribution of Hall parameters measured at 77 K for a GaSb:Te single crystal doped with a small amount of tellurium.

naniu z materiałem niedomieszkowanym (Tab. 2) i wynosi $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (Tab. 3). Mierzona w centrum płytki koncentracja dziur utrzymuje się na podobnym poziomie na kolejnych płytkach, a nawet nieco wzrasta (do $3,8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). Dzieje się tak aż do $\sim 35\%$ skryształizowanego wsadu. Za takie zmiany koncentracji nośników odpowiedzialna jest nasilająca się kompensacja akceptorowych defektów punktowych przez donorową domieszkę i autokompensacja. Przy tak niewielkiej ilości telluru mogą tworzyć się dodatkowe kompleksy akceptorowe takie jak $V_{\text{Ga}}\text{Ga}_{\text{Sb}}V_{\text{Ga}}$

oraz kompleks akceptorowy z udziałem donorowej domieszki $V_{Ga}Ga_{Sb}Te_{Sb}$ [27].

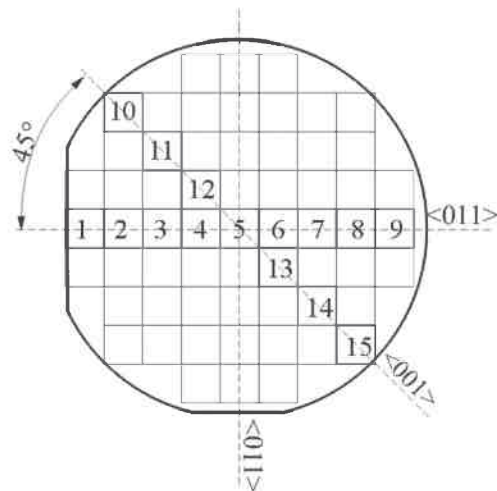
W dalszej części kryształu obserwuje się gwałtowny spadek koncentracji dziur, a na obrzeżach płytki występują miejsca o zmienionym typie przewodnictwa (typ n). Świadczy to o coraz intensywniejszym wbudowywaniu się telluru w podsieci antymonu i większej aktywności elektrycznej defektów donorowych (Te_{Sb}) na obrzeżach kryształu niż w jego części centralnej. Płytkę wyciętą z monokryształu przy $\sim 41\%$ skrzystalizowanego wsadu charakteryzuje się największą niejednorodnością (Rys. 7). Próbki pomiarowe wycięte z tej płytki charakteryzują się bardzo wysoką jak na GaSb rezystywnością (powyżej $1 \times 10^1 \Omega\text{cm}$), a otrzymane w wyniku pomiarów hallowskich wartości koncentracji większościowych nośników ładunku oraz ich ruchliwości obciążone są bardzo dużym błędem (nawet kilkaset %). Na niektórych próbkach z tej płytki otrzymano przewodnictwo typu n (przy maksymalnej koncentracji elektronów $3 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$), natomiast na innych typu p (przy maksymalnej koncentracji dziur $2,5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$). Rozmieszczenie na płytce próbek o przewodnictwie tego samego typu jest bardzo nieregularnie, a wszystkie otrzymane wartości obciążone są ogromnymi błędami pomiarowymi (rzędu kilkuset %). Tak duża niejednorodność parametrów elektrycznych jest charakterystyczna dla monokryształów GaSb domieszkowanych niewielką ilością telluru. Opisano w takim przypadku występowanie obszarów o różnym typie przewodnictwa naprzemiennie przez niemal cały kryształ i można było jedynie stwierdzić, że wraz ze wzrostem kryształu rośnie sumaryczna wielkość obszarów o przewodnictwie typu n [30]. W kryształe Cz-16 w obszarze o najsilniejszej kompensacji mierzona jest bardzo wysoka, jak na GaSb, rezystywność (aż do wartości $3,6 \times 10^1 \Omega\text{cm}$ w 300 K) przy jednoczesnym gwałtownym spadku ruchliwości nośników (nawet poniżej $10 \text{cm}^2/\text{Vs}$). Wartości parametrów hallowskich otrzymane dla próbek pochodzących z obszarów o silnej kompensacji obciążone są coraz większym błędem, tak więc analiza pomiarów hallowskich z uwzględnieniem tylko jednego dominującego nośnika ładunku wydaje się niewystarczająca. Konieczne jest w takim przypadku uwzględnienie większej ilości różnych nośników ładunku (w tym defektów zarówno akceptorowych jak i donorowych).

Pierwsza płytka, która w całości była typu n wycięta została z kryształu przy $\sim 45\%$ skrzystalizowanego wsadu (Rys. 7 i Rys. 8). Charakteryzuje się ona jeszcze stosunkowo dużą niejednorodnością parametrów elektrycznych - koncentracją elektronów mierzoną w temperaturze pokojowej

$(1,1 \div 6,6) \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$. Dalsza część monokryształu jest już typu n , a koncentracja elektronów stopniowo rośnie i na końcu wynosi $3,2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$. Wzrost koncentracji elektronów jest charakterystyczny dla domieszki donorowej, którą jest tellur o współczynniku segregacji znacznie mniejszym od jedności. Po osiągnięciu w centrum kryształu koncentracji elektronów powyżej $3 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ mamy już typowy monokryształ o przewodnictwie typu n o przewidywalnym jednorodnym rozkładzie parametrów elektrycznych mierzonych zarówno w temperaturze pokojowej (Rys. 7), jak i w ciekłym azocie (Rys. 8).

4.2. Rozkłady promieniowe parametrów hallowskich

Jednorodność rozkładu parametrów elektrycznych można określić badając ich rozkłady promieniowe. Standardowo badane są próbki wycięte z centralnej części płytek testowych pochodzących z początku i z końca monokryształów. Na potrzeby tej pracy przygotowano zostały płytki testowe wycięte z monokryształu o niskiej koncentracji domieszki tellurowej (w tym przypadku spodziewana jest największa niejednorodność własności fizycznych). Typowe rozmieszczenie próbek na płytce pokazane jest na Rys. 9. Do porównania rozkładów promieniowych wykorzystano próbki o numerach od 1 do 9 ułożone wzdłuż jednego z dwóch prostopadłych do siebie kierunków $\langle 110 \rangle$.



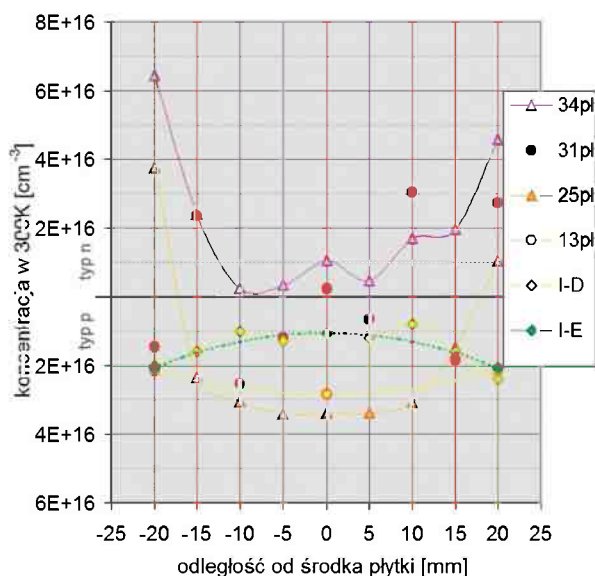
Rys. 9. Rozmieszczenie na płytce próbek wykorzystanych do badania promieniowych rozkładów własności elektrycznych.

Fig. 9. Typical arrangement of samples cut for Hall measurements.

Rozkłady koncentracji nośników ładunku zmierzonej na płytkach wyciętych z początkowej części monokryształu przedstawione są na Rys. 10. Pierw-

sze z badanych płytek z kryształu oznaczone jako I-E i I-D położone były w bezpośrednim sąsiedztwie. Zmierzone wartości koncentracji nośników (dziur) w środkowym obszarze płytek oraz na ich obrzeżach były więc niemal identyczne (punkty w kolorze żółtym i zielonym). W środku płytki koncentracja dziur wynosi $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, a na brzegu płytek $\sim 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Pamiętając o tym, że koncentracja dziur w niedomieszkowanym GaSb wynosi w naszym przypadku $1,4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (Tab. 2) widać, że w sieć wbudowało się już $\sim 1,2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ atomów Te (dla niskiej koncentracji Te niemal 100% jest elektrycznie aktywna (Rys. 6). Rozkład koncentracji jest dość jednorodny, a koncentracja dziur w centrum jest najniższa. Z dalszej części monokryształu wycięto płytki testowe (razem 74 szt.).

Pierwsze 25 płytek jest jeszcze typu *p*. Trzeba zauważyć, że w kolejnych płytkach koncentracja dziur mierzona na środku zdecydowanie rośnie (Rys. 10). Płytką z numerem 13 (oznaczona kolorem pomarańczowym) ma identyczne parametry na brzegu jak pierwsze dwie płytki, ale w centrum koncentracja dziur jest 3 razy większa (osiąga prawie $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). Ostatnia płytka z tego „pakietu” o typie *p* wykazuje dalszy wzrost koncentracji dziur w centrum ($\sim 3,4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). Koncentracja Te w kryształach rośnie wraz z jego długością (Rys. 2), stąd wzrost koncentracji dziur można wytłumaczyć jedynie tworzeniem się centrum akceptorowego z udziałem atomów domieszki tellurowej [27].

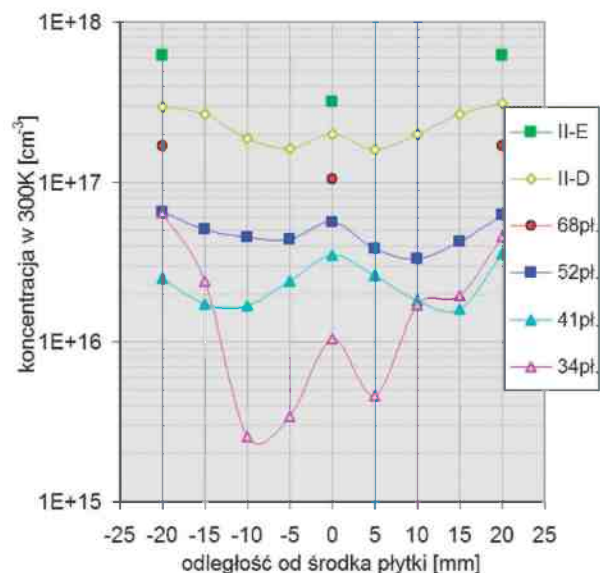


Rys. 10. Rozkłady promieniowe koncentracji większościowych nośników ładunku w 300 K dla początkowej części monokryształu GaSb:Te o małej zawartości telluru.
Fig. 10. Radial distribution of carriers concentration measured at 300 K for the initial part of a GaSb:Te single crystal doped with a small amount of tellurium.

Taki akceptorowy defekt (kompleks $V_{\text{Ga}}\text{Ga}_{\text{Sb}}\text{Te}_{\text{Sb}}$) jest spodziewany w centralnej części płytek typu *p*, ponieważ nie obserwujemy wyżej opisanego zjawiska w ich części brzegowej (Rys. 10). Potwierdzenie tego można będzie uzyskać po analizie widm fotoluminescencji, w których różnym defektom związanym z tellurem odpowiadają piki 722 meV oraz 740 meV [27].

Płytką nr 31 (wyniki oznaczone kolorem czerwonym na Rys. 10) wykazuje największą niejednorodność własności. Typ przewodnictwa zmienia się od punktu do punktu, zmierzone w temperaturze pokojowej wartości parametrów hallowskich obciążone są ogromnymi błędami (kilkaset %), a w temperaturze ciekłego azotu pomiary hallowskie są niewykonalne. Średnia ze zmierzonych w temperaturze pokojowej wartości koncentracji jest bardzo mała (wynosi zaledwie $\sim 2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$). Jest to płytka bardzo silnie skompensowana, o wysokiej jak na GaSb rezystywności (miejscami nawet $3,6 \times 10^1 \Omega\text{cm}$ w 300 K). Przypadki takie, jak występowanie na jednej płytce obszarów o różnym typie przewodnictwa, opisywane były w literaturze [30], podobnie jak znaczna różnica koncentracji telluru w centrum i na obrzeżach płytki.

Wszystkie kolejno mierzone płytki począwszy od numeru 34 są typu *n* (Rys. 11). Płytkę nr 34 cechuje dodatkowo dość duża niejednorodność, koncentracja elektronów w temperaturze pokojowej mierzona na brzegu ($4 \div 6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) jest większa niż w centrum ($1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). Wartość minimalna ($2,4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$)



Rys. 11. Rozkłady promieniowe koncentracji elektronów mierzonej w 300 K na płytkach z końcowej części monokryształu GaSb:Te typu *n* i małej zawartości telluru.
Fig. 11. Radial distribution of electrons concentration measured at 300 K for the final part of GaSb:Te single crystal (*n*-type) doped with small amount of tellurium.

zmierzona jest w połowie promienia. Dalsze płytki mają rozkłady bardzo jednorodne o typowym kształcie litery *W*. Mierzone wartości w centrum i na brzegu są początkowo bardzo podobne, ale po przekroczeniu koncentracji elektronów $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (w centrum płytki nr 52) silnie rośnie koncentracja na obrzeżach kryształu. Rozkłady promieniowe mają też coraz bardziej regularny, symetryczny charakter (Rys. 11). W końcowej części monokryształów GaSb:Te zawsze wyższą koncentrację obserwowano w części brzegowej niż centralnej. Wzrost koncentracji na obrzeżach może być związany z silniejszym wbudowywaniem się tam atomów telluru (Te_{Sb}). Pod koniec procesu krystalizacji zmieniają się bowiem warunki termiczne (wzrost gradientów temperatury, intensywniejsze odprowadzanie ciepła przez kryształ) oraz w samej końcówce procesu bardzo silnie rośnie konwekcja cieczy w tygłu.

4.3. Temperaturowe zależności parametrów hallowskich

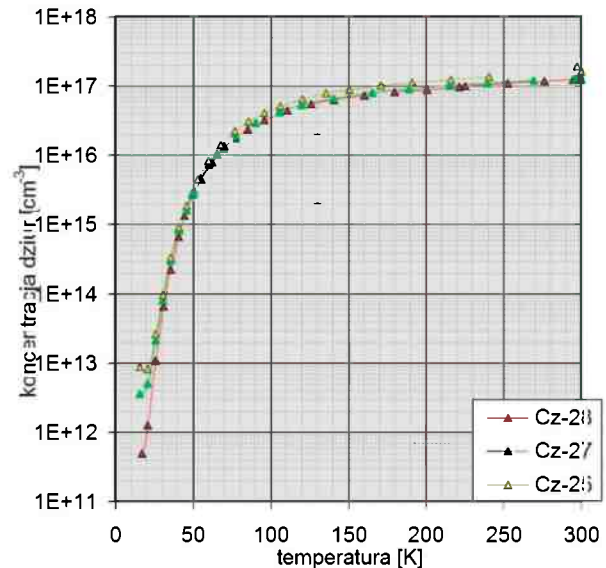
Dla wybranych płytek GaSb domieszkowanego tellurem wykonano pomiary hallowskie w funkcji temperatury. Wszystkie próbki podzielone zostały w zależności od typu przewodnictwa (zależnego od ilości domieszki donorowej).

4.3.1. GaSb niedomieszkowany typu *p*

Niedomieszkowane monokryształy GaSb typu *p* otrzymano z użyciem bardzo czystego antymonu (6N): w postaci granulatu (dla Cz-27) oraz wlewka (nr 1/2009) po doczyszczaniu strefowym (dla Cz-28). W obu przypadkach parametry elektryczne są niemal identyczne, zauważyć można ich poprawę zarówno w temperaturze pokojowej, jak i w ciekłym azocie. Obniżenie koncentracji rodzimych defektów punktowych widoczne jest zarówno na próbkach z początkowej jak też z części końcowej kryształów. Poprawa czystości, a co za tym idzie jakości monokryształów, widoczna jest jeszcze wyraźniej jeśli porówna się ruchliwość dziur mierzoną zarówno w temperaturze pokojowej, jak i w ciekłym azocie (Tab. 2).

Dla porównania tych kryształów wykonane zostały pomiary parametrów hallowskich w funkcji temperatury (w zakresie $5 \div 300 \text{ K}$), a wyniki zamieszczono na Rys. 12-14. Na Rys. 12 przedstawione są zależności temperaturowe dla koncentracji dziur zmierzonej dla tych samych monokryształów (Cz-28, Cz-27 i Cz-25). Wartości koncentracji różnią się nieznacznie niemal dla całego zakresu pomiarowego. Najlepsze parametry osiągnięto dla monokryształu Cz-28 (najniższa koncentracja nośników), najgorsze dla monokryształu Cz-25. Dla temperatur

poniżej 30 K wartości pomiarów wykazują coraz wyraźniejsze różnice i dla $\sim 15 \text{ K}$ koncentracja dziur monokryształu Cz-28 spada zdecydowanie poniżej 10^{12} cm^{-3} , podczas gdy dla monokryształu Cz-25 (o gorszej czystości) pozostaje na poziomie 10^{13} cm^{-3} .



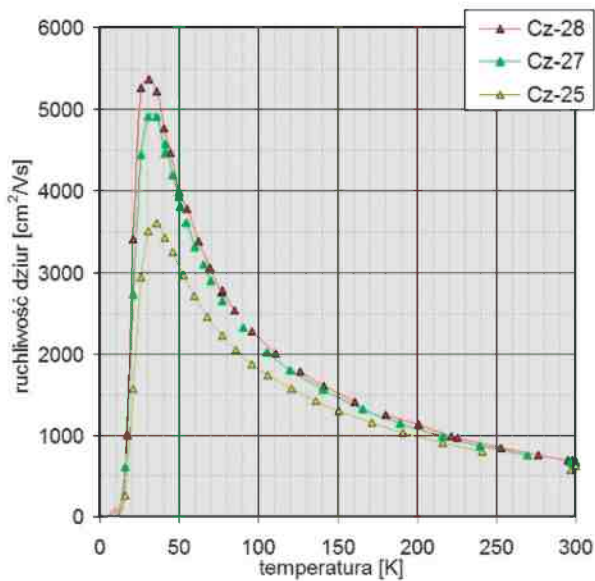
Rys. 12. Temperaturowe zależności koncentracji dziur dla niedomieszkowanych monokryształów GaSb otrzymanych z użyciem Sb o różnej czystości (Cz-28, Cz-27, Cz-25).

Fig. 12. Temperature variations of holes concentration for undoped GaSb single crystals grown from Sb of different purity (Cz-28, Cz-27, Cz-25).

Zależność temperaturową ruchliwości dziur dla niedomieszkowanych monokryształów GaSb przedstawiają wykresy zamieszczone na Rys. 13. Dla porównania na Rys. 1 (w rozdziale 2.1) przedstawiono teoretyczne zestawienie [27] czynników limitujących ruchliwość nośników dla różnych temperatur. W temperaturze pokojowej (Rys. 13) ruchliwość dziur w monokryształach Cz-27 (z antymonu w postaci granulatu) i Cz-28 (z antymonu po doczyszczaniu strefowym) wykazują wartości najwyższe odpowiednio 676 i $694 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Zgodnie z oczekiwaniem dla kryształu Cz-25 ruchliwość dziur w całym badanym zakresie jest najniższa - w temperaturze pokojowej wynosi $624 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Jest to wartość ciągle jeszcze mieszcząca się w światowych standardach ($600 \div 700 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), jednak widoczne jest wyraźne pogorszenie jakości monokryształu.

Dla niższych temperatur różnice między wartościami parametrów pogłębiają się. Widoczne są one najwyraźniej dla temperatur poniżej 50 K , gdzie występują maksima wartości ruchliwości. Położenie maksimum podobnie jak jego wartość, świadczą o czystości materiału - monokryształ Cz-28 charakteryzuje się najlepszymi parametrami. Wykazuje

on bardzo wysoką ruchliwość dziur ($5370 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), jednocześnie maksimum to występuje przy bardzo niskiej temperaturze 30 K. Nieco gorsze wyniki otrzymano dla monokryształu Cz-27. Wartość maksimum jest niższa ($4914 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) i odpowiada wyższej temperaturze 33 K. Dla monokryształu Cz-25 już w temperaturze ciekłego azotu widać spadek ruchliwości o $\sim 20\%$. Maksymalna zmierzona wartość wynosi zaledwie $3605 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ dla temperatury 36 K (wyższej niż dla pozostałych dwóch monokryształów). W taki sposób potwierdzony zostaje dominujący mechanizm ograniczający ruchliwość dziur w niskich temperaturach, czyli rozpraszanie na zjonizowanych domieszkach reszkowych.



Rys. 13. Temperaturowe zależności ruchliwości dziur dla niedomieszkowanych monokryształów GaSb otrzymanych z użyciem Sb o różnej czystości (Cz-28, Cz-27, Cz-25).

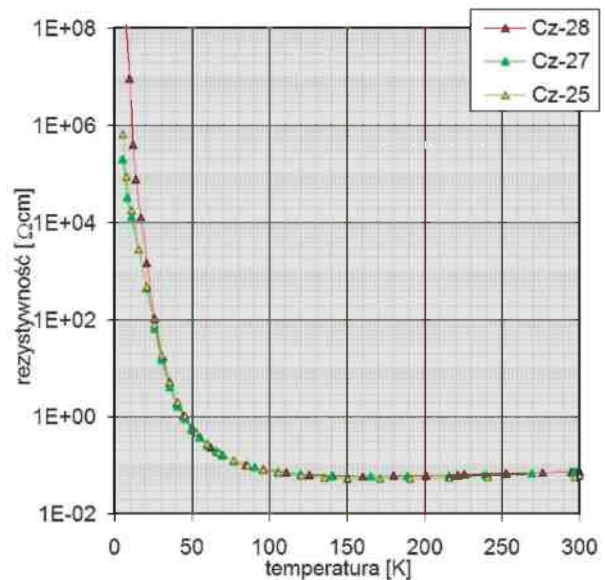
Fig. 13. Temperature variations of holes mobility for undoped GaSb single crystals grown from Sb of different purity (Cz-28, Cz-27, Cz-25).

Temperaturowe zależności rezystywności dla niedomieszkowanych monokryształów otrzymanych z antymonu o różnej czystości przedstawiono na Rys. 14. Podobnie jak dla ruchliwości i koncentracji dziur najlepsze własności stwierdzono w przypadku monokryształu Cz-28. W temperaturze pokojowej rezystywność mierzona dla najczystszej monokryształu Cz-28 jest najwyższa, $7,26 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$, zaś dla Cz-25 jest najniższa i wynosi $6,16 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$. Różnice są niewielkie, na wykresie są prawie niezauważalne.

Wyraźniejszą różnicę w wartościach rezystywności widać dopiero dla niskich temperatur poniżej 30 K (Rys. 14). W przypadku monokryształu Cz-28 wartości rezystywności bardzo intensywnie rosną

wraz ze spadkiem temperatury, aż do wartości powyżej $6 \times 10^8 \Omega\text{cm}$ (dla $\sim 5 \text{ K}$). Dla monokryształów Cz-27 oraz Cz-25 wzrost rezystywności staje się powolniejszy, a najwyższe zmierzone wartości (dla $\sim 5 \text{ K}$) wynoszą odpowiednio $2 \times 10^5 \Omega\text{cm}$ oraz $7 \times 10^5 \Omega\text{cm}$, czyli zdecydowanie (3 rzędy wielkości) mniej niż dla Cz-28.

W ten sposób ujawnia się wpływ zjonizowanych domieszek reszkowych. W przypadku monokryształu Cz-25 mogą to być pozostałości po procesie czyszczenia strefowego - zanieczyszczenia o współczynniku segregacji mniejszym od 1, gdyż użyty do syntezy GaSb antymon pochodził z końcówek wlewków. Natomiast w przypadku monokryształu Cz-27 mogą to być zanieczyszczenia (lub utlenie-



Rys. 14. Temperaturowe zależności rezystywności dla niedomieszkowanych monokryształów GaSb otrzymanych z użyciem Sb o różnej czystości (Cz-28, Cz-27, Cz-25).

Fig. 14. Temperature variations of resistivity for undoped GaSb single crystals grown from Sb of different purity (Cz-28, Cz-27, Cz-25).

nia) powstałe na rozwiniętej powierzchni antymonu (granulat).

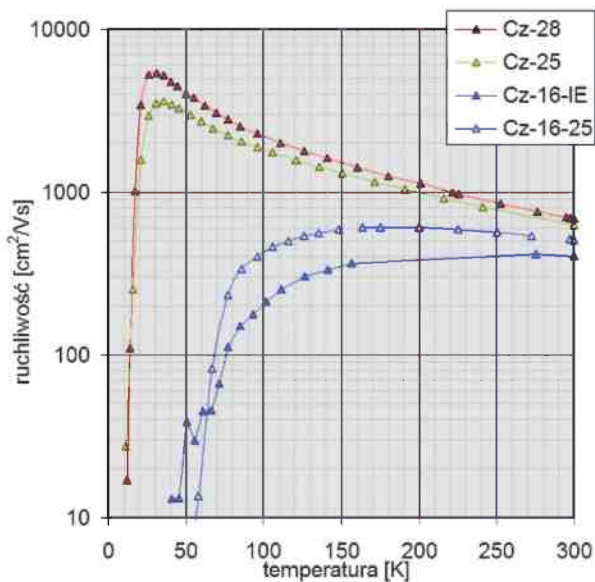
4.3.2. GaSb:Te - typu p

Na Rys. 15 - 16 przedstawiono temperaturowe zależności ruchliwości dziur i rezystywności otrzymane na próbkach GaSb domieszkowanego tellurem o przewodnictwie typu p. Na każdym z wykresów zamieszczono dla porównania zarówno wartości mierzone dla materiału niedomieszkowanego, jak i dla GaSb skompensowanego tellurem. Wszystkie próbki pochodzą ze środkowej części płytek. Kolorem czerwonym oznaczone są wyniki pomiarów dla

typowego, bardzo czystego, niedomieszkowanego GaSb (Cz-28), kolorem żółtym natomiast dla materiału niedomieszkowanego (Cz-25) otrzymanego z antymonu o gorszej czystości.

Wykresy w kolorze niebieskim dotyczą próbek wyciętych z różnych miejsc z początkowej części monokryształu GaSb domieszkowanego tellurem (Cz-16), gdzie typ *p* pozostał jeszcze niezmienny. Próbka oznaczona IE pochodzi z pierwszej płytki po osiągnięciu przez monokryształ zakładanej średnicy 2 cale, natomiast druga próbka nr 25 pochodzi z ostatniej (25.) płytki typu *p*. Próbka oznaczona wykazuje ona w temperaturze pokojowej, w porównaniu z materiałem niedomieszkowanym, bardzo niską koncentrację dziur ($1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$), obniżoną ruchliwość ($377 \text{cm}^2/\text{Vs}$) i jednocześnie dość wysoką jak na GaSb rezystywność ($1,5 \times 10^0 \Omega\text{cm}$) (Rys. 15 - 16), co świadczy o silnej kompensacji rodzimych defektów punktowych (akceptorów) przez donorową domieszkę (Te).

W dalszej części tego samego monokryształu pomimo rosnącej koncentracji domieszki donorowej widoczny jest niewielki wzrost koncentracji akceptorów (Tab. 3). Prawdopodobnie jest to spowodowane autokompensacją, czyli tworzeniem się przy niewielkiej ilości domieszki tellurowej dodatkowych potrójnych kompleksów akceptorowych składających się z rodzimych defektów punktowych ($V_{\text{Ga}}\text{Ga}_{\text{Sb}}V_{\text{Ga}}$),



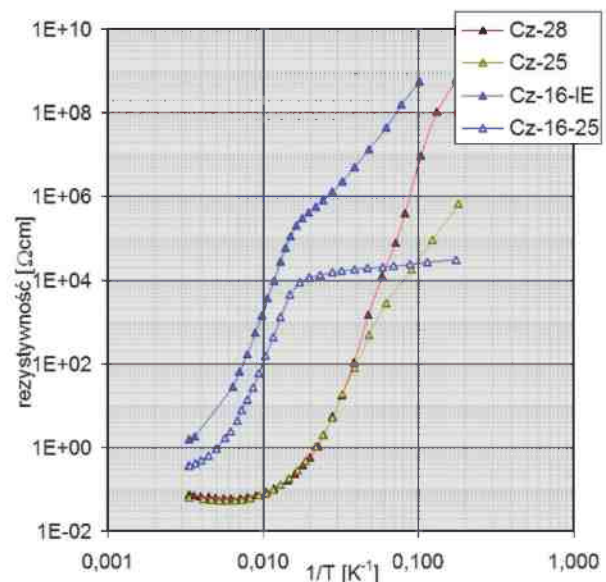
Rys. 15. Temperaturowe zależności ruchliwości dziur dla kryształów GaSb:Te o różnym stopniu kompensacji (Cz-16-IE, Cz-16-25) i niedomieszkowanego GaSb (Cz-28, Cz-25).

Fig. 15. Temperature variations of holes mobility for slightly compensated *p*-type GaSb:Te (Cz-16-IE, Cz-16-25) and undoped GaSb (Cz-28, Cz-25).

a także kompleksów zawierających atomy telluru ($V_{\text{Ga}}\text{Ga}_{\text{Sb}}\text{Te}_{\text{Sb}}$).

Wraz ze wzrostem stopnia kompensacji (dla próbek domieszkowanych tellurem, typu *p*) maksimum ruchliwości przesuwają się w stronę wyższych temperatur (~200 K), a jego wartość maleje dziesięciokrotnie i dla próbki Cz-16-IE wynosi $\sim 420 \text{cm}^2/\text{Vs}$ (Rys 15). Jest to zgodne z modelem przedstawionym w pracy [27] pokazanym na Rys. 1 w Rozdz. 2.1.

Na Rys. 16 (temperaturowe zależności rezystywności) widoczna jest wyraźna różnica nachylenia niskotemperaturowych części wykresów otrzymanych dla obu próbek GaSb skompensowanych tellurem. Przy obniżaniu temperatury, dla próbki oznaczonej IE, po początkowym silnym wzroście rezystywności (do wartości $2 \times 10^5 \Omega\text{cm}$ dla $\sim 60 \text{K}$) następuje wyraźne zahamowanie i dla temperatur niższych rezystywność badanej próbki rośnie wolniej (choć wciąż bardzo szybko), aż do osiągnięcia wartości $5,5 \times 10^8 \Omega\text{cm}$ dla $\sim 10 \text{K}$. Kąt nachylenia wykresu dla próbki IE jest przy tym bardzo podobny jak w przypadku próbki wyciętej z monokryształu niedomieszkowanego (Cz-25) otrzymanego z lekko zanieczyszczonego Sb z tą różnicą, że pochylenie wykresu rozpoczyna się w wyższej temperaturze ($\sim 60 \text{K}$ zamiast $\sim 25 \text{K}$). Dla ostatniej próbki (nr 25) z pakietu o typie *p* przewodnictwa obserwuje się silny wzrost rezystywności z obniżaniem temperatury (do wartości $8 \times 10^3 \Omega\text{cm}$ dla 60K), a dalej bardzo powolny aż do osiągnięcia $3 \times 10^4 \Omega\text{cm}$ dla $\sim 6 \text{K}$. Oba wykresy dla próbek skompensowanych tellurem



Rys. 16. Temperaturowe zależności rezystywności dla GaSb:Te o różnym stopniu kompensacji (Cz-16-IE, Cz-16-25) i niedomieszkowanego GaSb (Cz-28, Cz-25).

Fig. 16. Temperature variations of resistivity for tellurium compensated *p*-type GaSb:Te (Cz-16-IE, Cz-16-25) and undoped GaSb (Cz-28, Cz-25).

są pochylone w swojej części niskotemperaturowej (poniżej 60 K) i to tym bardziej im większa jest ilość domieszki tellurowej.

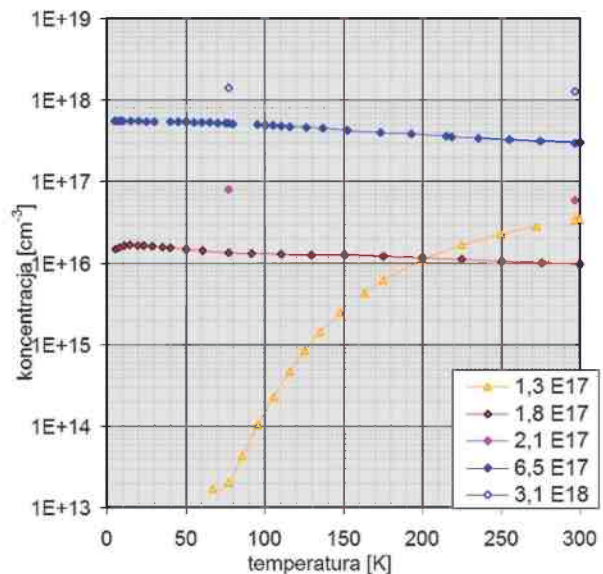
4.3.3. GaSb:Te - typu *n*

Na Rys. 17-19 przedstawione zostały temperaturowe zależności koncentracji nośników i ich ruchliwości oraz rezystywności materiału dla domieszko- wanych tellurem monokryształów antymonku galu. Na każdym rysunku podane w legendzie wartości odpowiadają koncentracji telluru określonej metodą GDMS. Próbka o najniższej koncentracji telluru pochodzi z początkowej części monokryształu (Cz-16-25 typu *p* - oznaczona kolorem żółtym) omówio- na została w poprzednim rozdziale i pokazana została jedynie dla porównania.

Porównując wykresy zamieszczone na Rys. 17 należy zauważyć zupełnie inne zachowanie koncentracji elektronów (próbki typu *n*) niż dziur (próbki typu *p*) ze zmianą temperatury. Wraz ze wzrostem koncentracji Te koncentracja elektronów rośnie. Dla dużych ilości domieszki wzrost ten jest jednak coraz słabszy, a spowodowane jest to silnym spadkiem aktywnej elektrycznie części domieszki tellurowej (Rys. 6) opisywanym wcześniej w pracach [35, 37]. Dla próbki oznaczonej Cz-18-I wartości koncentracji elektronów rosną wraz z obniżaniem temperatury pomiaru (od $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ w 300 K), a następnie poniżej 30 K stabilizują się dla wartości $5,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Dla próbki o niższej koncentracji Te (Cz-16-34) także obserwuje się wzrost koncentracji elektronów (od $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ w 300 K do $1,7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ w 15 K), ale poniżej 15 K widać delikatną tendencję spadkową do $1,6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Wszystkie próbki typu *n* zachowują się bardzo stabilnie w całym badanym zakresie temperatur, a różnice badanych parametrów są niewielkie. Z tego powodu zrezygnowano z dokładnych czasochłonnych pomiarów dla próbek o pośrednich wartościach koncentracji Te, zamieszczając dla nich jedynie wyniki (zamieszczone w Tab. 3) dla temperatur 300 K i 77 K (Cz-30-I - kolor różowy, Cz-18-II - kolor niebieski).

Z Rys. 18 widać, że próbki GaSb:Te typu *n* mają dużo wyższą ruchliwość niż próbki typu *p*. Dla pierwszej płytki z kryształu Cz-16 w całości typu *n* (oznaczonej kolorem czerwonym - płytka nr 34) ruchliwość elektronów w 300 K wynosi $2433 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, a maksimum ruchliwości (zmierzone dla 225 K) $2676 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Dla niższych temperatur ruchliwość elektronów spada aż do wartości $360 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (dla $\sim 5 \text{ K}$). Dla próbki z początku monokryształu Cz-18 (oznaczonej kolorem granatowym) ruchliwość elektronów w temperaturze pokojowej jest nieco wyższa i wynosi $3271 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, ale jej maksimum

jest już dużo wyższe ($5755 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) i położone przy zdecydowanie niższej temperaturze (105 K). Spadek ruchliwości dla niskich temperatur jest w tym przypadku nieznaczny (do $5254 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ w 7 K).



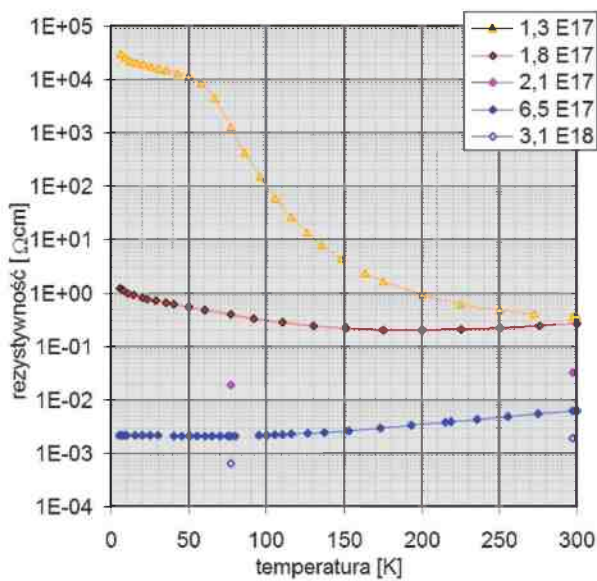
Rys. 17. Temperaturowe zależności koncentracji nośników dla GaSb:Te o różnej koncentracji Te. Wykres żółty dla płytki skompensowanej typu *p* (Cz-16-25), pozostałe dla typu *n* (Cz-16-34, Cz-30-I, Cz-18-I i Cz-18-II).

Fig. 17. Temperature variations of carriers concentration for GaSb:Te of different Te concentration. Yellow diagram is for compensated *p*-type wafer (Cz-16-25), whereas the other ones for *n*-type (Cz-16-34, , Cz-30-I, Cz-18-I and Cz-18-II).

Dla próbek GaSb:Te typu *n* charakterystyczna jest wysoka ruchliwość elektronów (Rys. 18). Rośnie ona wraz ze wzrostem koncentracji domieszki tellurowej. W temperaturach wysokich (powyżej 200 K) oraz dla najniższych (poniżej 100 K) wartości ruchliwości lekko maleją. Położenie maksimum ruchliwości, wraz ze wzrostem koncentracji Te, przesuwa się natomiast w stronę niższych temperatur. Dla koncentracji Te $1,8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ maksimum występuje dla $\sim 225 \text{ K}$, natomiast dla $6,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ przy temperaturze $\sim 105 \text{ K}$. Spadek ruchliwości w najniższych temperaturach jest wyraźny tylko dla małej koncentracji Te, natomiast jest coraz mniejszy dla koncentracji wyższych (zwłaszcza powyżej $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$).

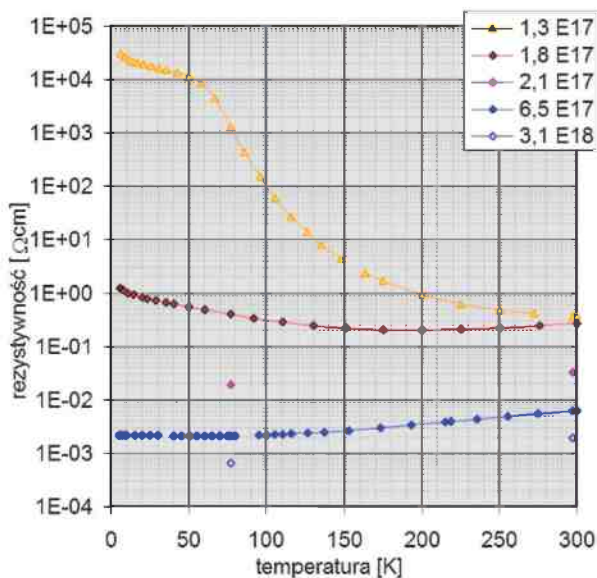
Na Rys. 19 przedstawiono temperaturowe zależności rezystywności dla próbek GaSb domieszko- wanych tellurem. Dla próbki o wyższej koncentracji telluru (Cz-18-I) występuje obniżenie rezystywności z $6,3 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ w 300 K do $2,1 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ w 63 K, a dalej niemal niezauważalny jest wzrost do $2,15 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ w 6 K. Zmiany w przypadku próbek o mniejszej koncentracji Te wynoszą odpowiednio

od $2,6 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}$ w 300 K, poprzez $2,0 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}$ w 200 K do $1,1 \times 10^0 \Omega\text{cm}$ w 8 K.



Rys. 18. Temperaturowe zależności ruchliwości nośników dla GaSb:Te o różnej koncentracji Te. Wykres żółty dla płytki skompensowanej typu *p* (Cz-16-25), pozostałe dla typu *n* przewodnictwa (Cz-16-34, Cz-30-I, Cz-18-I i Cz-18-II).

Fig. 18. Temperature variations of carrier mobility for *n*-type GaSb:Te of different Te concentration. Yellow diagram is for compensated *p*-type wafer (Cz-16-25), whereas the others for *n*-type wafers (Cz-16-34, Cz-30-I, Cz-18-I and Cz-18-II).



Rys. 19. Temperaturowe zależności rezystywności dla GaSb:Te o różnej koncentracji Te. Wykres żółty dla płytki skompensowanej typu *p* (Cz-16-25), pozostałe dla przewodnictwa typu *n* (Cz-16-34, Cz-30-I, Cz-18-I i Cz-18-II).

Fig. 19. Temperature variations of resistivity for GaSb:Te of different Te concentration. Yellow diagram is for compensated *p*-type wafer (Cz-16-25), the others ones for *n*-type wafers (Cz-16-34, Cz-30-I, Cz-18-I i Cz-18-II).

W porównaniu z próbkami typu *p* widać wyraźną różnicę w amplitudzie zmian: ($5 \div 8$ rzędów wielkości dla próbek typu *p*, a mniej niż 1 rząd wielkości dla próbek typu *n*). Dla zakresu wysokich temperatur w przeciwieństwie do typu *p* obserwuje się teraz wzrost rezystywności wraz ze wzrostem temperatury. Wartości rezystywności silnie maleją wraz ze wzrostem koncentracji Te (Rys. 19). Położenie minimum rezystywności wraz ze wzrostem koncentracji telluru przesuwają się w stronę niższych temperatur. Minimum rezystywności dla próbki o koncentracji Te $1,8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ wynosi $2,0 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}$ w 200 K, natomiast dla próbki o koncentracji Te $6,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ wynosi $2,1 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ w 63 K.

5. PODSUMOWANIE

Otrzymane zostały monokryształy GaSb domieszkowane tellurem o koncentracji domieszki w szerokim zakresie od $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ do $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Oprócz monokryształów GaSb:Te o standardowych parametrach (koncentracja elektronów $2 \times 10^{17} \div 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) uzyskano płytki o koncentracji elektronów dużo niższej (nawet $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) oraz płytki skompensowane o bardzo niskiej koncentracji dziur (nawet $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$).

Zbadano temperaturowe zależności parametrów hallowskich dla wybranych kryształów niedomieszkowanych otrzymanych z użyciem antymonu o różnej czystości. Wysoka wartość maksimum ruchliwości ($5370 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) jak i jego położenie w bardzo niskiej temperaturze (30 K) świadczą o bardzo dobrej czystości materiału. Porównane zostały również (w funkcji temperatury) parametry dla domieszkowanych tellurem kryształów - zarówno dla próbek skompensowanych typu *p*, jak też dla próbek typu *n*.

Przedstawiono rozkłady parametrów hallowskich zarówno wzdłuż osi kryształu, jak też w kierunku prostopadłym do kierunku wzrostu. Koncentracja dziur w monokryształach niedomieszkowanych o dobrej czystości jest stała (w granicach błędów pomiarowych $<5\%$) na całej długości kryształu, jak również na przekrojach poprzecznych. Świadczy to o bardzo jednorodnym rozkładzie rodzimych defektów punktowych odpowiedzialnych za własności elektryczne niedomieszkowanego GaSb.

W przypadku GaSb domieszkowanego tellurem koncentracja nośników zmienia się o cały rząd wielkości wzdłuż osi kryształu (np. dla Cz-17 od wartości $1,2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ na początku do $1,4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ na końcu kryształu). Za tak wyraźne zmiany koncentracji nośników ładunku odpowiada segregacja osiowa do-

mieszki donorowej (dla telluru w GaSb współczynnik segregacji wynosi $\sim 0,35$). Na płytkach z antymonku galu domieszkowanego tellurem obserwowana jest również segregacja promieniowa. Wyższa koncentracja domieszki występuje zazwyczaj na obrzeżach płytek niż w ich częściach centralnych, co może być spowodowane m.in. wypukłym frontem krystalizacji. Różnica koncentracji elektronów nie jest jednak wielka (nie przekracza 1,5 raza) z wyjątkiem płytek pochodzących z obszaru o bardzo silnej kompensacji tuż po przejściu na typ n (gdzie wzrasta nawet do ~ 6 razy).

W monokryształach GaSb domieszkowanych bardzo małą ilością telluru występuje część przejściowa, o mieszanym typie przewodnictwa (co najmniej 10 płytek). Kolejne płytki, o bardzo niskiej koncentracji elektronów, charakteryzują się dużą niejednorodnością własności fizycznych, aż do osiągnięcia w centralnej części wartości rzędu $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Świadczy to o dużym wpływie kompensacji rodzimych akceptorowych defektów punktowych przez donorową domieszkę na koncentrację nośników. Przy analizie pomiarów hallowskich w przypadku słabego domieszkowania GaSb tellurem, model uwzględniający tylko jeden dominujący rodzaj nośników jest niewystarczający. Konieczne staje się uwzględnienie dodatkowych defektów akceptorowych powstających podczas słabego domieszkowania tellurem ($V_{\text{Ga}}, V_{\text{Sb}}, V_{\text{Ga}}^{\text{Te}}$) i kompleksów ($V_{\text{Ga}}^{\text{Ga}}, V_{\text{Sb}}^{\text{Te}}$) zawierających atomy telluru. Największą niejednorodność własności elektrycznych stwierdzono dla monokryształów o niewielkiej koncentracji domieszki tellurowej, w obszarach najsilniejszej kompensacji.

Dodatkowo dla płytek o orientacji (100) zaobserwowano anizotropię rozkładu własności elektrycznych mierzonych w dwóch różnych (prostopadłych do siebie) kierunkach $\langle 110 \rangle$. Zaobserwowano ją również w kryształach silniej domieszkowanych tellurem, jednak najwyraźniej jest ona widoczna dla małej koncentracji elektronów, w początkowej części monokryształu. Zjawisko to wymaga dalszych badań w celu ustalenia czy wykryte różnice związane są z koncentracją domieszki, czy też z tworzeniem się z udziałem Te różnych defektów (w tym także akceptorowych). W celu poznania przyczyny anizotropii należy przeprowadzić dalsze badania z wykorzystaniem pomiarów kierunkowych zarówno własności optycznych, jak i strukturalnych. Analiza widm fotoluminescencji (w zakresie $700 \div 850 \text{ meV}$) powinna pomóc w identyfikacji aktywnych elektrycznie defektów (również tych z udziałem Te) oraz określeniu ich rozmieszczenia na płycie.

LITERATURA

- [1] Milnes A.G., Polyakov A.Y.: Review – Gallium antimonide device related properties, *Solid State Electr.*, 36 (1993) 803-818
- [2] Doerschel J., Geissler U.: Characterization of extended defects in highly Te-doped $\langle 111 \rangle$ GaSb single crystals grown by the Czochralski technique, *J. Cryst. Growth*, 121 (1992) 781-789
- [3] Tsang W.T., Chiu T.H., Kisker W., Ditzenberger J.A.: Molecular beam epitaxial growth of $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y$ lattice matched to GaSb, *Appl. Phys. Lett.*, 46 (1985) 283-285
- [4] Lee H., York P.K., Menna R.J., Martinelli R.U., Garbuzov D., Narayan S.Y.: $2,78 \mu\text{m}$ InGaSb/AlGaSb multiple quantum-well lasers with metastable InGaAsSb wells grown by molecular beam epitaxy, *J. Cryst. Growth*, 150 (1995) 1354-1357
- [5] Garbuzov D.Z., Martinelli R.U., Menna R.J., York P.K., Lee H., Narayan S.Y., Connolly J.C.: $2.7 \mu\text{m}$ InGaAsSb/AlGaAsSb laser diodes with continuous-wave operation up to -39°C , *Appl. Phys. Lett.*, 67 (1995) 1346-1348
- [6] Ducanhez A., Cerutti L., Grech P., Genty F., Tournie E.: Mid-infrared GaSb-based EP-VCSEL emitting at $2.63 \mu\text{m}$, *Electr. Lett.*, 45 (2009) 265-267
- [7] Motyka M., et al.: Optical properties of GaSb-based type II quantum wells as the active region of midinfrared interband cascade lasers for gas sensing applications, *Appl. Phys. Lett.*, 94 (2009) 251901
- [8] Lackner D., et al.: Growth of InAsSb/InAs MQWs on GaSb for mid-IR photodetector applications, *J. Cryst. Growth*, 311 (2009) 3563-3567
- [9] Anikeev S., Donetsky D., Belenky G., Luryi S., Wang C.A., Borrego J.M., Nichols G.: Measurement of the Auger recombination rate in p-type 0.54 eV GaInAsSb by time resolved photoluminescence, *Appl. Phys. Lett.*, 83 (2003) 3317-3319
- [10] Luca S., Santailier J.L., Rothman J., Belle J.P., Calvat C., Basset G., Passero A., Khvostikov V.P., Potapovich N.S., Levin R.V.: GaSb crystals and wafers for photovoltaic devices, *J. Sol. Ener. Eng.*, 129 (2007) 304-313
- [11] Khvostikov V.P., Santailier J.L., Rothman J., Bell J.P., Couchaud M., Calvat C., Basset G., Passero A., Khvostikova O.A., Shvarts M.Z.: Thermophotovoltaic GaSb cells fabrication and characterization, *AIP Conf. Proc.*, 890 (2007) 198-207
- [12] Afrailov M.A., Andreev I. A., Kunitsyna E.V., Mikhailova M.P., Yakovlev Y.P., Erturk K.: Gallium antimonide-based photodiodes and thermophotovoltaic devices, *AIP Conf. Proc.*, 899 (2007) 447-448
- [13] Dutta P.S., Bhat H.L.: The physics and technology of gallium antimonide: An emerging optoelectronic material, *J. Appl. Phys.*, 81 (1997) 5821-5870

- [14] Mirowska A., Orłowski W., Bańkowska A., Hruban A.: Dobór warunków wzrostu monokryształów antymonku galu w kierunku $\langle 111 \rangle$ oraz $\langle 100 \rangle$ metodą Czochralskiego, *Mater. Elektron.*, 37/2 (2009) 3-15
- [15] Mirowska A., Orłowski W.: Domieszkowanie monokryształów antymonku galu na typ przewodnictwa n oraz na typ p , *Mater. Elektron.*, 38/1 (2010) 17-32
- [16] Stepanek B., Sestakova V., Sestak J.: Analiza porównawcza monokryształów GaSb otrzymanych różnymi metodami, *Neograniceskie Mater.*, 29 (1993) 1210-1215
- [17] Meinardi F., Parisini A., Tarricone L.: A study of the electrical properties controlled by residual acceptors in gallium antimonide, *Semicond. Sci. Technol.*, 8 (1993) 1985-1992
- [18] Ichimura M., Higuchi K., Hattori Y., Wada T.: Native defects in the $Al_xGa_{1-x}Sb$ alloy semiconductor, *J. Appl. Phys.*, 68 (1990) 6153-6158
- [19] Hakala M., Puska M.J., Nieminen R.M.: Native defects and self-diffusion in GaSb, *J. Appl. Phys.*, 91 (2002) 4988-4994
- [20] Ling C.C., Lui M.K., Ma S.K., Chen X.D., Fung S., Beling C.D.: Nature of the acceptor responsible for p-type conduction in liquid encapsulated Czochralski-grown undoped gallium antimonide, *Appl. Phys. Lett.*, 85 (2004) 384-386
- [21] Lui M.K., Ling C.C.: Liquid encapsulated Czochralski grown undoped p-type gallium antimonide studied by temperature-dependent Hall measurement, *Semicond. Sci. Technol.*, 20 (2005) 1157-1161
- [22] Sunder W.A., Barns R.L., Kometani T.Y., Parsey J.M., Laudise R.A.: Czochralski growth and characterization of GaSb, *J. Cryst. Growth*, 78 (1986) 9-18
- [23] Mimkes J., Sestakova V., Nassr K.M., Lubbers M., Stepanek B.: Diffusion mobility and defect analysis in GaSb, *J. Cryst. Growth*, 187 (1998) 355-362
- [24] Dutta P.S., Ostrogsky A.: Nearly diffusion controlled segregation of tellurium in GaSb, *J. Cryst. Growth*, 191 (1998) 904-908
- [25] Nakamura T., Nishinaga T., Ge P., Huo C.: Distribution of Te in GaSb grown by Bridgman technique under microgravity, *J. Cryst. Growth*, 211 (2000) 441-445
- [26] Milvidskaya A.G., Polyakov A.Y., Kolchina G.P., Milnes A.G., Govorkov A.V., Smirnov N.B., Tunit-skaya I.V.: The properties of heavily compensated high resistivity GaSb crystals, *Mater. Sci. Eng.*, B22 (1994) 279-282
- [27] Dutta P.S., Prasad V., Bhat H.L.: Carrier compensation and scattering mechanisms in p-GaSb, *J. Appl. Phys.*, 80 (1996) 2847-2853
- [28] Sestakova V., Stepanek B.: Doping of GaSb single crystals with various elements, *J. Cryst. Growth*, 146 (1995) 87-91
- [29] Sestakova V., Stepanek B., Sestak J.: Te-doped GaSb crystals grown in ionized hydrogen atmosphere, *J. Cryst. Growth*, 181 (1997) 290-292
- [30] Stepanek B., Sourek Z., Sestakova V., Sestak J., Kub J.: Study of low Te-doped GaSb single crystals, *J. Cryst. Growth*, 135 (1994) 290-296
- [31] Dutta P.S., Ostrogorsky A.G.: Segregation of tellurium in GaSb single crystals and associated diffusion coefficient in the solute layer, *J. Cryst. Growth*, 197 (1999) 749-754
- [32] Vul' A.Ya. Handbook Series on Semiconductor Parameters, vol.1, Levinshstein M., Rumyantsev S., Shur M., World Scientific, London, 1996, 125-146
- [33] Danilewsky A.N., Lauer S., Meinhardt J., Benz K.W., Kaufmann B., Hofmann R., Dornen A.: Growth and characterization of GaSb bulk crystals with low acceptor concentration, *J. El. Mat.*, 25 (1996) 1082-1087
- [34] Hayakawa Y., Saitou Y., Sugimoto Y., Kumagawa M.: Analysis of impurity concentration distributions in pulled semiconductor crystals, *J. El. Mat.*, 19 (1990) 145-149
- [35] Mirowska A., Orłowski W., Bańkowska A.: Monokryształy antymonku galu (GaSb) otrzymane metodą Czochralskiego, *Elektronika*, 1 (2010) 53-55
- [36] Pfann W.G.: *J. Metals*, 194 (1952) 747
- [37] Tiller W.A., Jackson K.A., Rutter J.W., Chalmers B.: *Acta Met.*, 1 (1953) 428
- [38] Chin A.K., Bonner W.A.: Investigations of impurity variations by cathodoluminescence imaging: Application to GaSb:Te, *Appl. Phys. Lett.*, 40 (1982) 248-251
- [39] Pino R., Ko Y., Dutta P.S.: Native defect compensation in III-antimonide bulk substrates, *Int. J. High Speed Electr. Syst.*, 14 (2004) 658-663
- [40] Pino R., Ko Y., Dutta P.S.: High-resistivity GaSb bulk crystals grown by the vertical Bridgman method, *J. El. Mat.*, 33 (2004) 1012-1015