

# WZROST MONOKRYSTAŁÓW ANTYMONKU GALU W KIERUNKU <111> ORAZ <100> METODĄ CZOCHRALSKIEGO

Aleksandra Mirowska<sup>2</sup>, Waclaw Orłowski<sup>1</sup>, Anna Bańkowska<sup>1</sup>, Andrzej Hruban<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919, Warszawa

e-mali: aleksandra.mirowska@itme.edu.pl

Do otrzymywania monokrystałów antymonku galu o orientacji <111> oraz <100> zastosowana została zintegrowana z syntezą *in-situ* zmodyfikowana metoda Czochralskiego. Zbadano wpływ parametrów technologicznych procesu wzrostu na własności elektryczne niedomieszkowanych monokrystałów GaSb. Uzyskano niedomieszkowane monokrystały GaSb typu p o koncentracji dziur w zakresie  $1 \div 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  i ruchliwości  $600 \div 700 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  (w 300 K). Przeprowadzono również próby domieszkowania na typ n oraz typ p. Zbadano wpływ koncentracji domieszki (Te, Si), jak też sposobu jej wprowadzania (Si), na własności elektryczne otrzymanych kryształów.

**Słowa kluczowe:** GaSb, monokrystalizacja, domieszkowanie, własności elektryczne

## 1. WSTĘP

Szybki rozwój technologii w ostatnich latach spowodował wzrost zapotrzebowania na materiały półprzewodnikowe dla układów optoelektronicznych pracujących na długościach fali powyżej 1,55  $\mu\text{m}$ . Wśród związków półprzewodnikowych typu  $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$  antymonek galu jest szczególnie interesujący jako materiał podłożowy ze względu na dobre dopasowanie stałej sieci ( $\Delta a/a$  w zakresie od 0,08% do 0,14% [1 - 2]) do różnych związków wieloskładnikowych (takich jak InAsSb, GaInAsSb, AlGaAsSb), dla których wartości przerwy energetycznej są w szerokim zakresie od 0,3 do 1,58 eV [1 - 3].

Z punktu widzenia urządzeń, struktury z warstwami epitaksjalnymi wytworzonymi na podłożach z GaSb mają zastosowanie jako diody laserowe o niskim napięciu progowym, fotodetektory (o wysokiej wydajności kwantowej), urządzenia o wysokiej częstotliwości, supersieci, komórki wzmacniacza w zestawach baterii słonecznych [4]. Antymonek galu jest też materiałem potencjalnie interesującym do produkcji przyrządów mikrofalowych. Przyrządy bazujące na podłożach z GaSb są obiecującymi kandydatami dla wielu zastosowań zarówno militarnych jak i cywilnych dla zakresów  $2 \div 5 \mu\text{m}$  i  $8 \div 14 \mu\text{m}$

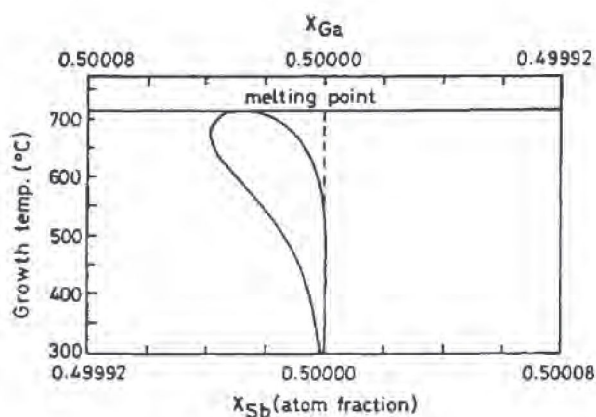
(sensory obrazu w podczerwieni dla raket i systemów pomiarowych, czujniki wykrywające pożar bądź monitorujące skażenia środowiska). Długości fal dla absorpcji kilku gazów przemysłowych i pary wodnej leżą w zakresie bliskiej podczerwieni, odpowiednim dla przyrządów bazujących na podłożach z GaSb. Umożliwia to monitorowanie czystości gazów, wykrywanie niebezpiecznych gazów jak HF i H<sub>2</sub>S w zakładach chemicznych, wykrywanie mikrowycieków gazów toksycznych takich jak PH<sub>3</sub>, śledzenie wilgotności gazów agresywnych np. HCl w procesach półprzewodnikowych, monitorowanie *in-situ* trawienia plazmowego, przepływu gazów i określanie wilgotności [4].

Antymonek galu okazał się również modelowym materiałem do prowadzenia badań podstawowych. Ze względu na niską prężność par i niską temperaturę topnienia GaSb oraz GaInSb służą jako modelowe materiały do badań konwekcji i dyfuzji w cieczy zarówno w warunkach ziemskich jak i mikrogravitacji [5 - 7]. Ponadto GaSb domieszkowany siarką jest jedynym związkiem podwójnym  $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$  wykazującym wysoką koncentrację głębokich pułapek donorowych (centrów DX) przy ciśnieniu atmosferycznym [8]. Z powodu wysokiej koncentracji akceptorów rodzimych w intencjonalnie niedomieszkowanym GaSb jest to interesujący system do badań nad efektami kompensacji domieszek [9 - 10]. Dotychczas aspekty technologiczne i materiałowe związane z GaSb były stosunkowo rzadko badane w porównaniu z innymi związkami typu  $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$  takimi jak GaAs, InSb, InP, GaP. Niezależnie od metody otrzymywania i warunków technologicznych niedomieszkowany GaSb jest zawsze typu *p*. Prace badawcze poświęcone były głównie poznaniu natury defektów akceptorowych. Koncentracja akceptorów rzędu  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  jest związana głównie z podwójnie zjonizowanym kompleksem złożonym z luki galowej ( $V_{\text{Ga}}$ ) i defektu antystrukturalnego w podsieci antymonu ( $\text{Ga}_{\text{Sb}}$ ) [11-14]. Podejmowano również próby zredukowania poziomu akceptorów m.in. poprzez wzrost kryształów ze wsadów niestechiometrycznych [15].

W kolejnych rozdziałach omówione zostaną główne problemy związane z otrzymywaniem monokryształów GaSb o zadanych własnościach strukturalnych i elektrycznych. W rozdziale 5 przedstawione zostaną wyniki badań przeprowadzonych w ITME w celu otrzymania monokryształów GaSb zarówno niedomieszkowanych, jak też domieszkowanych na typ  $n$  oraz typ  $p$ .

## 2. METODY OTRZYMYWANIA GaSb

Pierwsze próby syntezy antymonku galu podjęte były już w 1926 roku. Kolejne badania pozwoliły na ustalenie diagramu fazowego i jego doprecyzowanie dla różnych obszarów. Oszacowano, że temperatura topnienia leży pomiędzy 705 a 712 °C, a jej spadek jest mniejszy od 50 °C dla odchylenia  $\pm 30$  at.% w każdą stronę od składu stechiometrycznego. Temperatura równowagowa punktu potrójnego (ciało stałe - ciecz - gaz) jest zależna od ciśnienia. Jej maksimum wynosi 712 °C, a stechiometryczny skład GaSb osiągnąć można przy krystalizacji z cieczy bogatej w antymon [4].

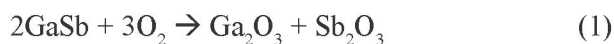


Rys. 1. Wykres fazowy dla GaSb [4].  
Fig. 1. Phase diagram for GaSb [4].

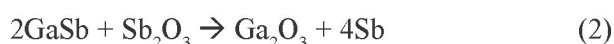
W temperaturze topnienia ciśnienie dysocjacji wynosi  $\sim 10^{-2}$  Tr. Powyżej 370 °C antymon zaczyna się ulatniać powodując dekompozycję GaSb na gazowy antymon ( $Sb_2$ ) oraz GaSb rozpuszczone w ciekłym galu [16 - 17]. Prężność par antymonu w temperaturze topnienia wynosi  $\sim 3 \times 10^{-6}$  Tr [16]. Przy takiej prężności par  $\sim 2 \times 10^{15}$  atomów Sb ucieka z każdego centymetra kwadratowego powierzchni GaSb. Dla porównania prężność par galu jest mniejsza niż  $10^{-9}$  Tr w tych samych warunkach [16].

W efekcie należy liczyć się ze stratami Sb w trakcie procesu i związaną z tym zmianą proporcji Ga/Sb. Dla trwającego 10 godz. procesu straty te szacowane są na  $\sim 0,1\%$  Sb. Zazwyczaj stosuje się więc nadmiar składnika lotnego (Sb).

Procesy zachodzące na powierzchni GaSb były przedmiotem wielu badań [18]. Stwierdzono, że nawet niskotemperaturowe procesy mogą powodować powstanie niestabilnej warstwy tlenkowej:



W równowadze termodynamicznej z GaSb może występować jedynie  $Ga_2O_3$  oraz Sb. Tlenek taki jak  $Sb_2O_3$  powinien w kontakcie z GaSb tworzyć kolejne cząsteczki  $Ga_2O_3$  i wolne atomy Sb:



Powyższe reakcje zachodzą spontanicznie nawet w temperaturze pokojowej stąd powierzchnia GaSb w kontakcie z powietrzem pokrywa się warstwą złożoną z tlenków  $Ga_2O_3$  i  $Sb_2O_3$  oraz wolnych atomów Sb. Szczegółowe badania nad warstwą tlenków potwierdziły, że składa się ona niemal całkowicie z  $Ga_2O_3$ . Jedynie przy powierzchni GaSb występują niewielkie ilości  $Sb_2O_3$  oraz czystego Sb [19].

Kryształy GaSb otrzymywane były poprzez pionową krystalizację metodą Bridgman'a (*Vertical Bridgman* - VB) oraz metodą pionowego przesuwu gradientu temperatury (*Vertical Gradient Freeze* - VGF) [20 - 21] - metodami szeroko stosowanymi do otrzymywania wysokiej jakości monokryształów  $A^III B^V$  o niskiej gęstości dyslokacji. Pozwalają one na znaczną redukcję gradientów temperatury, a co za tym idzie redukcję konwekcji i naprężeń termicznych [20 - 21]. Chociaż uzyskane kryształy miały lepszą jakość, to metody te miały pewne ograniczenia (średnica kryształu) i bardzo często prowadziły do wzrostu polikrystalicznego [20]. Prowadzone były również procesy z użyciem topnika (eutektyki 58%LiCl-42%KCl) [21]. Sole te bardzo dobrze zwilżały zarówno kwarcową ampulę jak i kryształ, a po zakończeniu procesu wzrostu łatwo się usuwały.

Monokryształy antymonku galu otrzymywane są przeważnie metodą Czochralskiego [16 - 17, 22 - 32, 34]. Głównym problemem z jakim od początku spotykali się badacze była pojawiająca się na powierzchni wsadu warstwa zanieczyszczeń [16]. Często uniemożliwiała to prawidłowe (monokrystaliczne) zaczepienie oraz było przyczyną powstawania zbliźniaczeń. W celu wyeliminowania nalotu tworzącego się na powierzchni stopionego wsadu stosowano do krystalizacji technikę podwójnego tygła [23 - 24]. W metodzie tej charakterystyczne są raczej duże

osiowe gradienty temperatury, skutkujące częstymi zbliżnieniami i licznymi dyslokacjami. Próbowano również chemicznego oczyszczania materiału, a następnie wygrzewania go w próżni w wysokiej temperaturze [25]. Wyeliminowanie nalotu tlenkowego usiłowano osiągnąć poprzez zastosowanie topnika ( $B_2O_3$ ) do zakrycia powierzchni wsadu. Jednakże lepkość stopionego  $B_2O_3$  była zbyt duża w temperaturze topnienia GaSb. Aby go rozrzedzić dodawano 3,2 mol%  $Na_3AlF_6$  [26 - 27]. Próbowano również jako topnik stosować mieszaninę NaCl i KCl (1:1), której temperatura topnienia wynosi  $645^\circ C$  [28 - 29]. Innym sposobem na uniknięcie nalotów było prowadzenie procesów w atmosferze czystego gazu obojętnego Ar lub  $N_2$ , czystego wodoru  $H_2$  lub mieszaniny tych gazów [30].

Badania porównawcze [31 - 32] dotyczące wzrostu GaSb z warstwą lub bez warstwy topnika wykazały, że przy zastosowaniu atmosfery wodorowej uzyskano kryształy o czystości o rząd wielkości lepszej niż przy stosowaniu topnika. Ograniczeniem metody wykorzystującej wodór pozostaje jednak mała szybkość redukcji  $Ga_2O_3$  - nawet długotrwałe (24-godzinne) wygrzewanie wsadu w przepływie wodoru nie pozwalało na całkowitą redukcję tlenków.

### 3. STRUKTURA KRYSTALICZNA I PUNKTOWE DEFEKTY RODZIME

Monokryształy GaSb charakteryzują się strukturą blendy cynkowej. Stała sieci dla GaSb wynosi w temperaturze pokojowej  $6,09593 \text{ \AA}$ , a gęstość  $5,6137 \text{ g/cm}^3$  i bardzo nieznacznie zmienia się z temperaturą. Struktura blendy cynkowej nie posiada centrum inwersji i kierunki odwrotne nie muszą być równoważne. Płaszczyzna krystalograficzna (100) zawiera zarówno atomy Ga, jak i Sb, natomiast płaszczyzna (111) może być złożona z atomów Ga - określana jako (111)A - lub atomów Sb i oznaczona jako (111)B. Obie te płaszczyzny wykazują znaczące różnice własności chemicznych, elektrycznych i mechanicznych.

Prowadzono wiele badań nad defektami powstającymi w czasie wzrostu monokryształów GaSb [33]. Badany był wpływ orientacji na proces tworzenia dyslokacji i powstawanie zbliżnien [34 - 35]. Okazało się, że orientacja  $\langle 111 \rangle$  jest najlepszą dla obniżenia gęstości dyslokacji i blokowania zbliżnien. Skłonność do bliźniaczenia zależy również

od orientacji krystalograficznej zarodki. Rzadziej występują zbliżnienia kiedy zarodki  $\langle 111 \rangle$  skierujemy płaszczyzną antymonową (111)B do cieczy. Prowadzone badania porównawcze pozwoliły określić rosnącą tendencję do wzrostu polikrystalicznego i powstawania zbliżnien dla kilku orientacji w następującym porządku:  $\langle 115 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 112 \rangle$  i  $\langle 100 \rangle$  [31 - 32, 34 - 35].

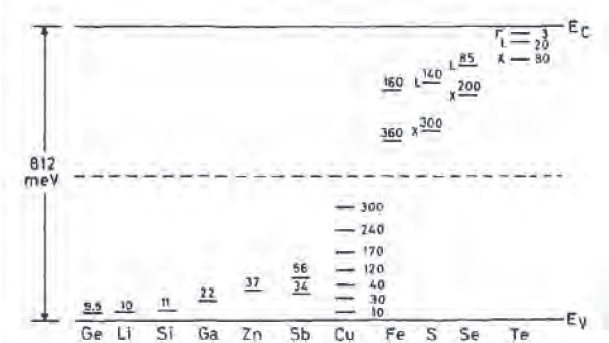
Niedomieszkowany czysty GaSb jest typu *p* o koncentracji akceptorów rzędu  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  [17]. Najistotniejsze dla GaSb są defekty punktowe takie jak luki ( $V_{Ga}$ ,  $V_{Sb}$ ) oraz defekty antystrukturalne ( $Ga_{Sb}$ ,  $Sb_{Ga}$ ). Z rozważań termodynamicznych [36] wynika, że dominującym akceptorem jest podwójnie zjonizowany kompleks  $V_{Ga} - Ga_{Sb}$  [11 - 13]. Koncentracja luk galowych  $V_{Ga}$  jest zawsze większa niż luk antymonowych  $V_{Sb}$  niezależnie od temperatury wzrostu GaSb i składu cieczy (od 1 rzędu wielkości dla wzrostu z cieczy bogatej w Ga, do 9 rzędów przy wzroście z cieczy bogatej w Sb) W pobliżu temperatury topnienia GaSb ( $712^\circ C$ ) koncentracja  $V_{Ga}$  wynosi  $\sim 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , a koncentracja  $V_{Sb}$  wynosi  $\sim 5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ . W przypadku defektów antystrukturalnych ich koncentracja w pobliżu temperatury topnienia różni się nieznacznie ( $\sim 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  dla  $Ga_{Sb}$  i  $\sim 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  dla  $Sb_{Ga}$ ), natomiast w przypadku wzrostu z cieczy bogatej w antymon w temperaturze poniżej  $500^\circ C$  dominującym defektem staje się  $Sb_{Ga}$ . Wraz z obniżeniem temperatury wzrostu (np. w procesie epitaksji) koncentracja defektów rodzimych maleje [36].

Podjęto wiele prób obniżenia koncentracji defektów rodzimych poprzez wzrost ze składu niestechiometrycznego [15] oraz poprzez wygrzewanie po procesie wzrostu [37]. Wygrzewanie w atmosferze bogatej w Sb bądź w Ga nie zmieniło koncentracji tych defektów w znaczący sposób, choć wzrost z cieczy o składzie odbiegającym od stechiometrii pozwalał na ich obniżenie aż do dwóch rzędów wielkości przy jednoczesnym wzroście ruchliwości dziur. Zbyt duże odchylenia od stechiometrii mogą jednak powodować powstawanie wytrąceń Ga i Sb, które wykluczają możliwość dalszego wykorzystania takiego materiału.

### 4. STRUKTURA PASMOWA I DOMIESZKI

Pasmo przewodnictwa w GaSb charakteryzują trzy minima, z których najniższe jest dla punktu *I*, dwa pozostałe dla punktów *L* oraz *X* [38]. Pasmo

walencyjne jest typowe jak dla wszystkich półprzewodników o strukturze blendy cynkowej. Wielkość prostej przerwy energetycznej wyznaczona na podstawie badań dla 2 K wynosi 0,8113 eV, zaś po ekstrapolacji do 0 K równa jest 0,822 eV, natomiast dla 300 K wynosi 0,725 eV.



Rys. 2. Poziomy domieszkowe w GaSb (w meV) [4].  
Fig. 2. Impurity levels in GaSb (in meV) [4].

W celu otrzymania monokryształów GaSb typu  $n$  lub typu  $p$  używane są różne domieszki [6 - 9, 39 - 48]. Tellur, selen i siarka są donorami płytkami, natomiast german, lit, krzem, cynk i miedź są akceptorami płytkami. Chociaż żelazo jest głębokim akceptorem najwyższą rezystywność uzyskano przy domieszkowaniu miedzią (przy koncentracji nośników rzędu  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  rezystywność 0,8  $\Omega\text{cm}$ ), która jak wynika z Rys. 2 wprowadza zarówno płytkie, jak i głębokie poziomy energetyczne w przerwie zabronionej [40]. Mangan daje przyczynek do przewodnictwa typu  $p$  [41 - 42], natomiast typ  $p$  przy domieszkowaniu germanem jest pewną niespodzianką, bowiem własności atomu Ge sugerowałyby, że tworzony będzie defekt podstawieniowy  $\text{Ge}_{\text{Ga}}$ , tymczasem german wbudowuje się w podsić antymonu ( $\text{Ge}_{\text{Sb}}$ ). Domieszkowanie siarką [8, 43 - 44] wydaje się być najtrudniejsze ze względu na jej dużą szybkość parowania. Stąd za najodpowiedniejszą metodę wprowadzania domieszki uznano zastosowanie  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  w atmosferze przepływającego wodoru i par siarki [8]. Dla uzyskania GaSb typu  $n$  najczęściej stosuje się domieszkowanie tellurem, natomiast dla uzyskania typu  $p$  stosuje się cynk, german i krzem.

Cechą charakterystyczną stanów donorowych w GaSb jest ich zróżnicowane obsadzenie w zależności od koncentracji domieszki (stany domieszkowe poniżej stosunkowo nisko położonych dolin pasma przewodnictwa  $L$  oraz  $X$  są puste przy niskich koncentracjach i zapelnione przy wysokich) [45]. Część wprowadzanej domieszki może być elektrycznie obojętna przy wysokim poziomie domieszkowania.

Rozpuszczalność telluru w temperaturze topnienia GaSb wynosi  $1,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , a powyżej tej wartości zaczynają tworzyć się związki pomiędzy tellurem i galem [47].

Współczynniki dyfuzji niektórych domieszek w GaSb zależą od stechiometrii (ind dyfunduje szybciej w kryształach bogatych w Sb, niż w bogatych w Ga) oraz od koncentracji domieszki (np. dyfuzja cyny i litu). Obserwowana jest też silna zależność współczynnika segregacji cynku od koncentracji Zn w stopionym GaSb (maleje on wraz ze wzrostem koncentracji Zn, jak również ze wzrostem koncentracji Ga). Badając zjawisko utwardzania sieci poprzez stosowanie domieszek izoelektronowych (występujące w innych związkach  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ ) nie stwierdzono jego występowania w przypadku GaSb [48].

## 5. PROCESY MONOKRYSTALIZACJI GaSb

Celem niniejszej pracy było opracowanie warunków technologicznych pozwalających na wzrost w sposób powtarzalny monokryształów antymonku galu metodą Czochralskiego w kierunkach <111> oraz <100>.

W przypadku niedomieszkowanych monokryształów GaSb najistotniejszym do osiągnięcia parametrem była możliwie najniższa koncentracja dziur  $(1 \div 2) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  i ich wysoka ruchliwość  $600 \div 700 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  w 300 K.

### 5.1. Zintegrowany proces syntezy i monokrystalizacji

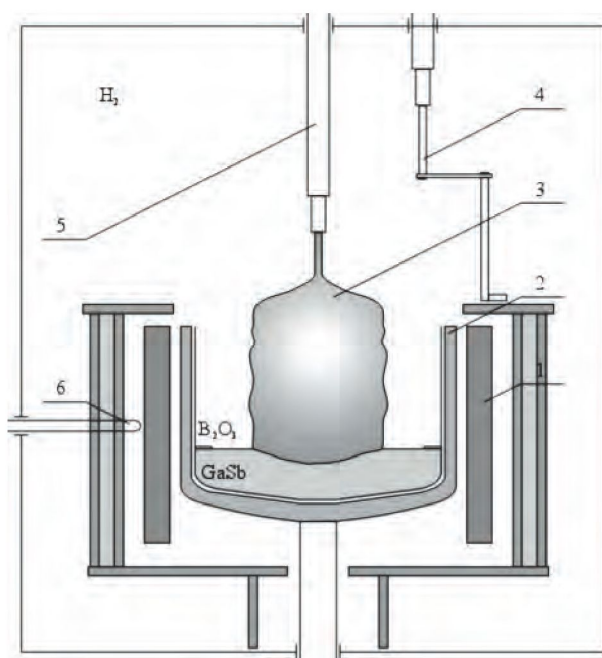
Procesy otrzymywania GaSb prowadzone były w niskociśnieniowym urządzeniu GK-2 wykorzystywanym wcześniej do otrzymywania GaAs i InAs metodą Czochralskiego z hermetyzacją cieczową. Wykorzystany został „mały” układ termiczny z zastosowaniem tygli kwarcowych o średnicy  $\phi 111 \text{ mm}$  umożliwiający załadunek  $1 \div 2 \text{ kg}$ . Schemat układu termicznego pokazany został na Rys. 3.

Urządzenie GK-2 zaadaptowane do potrzeb kryształizacji antymonków (związków o niskiej temperaturze topnienia) umożliwiała:

- wykorzystanie w procesie gazu obojętnego ( $\text{Ar}$  lub  $\text{N}_2$ ) oraz czystego wodoru  $\text{H}_2$  (przewodzenie procesu w przepływie wodoru),
- precyzyjne sterowanie pracą nagrzewnika przy użyciu termopary,
- obserwację wnętrza komory nawet przy bardzo niskich temperaturach dzięki możliwości pod-

świetlenia, a nawet bez konieczności podświetlenia dzięki zastosowaniu kamery czulej na podczerwień.

Zastosowany układ termiczny dla tygli o średnicy 111 mm umożliwił załadunek  $\sim 1,5$  kg GaSb. Pozwa-



- 1 - nagrzewnik grafitowy
- 2 - tygiel
- 3 - rosnący kryształ
- 4 - manipulator
- 5 - trzpień gómy
- 6 - termopara sterująca

**Rys. 3.** Schemat układu termicznego urządzenia GK-2 do otrzymywania GaSb.

**Fig. 3.** Schematic diagram of Czochralski puller GK-2 for GaSb growth.

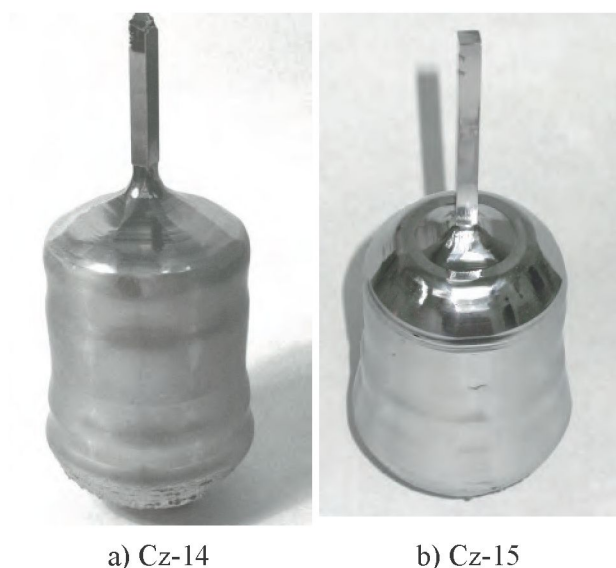
lało to na otrzymanie kryształów o średnicy 2 cali i długości 10÷12 cm. Proces syntezy *in-situ* zintegrowany został z procesem monokryształizacji metodą Czochralskiego. Ograniczyło to do minimum ilość niezbędnych etapów technologicznych i towarzyszących im procesów przygotowania wsadu (obróbki mechanicznej i trawienia przed procesem). Również zastosowanie w procesach monokryształizacji czystego wodoru i topnika ( $B_2O_3$ ) o niskiej zawartości cząsteczek wody (230 ppm) zdecydowanie poprawiło czystość stopionego wsadu, umożliwiając uzyskanie niemal idealnie czystej powierzchni stopionego wsadu (wolnej od tlenkowego nalotu). Przeprowadzono łącznie 12 procesów monokryształizacji antymonu galu (5 procesów niedomieszkowanych, 3 domieszkowane tellurem i 4 domieszkowane krzemem).

## 5.2. Monokryształy niedomieszkowane

Pierwsze dwa procesy krystalizacji (Cz-11 i Cz-12) prowadzono przy załadunku najmniejszym  $\sim 1,2$  kg, wszystkie następne przy załadunku  $\sim 1,5$  kg. Prędkość krystalizacji była stosunkowo duża i wynosiła  $\sim 20$  mm/h. Zastosowano stałą prędkość obrotową tygla (9 rpm w dwóch pierwszych i 2 rpm w następnych procesach) w kierunku przeciwnym do obrotów zarodki. Do pierwszych procesów wykorzystano zarodki o orientacji  $\langle 111 \rangle$ . W czasie procesu była ona skierowana płaszczyzną galową (111)A do cieczy. Pierwsze uzyskane monokryształy (Cz-11, Cz-12 i Cz-13) posłużyły do badań nad obróbką mechaniczno-chemiczną antymonków oraz wykorzystane zostały do uzyskania monokryształicznych zarodki o orientacji  $\langle 111 \rangle$  oraz o orientacji  $\langle 100 \rangle$ .

Począwszy od procesu Cz-14 rozpoczęto optymalizację zarówno prędkości krystalizacji, prędkości obrotowych tygla i zarodki jak i składu wsadu (wielkości stosowanego naddatku Sb). Kryształ Cz-14 otrzymano przy zarodki skierowanej do cieczy płaszczyzną antymonową (111)B. Podobnie jak w poprzednich procesach (z zarodką o orientacji  $\langle 111 \rangle$ A) uzyskano monokryształ o stabilnej średnicy (Rys. 4a). Ze względu na stosunkowo duży obszar z widocznymi wydzieleniami antymonu na płytkach wyciętych z dolnej części kryształu w kolejnych procesach stopniowo obniżano naddatek antymonu (z  $\sim 2,7\%$  do  $\sim 0,8\%$ ). W procesie Cz-15 otrzymano pierwszy monokryształ GaSb o orientacji  $\langle 100 \rangle$  (Rys. 4b). Na podstawie analizy przeprowadzonych procesów krystalizacji ustalone zostały optymalne warunki do otrzymywania w sposób powtarzalny monokryształów GaSb o średnicy 2 cali oraz orientacji  $\langle 111 \rangle$  i  $\langle 100 \rangle$  (Rys. 4). Dobrano następujące parametry zintegrowanego procesu syntezy *in-situ* i monokryształizacji metodą Czochralskiego:

- masa antymonu (6N) 566 g
- masa galu (6N5) 996 g
- atmosfera gazowa  $H_2$  (w przepływie)
- orientacja zarodki  $\langle 100 \rangle$  lub  $\langle 111 \rangle$ B
- tygiel kwarcowy  $\phi 111$  mm
- masa topnika ( $B_2O_3$ ) 5÷10 g
- prędkość obrotowa zarodki 10 rpm
- prędkość obrotowa tygla 2 rpm (przeciwnie do obrotów zarodki)
- prędkość podnoszenia zarodki 8÷10 mm/h.



**Rys. 4.** Fotografie niedomieszkowanych monokryształów GaSb o orientacji a) <111>, b) <100>.

**Fig. 4.** Photos of undoped GaSb single crystals with: a) <111> and b) <100> orientation.

Parametry elektryczne badane były metodą Halla (zarówno w temperaturze pokojowej jak i w temperaturze ciekłego azotu) na płytkach wyciętych z początku i końca otrzymanych monokryształów. Zaobserwowano duży wpływ czystości materiałów wsadowych, wodoru i innych używanych odczynników chemicznych, sposobu przygotowania urządzenia (dokładnego oczyszczenia i wygrzania) oraz postępowania w całym procesie otrzymywania

związku (ograniczenie do minimum liczby etapów technologicznych) i dalszej obróbki GaSb na własności elektryczne monokryształów. W Tab. 1 przedstawione są parametry elektryczne kryształów niedomieszkowanych (rezystywność, ruchliwość i koncentracja nośników), niektóre parametry technologiczne (orientacja zarodki, naddatek antymonu, zawartość cząsteczek wody w  $B_2O_3$  i masa topnika) oraz położenie płytki pomiarowej (odległość od końca zarodki) i temperatura pomiaru. Dla większości płytek pomiarowych podane są wartości mierzone zarówno w centralnej części płytki jak i na jej brzegu. Analizując wartości parametrów elektrycznych kryształów (Tab. 1) można potwierdzić istotną zależność ruchliwości nośników od czystości materiałów wsadowych (masy użytego topnika i zawartości cząsteczek wody w  $B_2O_3$ ). Monokryształ Cz-12 wyciągnięty z użyciem wilgotnego topnika ma wyraźnie najniższą ruchliwość nośników mierzona zarówno w temperaturze pokojowej jak i w ciekłym azocie. Po zoptymalizowaniu warunków technologicznych stwierdzono trzykrotny wzrost ruchliwości dziur w 77 K z  $750 \div 1105 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  (kryształ Cz-12) do ponad  $2330 \div 2867 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  (kryształ Cz-15). Ponadto wartości parametrów mierzone w 300 K na środku i brzegu płytki wykazują dużo mniejsze różnice: rozbieżność koncentracji nośników z  $\sim 50\%$  (dla kryształów Cz-11, Cz-12 i Cz-13) obniżono do zaledwie 5% (kryształ Cz-15), co świadczy o dużej jednorodności parametrów.

**Tabela 1.** Parametry elektryczne niedomieszkowanych monokryształów GaSb.

**Table 1.** Electrical parameters of undoped GaSb single crystals.

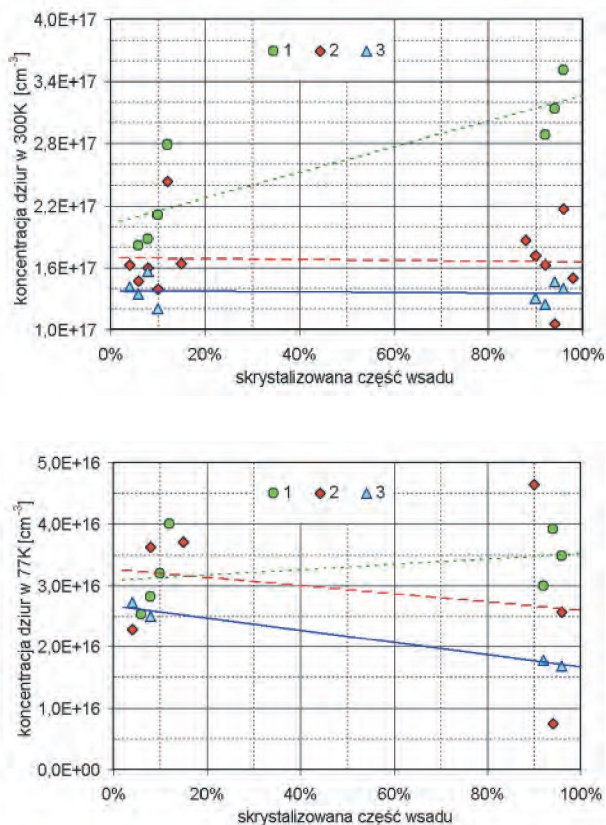
Nr krysztl.	Orientacja zarodki	Naddatek Sb[%]	Topnik	Odległość od zarodki [mm]	Typ	Koncentracja dziur [ $\text{cm}^{-3}$ ]	Ruchliwość [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	Rzystywność [ $\Omega\text{cm}$ ]
Cz-11	<111>A	2,0	22g 330ppm	300K 30	<i>p</i>	$(2,43-1,64) \times 10^{17}$	591-579	$(4,35-6,57) \times 10^{-2}$
				80	<i>p</i>	$(1,86-1,71) \times 10^{17}$	591-636	$(5,67-5,74) \times 10^{-2}$
Cz-12	<111>A	2,0	22g 1130ppm	300K 22	<i>p</i>	$(1,60-1,39) \times 10^{17}$	513-536	$(7,63-8,25) \times 10^{-2}$
				95	<i>p</i>	$(1,63-1,06) \times 10^{17}$	64-535	$(6,00-1,10) \times 10^{-1}$
				77K 22	<i>p</i>	$3,63-\dots \times 10^{16}$	750	$2,29 \times 10^{-1}$
				95	<i>p</i>	$\dots-7,47 \times 10^{15}$	1105	$7,56 \times 10^{-1}$
Cz-14	<111>B	2,7	6g 330ppm	300K 18	<i>p</i>	$(1,56-1,20) \times 10^{17}$	611-691	$(6,54-7,51) \times 10^{-2}$
				88	<i>p</i>	$(1,30-1,24) \times 10^{17}$	652-636	$(7,35-7,94) \times 10^{-2}$
Cz-15	<100>	1,4	8g 330ppm	300K 11	<i>p</i>	$(1,41-1,34) \times 10^{17}$	634-640	$(6,97-7,29) \times 10^{-2}$
				92	<i>p</i>	$(1,46-1,40) \times 10^{17}$	615-607	$(6,94-7,34) \times 10^{-2}$
				77K 11	<i>p</i>	$2,72-\dots \times 10^{16}$	2330	$9,86 \times 10^{-2}$
				92	<i>p</i>	$\dots-1,68 \times 10^{16}$	2867	$1,29 \times 10^{-1}$

Dla porównania wpływu parametrów technologicznych na własności elektryczne GaSb na poniż-

szych wykresach (Rys. 5 oraz Rys. 6) zamieszczono wyniki dla kryształów otrzymanych wcześniej dla

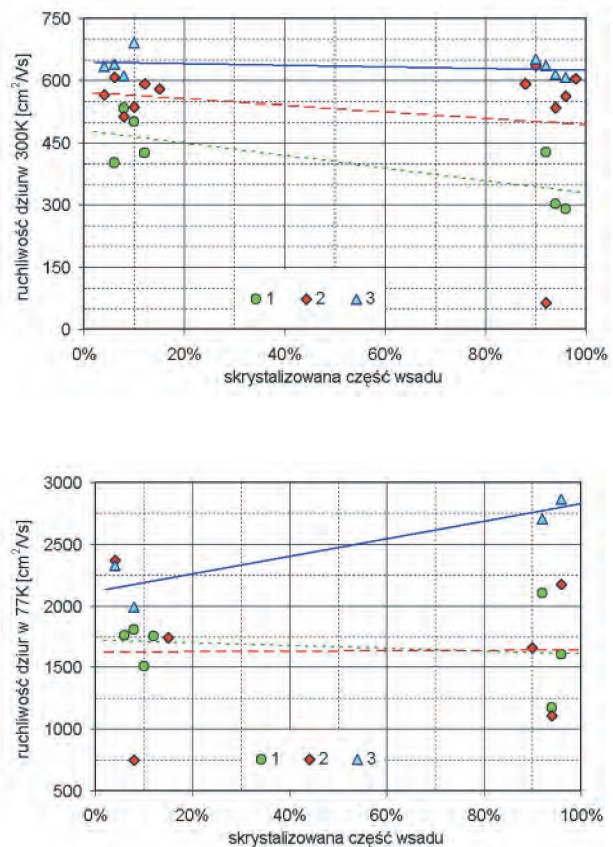
rozdzielonych procesów syntezy i monokryształizacji (seria nr 1) oraz dla zintegrowanych procesów syntezy i monokryształizacji, zarówno przed optymalizacją parametrów (seria nr 2), jak i po dokonaniu optymalizacji (seria nr 3).

Koncentracja dziur w zależności od położenia płytki pomiarowej (skryształizowanej części wsadu) pokazana jest na Rys. 5, zarówno dla 300 K jak i 77 K. Wyraźne jest obniżenie tej koncentracji dzięki zastosowaniu zintegrowanego procesu syntezy i monokryształizacji przy jednoczesnym ograniczeniu rozrzutu wartości parametru (zwłaszcza po optymalizacji warunków procesu wzrostu). Dla kryształów otrzymanych po optymalizacji parametrów technologicznych (Cz-14 i Cz-15) ruchliwość dziur wzrosła i mieści się w zakresie  $600 \div 700 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  w 300 K oraz w zakresie  $2000 \div 3000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  w 77 K (Rys. 6).



**Rys. 5.** Rozkłady koncentracji dziur wzdłuż osi niedomieszkowanych monokryształów GaSb: a) 300 K, b) 77 K (1 – rozdzielone procesy syntezy i monokryształizacji, 2 – proces zintegrowany syntezy i monokryształizacji przed optymalizacją, 3 – zintegrowany proces po optymalizacji).

**Fig. 5.** Holes concentration in undoped GaSb single crystals measured in: a) 300 K, b) 77 K (1 – separated processes of synthesis and monocrystallization, 2 – integrated processes of synthesis and crystallization before optimisation, 3 – integrated processes after optimization).



**Rys. 6.** Rozkłady ruchliwości dziur wzdłuż osi niedomieszkowanych monokryształów GaSb: a) 300 K, b) 77 K (1 – rozdzielone procesy syntezy i monokryształizacji, 2 – zintegrowany proces syntezy i monokryształizacji przed optymalizacją, 3 – zintegrowany proces po optymalizacji).

**Fig. 6.** Carrier mobility in undoped GaSb single crystals in: a) 300 K, b) 77 K (1 – separated processes of synthesis and monocrystallization, 2 – integrated processes of synthesis and crystallization before optimisation, 3 – integrated processes after optimization).

### 5.3. Próby domieszkowania GaSb na typ *n* i na typ *p*

#### 5.3.1. Domieszkowanie tellurem

W celu otrzymania monokryształów GaSb typu *n* przeprowadzono próby domieszkowania tellurem. Domieszkę dodawano w postaci  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$ . Związek ten używany był dotychczas jako źródło domieszki tellurowej dla innych związków  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  zawierających gal. Zawartość masy telluru w  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  wynosi 73,3%. Ponieważ prężność par takiej domieszki jest znacząca, trzeba się też liczyć z pewnymi jej stratami, znacznie większymi niż przy metodzie Czochralskiego z hermetyzacją cieczową. Podawany w literaturze współczynnik segregacji dla telluru w

GaSb wynosi od 0,35 do 0,4. Maksymalna rozpuszczalność Te w stopionym GaSb wynosi  $1,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  i powyżej tej koncentracji trzeba się liczyć z możliwością tworzenia się związków Te z Ga. Ponadto przy wyższej koncentracji domieszki znaczna jej część,

choć wbudowuje się w kryształ, może pozostawać elektrycznie obojętna.

Otrzymano monokryształy GaSb o orientacji <100> domieszkowane Te przy różnej koncentracji domieszki (stosowano od 40 do 131 mg Te na kilogram wsadu) (Tab. 2).

**Tabela 2.** Parametry elektryczne monokryształów GaSb domieszkowanych tellurem.

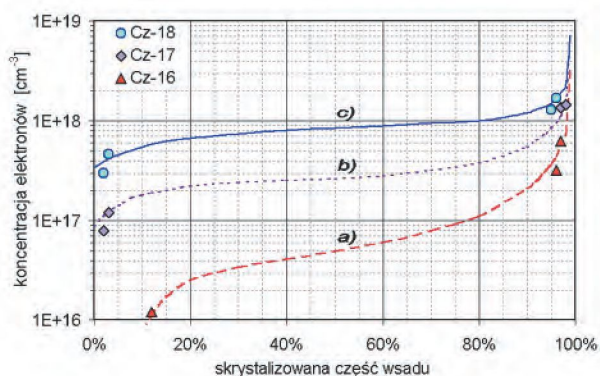
**Table 2.** Electrical parameters of GaSb single crystals doped with tellurium.

Nr kryształu	Nadatek Sb[%]	Te [mg/kg]	Odległość od zarodki [mm]	Typ	Koncentracja nośników [ $\text{cm}^{-3}$ ]	Ruchliwość [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	Rezystywność [ $\Omega\text{cm}$ ]
Cz-16	1,2	40	300K 15 96	<i>p</i> <i>n</i>	$(1,11-2,08) \times 10^{16}$ $(3,18-6,23) \times 10^{17}$	377-385 2800-2730	$(1,49-0,78) \times 10^0$ $(7,02-3,67) \times 10^{-3}$
Cz-17	1,1	62	300K 7 110	<i>n</i> <i>n</i>	$(1,19-0,79) \times 10^{17}$ $(1,36-1,45) \times 10^{18}$	3236-3036 2337-2305	$(1,60-2,61) \times 10^{-2}$ $(1,96-1,86) \times 10^{-3}$
Cz-18	1,1	131	300K 7 100	<i>n</i> <i>n</i>	$(2,99-4,64) \times 10^{17}$ $(1,29-1,68) \times 10^{18}$	3337-3101 2537-2551	$(6,24-4,34) \times 10^{-3}$ $(1,91-1,45) \times 10^{-3}$

Proces Cz-16 charakteryzował się najmniejszą nawazką domieszki. Koncentracja nośników na pierwszej płaszczyźnie wynosiła  $(1 \div 2) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , lecz kryształ był wciąż typu *p*. Jest to zjawisko powszechnie spotykane dla monokryształów GaSb o niskim poziomie domieszkowania tellurem, podobnie jak duża niejednorodność parametrów elektrycznych na płytce. Opisywano przypadki występowania na płytce dwóch różnych typów przewodnictwa, co związane jest ze znaczną różnicą koncentracji telluru w centrum i na obrzeżach płytki [49]. Kolejny monokryształ Cz-17 na całej długości był już typu *n* i miał koncentrację nośników mierzoną w temperaturze pokojowej powyżej  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Analizując koncentrację nośników na płytkach z początku dwóch pierwszych kryształów można wnioskować, że koncentracja Te jest większa w centralnej części niż na obrzeżach płytki. Odwrotny rozkład koncentracji telluru na płytce z początku kryształu udało się uzyskać dopiero poprzez korektę parametrów wyciągania (prędkości obrotowej zarodki i tygła) w początkowej części procesu. W końcowej części wszystkie kryształy miały nieco wyższą koncentrację nośników (a tym samym domieszki) na brzegu płytki niż w części centralnej.

Kryształ Cz-18 wyciągany był przy bardzo wysokiej koncentracji domieszki w stopionym wsadzie GaSb wynoszącej  $3,75 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (ponad dwukrotnie przekraczającej graniczną rozpuszczalność podawaną w literaturze). Pomimo trudniejszych warunków wyciągania udało się uzyskać wzrost monokryształiczny. Co ciekawe choć kryształy Cz-17 i Cz-18 różnią się znacznie (ponad 3-krotnie) koncentracją nośników

mierzoną na początku kryształu, to końcowa koncentracja jest w obu przypadkach niemal identyczna i wynosi w temperaturze pokojowej  $\sim 1,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Wszystkie trzy monokryształy charakteryzują się wysoką ruchliwością zarówno w temperaturze pokojowej jak i w 77 K.



**Rys. 7.** Rozkłady koncentracji elektronów w 300 K wzdłuż osi monokryształów GaSb domieszkowanych tellurem dla różnej masy domieszki w stosunku do masy wsadu: a) 40 mg/kg, b) 62 mg/kg, c) 131 mg/kg (zaznaczone miejsca pomiaru).

**Fig. 7.** Carrier concentration in 300 K along GaSb single crystals doped with different doses of tellurium for 1 kg of charge: a) 40 mg/kg, b) 62 mg/kg, c) 131 mg/kg (marked points of measurement).

Na Rys. 7 przedstawione zostały rozkłady koncentracji elektronów w 300 K w funkcji położenia płytki pomiarowej (skryształizowanej części wsadu) dla otrzymanych monokryształów GaSb domieszkowanych tellurem. Widoczne jest polepszenie



jednorodności rozkładu elektronów wzdłuż osi kryształu ze wzrostem stosunku masy domieszki do masy wsadu. Związane jest to zarówno z samym rozkładem telluru, jak i sposobem wbudowywania się domieszki w sieć (aktywna elektrycznie część Te maleje ze wzrostem jego koncentracji).

### 5.3.2. Domieszkowanie krzemem

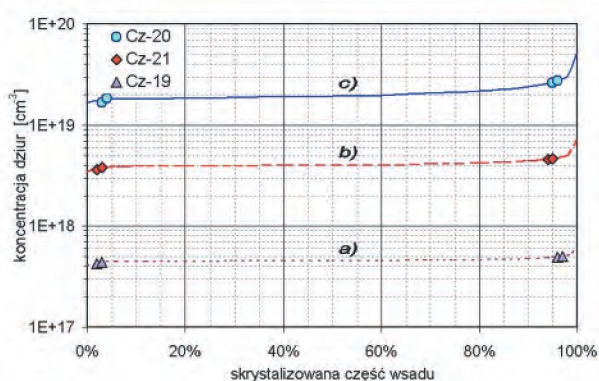
W celu otrzymania monokryształów GaSb typu *p* jako domieszki użyto czystego krzemu. Masa krzemu wynosiła od 63 do 241 mg na kilogram wsadu. Ponieważ temperatura topnienia krzemu jest znacznie

wyższa niż antymonku galu, proces domieszkowania wymagał specjalnego wcześniejszego przygotowania. Już po pierwszym procesie bardzo istotnym okazał się sposób postępowania przygotowawczego, bowiem zmierzona w otrzymanym monokryształe Cz-19 koncentracja dziur znacznie odbiegała od przewidywanej, co świadczyło o wyjątkowo niskiej efektywności domieszkowania (duże straty domieszki). Po dokonaniu korekty sposobu przygotowania domieszki, przy takiej samej jej masie (~ 64 mg/kg), otrzymano monokryształ o koncentracji dziur o niemal rząd wielkości wyższej (Tab. 3 - kryształy Cz-19 oraz Cz-21).

**Tabela 3.** Parametry elektryczne (w 300 K) monokryształów GaSb domieszkowanych krzemem.

**Table 3.** Electrical parameters (in 300 K) of GaSb single crystals doped with silicon.

Nr kryształu	Nadatek Sb[%]	Si [mg/kg]	Odległość od zarodki [mm]	Typ	Koncentracja dziur [cm <sup>-3</sup> ]	Ruchliwość [cm <sup>2</sup> /Vs]	Rezystywność [Ωcm]
Cz-19	1,0	64	6	<i>p</i>	(4,34-4,26) x10 <sup>17</sup>	535-522	(2,69-2,80) x10 <sup>-2</sup>
			99	<i>p</i>	(5,01-4,91) x10 <sup>17</sup>	517-539	(2,41-2,36) x10 <sup>-2</sup>
Cz-20	1,1	241	5	<i>p</i>	(1,86-1,67) x10 <sup>19</sup>	228-237	(1,48-1,57) x10 <sup>-3</sup>
			91	<i>p</i>	(2,74-2,62) x10 <sup>19</sup>	206-214	(1,10-1,11) x10 <sup>-3</sup>
Cz-21	1,1	64	9	<i>p</i>	(3,85-3,64) x10 <sup>18</sup>	328-320	(4,94-5,34) x10 <sup>-3</sup>
			114	<i>p</i>	(4,60-4,69) x10 <sup>18</sup>	303-313	(4,48-4,26) x10 <sup>-3</sup>



**Rys. 8.** Rozkłady koncentracji dziur w 300 K wzdłuż osi monokryształów GaSb:Si dla różnej masy domieszki w stosunku do masy wsadu: a) 64 mg/kg przed korektą sposobu domieszkowania, b) 64 mg/kg po korekcie, c) 241 mg/kg (zaznaczone miejsca pomiaru).

**Fig. 8.** Carrier concentration along GaSb:Si single crystals: a) 64 mg/kg before the correction of doping method, b) 64 mg/kg after the correction of doping, c) 241 mg/kg (marked points of measurement).

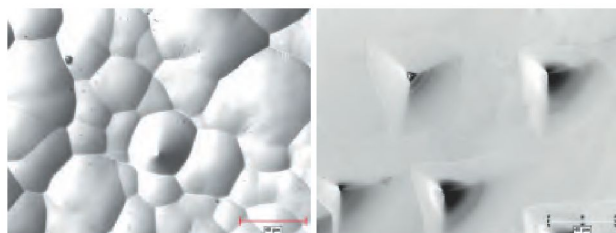
W czasie wyciągania kryształów GaSb domieszkowanych krzemem utrudnieniem było pojawianie się na powierzchni stopionego wsadu warstwy nalotu, pomimo idealnie czystej powierzchni na początku procesu. Pole powierzchni tej warstwy

zwiększało się z upływem czasu procesu. Może być ona związana z wytrąceniami krzemu (lub jego związków) i pojawia się nawet przy niewielkiej ilości krzemu w stopionym wsadzie rzędu  $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (występowała we wszystkich procesach z wyjątkiem Cz-19). W końcowej fazie procesu wyciągania nalot pokrywał całkowicie powierzchnię stopionego GaSb. Otrzymane monokryształy mają koncentrację nośników od  $4,3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  (Cz-19) do  $2,7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  (Cz-20). Koncentracja nośników mierzona na początku i końcu kryształu różni się mniej niż 30% (współczynnik segregacji dla krzemu jest bliski 1). Niewielkie są też różnice parametrów elektrycznych mierzone na próbkach z centralnej i brzegowej części płytki (~5%) (Rys. 8).

### 5.4. Jakość strukturalna

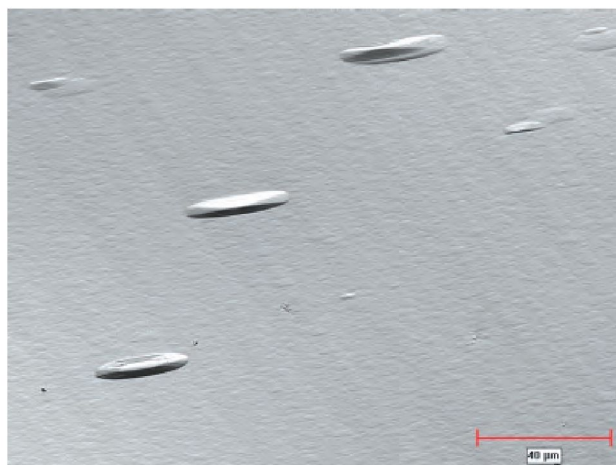
Powierzchnia GaSb w kontakcie z powietrzem ulega szybko utlenieniu nawet w temperaturze pokojowej. Naturalna warstwa powierzchniowa składa się w przeważającej części z  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , niewielkiej ilości  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  oraz Sb w postaci atomowej. Przygotowanie płytek z GaSb o dobrej jakości powierzchni zależy od prawidłowo dobranych warunków procesów obróbki mechanicznej (cięcia, szlifowania, polerowania) oraz procesów trawienia chemicznego.

Płytki przeznaczone do badań strukturalnych wycinane były z początku i końca każdego kryształu. W przypadku kryształów o orientacji <111> dyslokacje ujawniane były na płytkach bezpośrednio po procesie cięcia. Gęstość dyslokacji w nie-domieszkowanych monokryształach GaSb była na poziomie  $2 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ . Z powodu nieusuniętej warstwy uszkodzonej pomiar gęstości dyslokacyjnych jamek trawienia na takich płytkach może być obarczony dużym błędem. Do ujawnienia jamek trawienia na płaszczyźnie (111)A używano standardowych mieszanek:  $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (1:1:1), CP4 lub Br-metanolu (mieszanki te używane są jednocześnie do trawienia polerującego). Typowy kształt jamek dyslokacyjnych na płaszczyźnie (111)A pokazany jest na Rys. 9.



**Rys. 9.** Typowy obraz jamek trawienia ujawnionych na płaszczyźnie (111)A kryształu GaSb: a) płytka bezpośrednio po cięciu, trawiona w roztworze CP4, b) wypolerowana płytka wytrawiona w  $\text{HCl} + \text{HNO}_3$  (1:1).

**Fig. 9.** Typical view of etch pits revealed on (111)A plane of GaSb crystal: a) as cut wafer etched in CP4, b) polished wafer etched in  $\text{HCl} + \text{HNO}_3$  (1:1).



**Rys. 10.** Typowy kształt dyslokacyjnych jamek trawienia na płaszczyźnie (100) GaSb:Si (płytkę wypolerowaną i wytrawioną w roztworze:  $0,2\text{N Fe}^{3+} + 6\text{N HCl}$ ).

**Fig. 10.** Typical view of dislocation etch pits revealed on (100) plane of GaSb:Si (polished wafer etched in:  $0,2\text{N Fe}^{3+} + 6\text{N HCl}$ ).

Monokryształy GaSb są podatne na powstawanie zblźniaczeń zwłaszcza podczas krystalizacji w kierunku <100>. Dlatego też otrzymywanie kryształu o strukturze monokrysztalicznej wymaga bardzo precyzyjnego doboru warunków termicznych. Opracowany i zastosowany układ termiczny oraz dobrane parametry technologiczne procesu pozwoliły na otrzymanie kryształów o orientacji <100> i strukturze monokrysztalicznej. Poważnym problemem okazało się ujawnienie dyslokacji dla kryształów o orientacji <100>. Wiele prób z użyciem podawanych w literaturze mieszanek trawiących skończyło się niepowodzeniem głównie z powodu silnego utleniania się powierzchni płytki w procesie trawienia. Okazało się również, że absolutnie konieczne jest dokładne usunięcie warstwy uszkodzonej (rzędu  $70 \mu\text{m}$ ) powstałej w czasie procesów obróbki mechanicznej (cięcia, krawędziowania i szlifowania).

Do ujawnienia dyslokacji na płytkach wyciętych z monokryształów o orientacji <100> zastosowano najpierw w temperaturze pokojowej: mieszanki polerujące:  $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (1:1:1) oraz wodny roztwór  $5\text{M CrO}_3 + \text{HF}$  (5:1), a następnie roztwór trawiący w  $\sim 82 \text{ }^\circ\text{C}$  zawierający jony żelaza:  $0,2\text{N Fe}^{3+} + 6\text{N HCl}$ . Typowy obraz jamek dyslokacyjnych wytrawionych w ten sposób na wypolerowanej uprzednio płytce GaSb o orientacji (100) pokazuje Rys. 10.

**Tabela 4.** Gęstość jamek dyslokacyjnych ujawnionych na płytkach z początku i końca kryształów: wytrawionych po cięciu (Cz-12 do Cz-19 - słabo usunięta warstwa uszkodzona) i po uprzednim wyszlifowaniu (Cz-22).

**Table 4.** Etch pit density revealed on wafers from top and bottom part of crystals: etched on as cut wafers (Cz-12 up to Cz-19 – still with damaged layer) and etched after lapping procedure (Cz-22).

GaSb niedomieszkowany		GaSb domieszkowany Te		GaSb domieszkowany Si	
nr kryształu orientacja	EPD [ $\text{cm}^{-3}$ ]	nr kryształu orientacja	EPD [ $\text{cm}^{-3}$ ]	nr kryształu orientacja	EPD [ $\text{cm}^{-3}$ ]
Cz-14 <111>	$1,5 \times 10^4$ $1,8 \times 10^4$	Cz-16 <100>	$4,9 \times 10^3$ $1,1 \times 10^4$	Cz-19 <100>	$1,2 \times 10^4$ -
Cz-15 <100>	$4,5 \times 10^3$ $2,4 \times 10^4$	Cz-17 <100>	$6,5 \times 10^3$ $1,8 \times 10^4$	Cz-22 <100>	$5,3 \times 10^3$ $7,8 \times 10^3$

Gęstości dyslokacyjnych jamek trawienia (*Etch Pit Density* - EPD) na płytkach GaSb z monokryształów o orientacji <111> i <100> niedomieszkowanych oraz domieszkowanych tellurem i krzemem pokazane są w Tab. 4. Dla płytek trawionych po uprzednim szlifowaniu ujawniony obraz jest znacznie klarowniejszy (częściowo usunięta została warstwa uszkodzona powstała w czasie cięcia płytek), zaś określona gęstość ilość jamek trawienia została niż-

sza. Wypolerowanie płytek przed ujawnianiem dyslokacji (Rys. 9b i Rys. 10) umożliwi dokładniejsze zliczenie jamek trawienia (ich prawidłową identyfikację), co jest bardzo istotne zwłaszcza w przypadku monokryształów niskodyslokacyjnych.

## 6. PODSUMOWANIE

Opracowano warunki otrzymywania w sposób powtarzalny monokryształów GaSb o orientacji  $\langle 111 \rangle$  oraz  $\langle 100 \rangle$ . Otrzymano monokryształy nie-domieszkowane o wysokiej czystości potwierdzonej wartościami parametrów elektrycznych: niską koncentracją dziur  $\sim 1,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  i ich ruchliwością  $600 \div 700 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  w 300 K. Potwierdzony został wpływ czystości wszystkich używanych materiałów wsadowych, starannego przygotowania urządzenia i prowadzenia procesu na uzyskanie dobrej jakości monokryształów GaSb.

Przeprowadzono pierwsze udane próby domieszkowania GaSb na typ  $n$  oraz na typ  $p$  przewodnictwa. Dla pełniejszego poznania zjawisk zachodzących w procesach domieszkowania GaSb konieczne jest przeprowadzenie dalszych badań, w szczególności ustalenie rzeczywistego rozkładu koncentracji domieszek wzdłuż osi kryształów oraz na przekroju poprzecznym przy różnych poziomach domieszkowania. Konieczna będzie również optymalizacja parametrów technologicznych w celu poprawy stopnia jednorodności parametrów elektrycznych na płycie zwłaszcza przy niskim poziomie domieszkowania tellurem. Ostatecznym testem, zarówno jakości monokryształu, jak i jakości przygotowania powierzchni płytek będą próby osadzania warstw epitaksjalnych.

## LITERATURA

- [ 1] 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
- [ 2] 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
- [ 3] Kim J.G., Shterengas L., Belenky G.L.: High-power room-temperature continuous wave operation of 2,7 and 2,8 $\mu\text{m}$  In(Al)GaAsSb/GaSb diode lasers, *Appl. Phys. Lett.*, 83, (2003), 1926-1928
- [ 4] Dutta P.S., Bhat H.L.: The physics and technology of gallium antimonide: An emerging optoelectronic material, *J. Appl. Phys.*, 81, (1997), 5821-5870
- [ 5] 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
- [ 6] Dutta P.S., Ostrogsky A.: Nearly diffusion controlled segregation of tellurium in GaSb, *J. Cryst. Growth*, 191, (1998), 904-908
- [ 7] 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
- [ 8] Stepanek B., Sestakova V., Hubik P., Smid V., Charvat V.: Sulphur-doped GaSb single crystals, *J. Cryst. Growth*, 126, (1993), 617-620
- [ 9] 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, *Mat. Sci. Eng.*, B22, (1994), 279-282
- [10] Dutta P.S., Prasad V., Bhat H.L.: Carrier compensation and scattering mechanisms in p - GaSb, *J. Appl. Phys.*, 80, (1996), 2847-2853
- [11] Meinardi F., Parisini A., Tarricone L.: A study of the electrical properties controlled by residual acceptors in gallium antimonide, *Semicond. Sci. Technol.*, 8, (1993), 1985-1922
- [12] Hakala M., Puska M.J., Nieminen R.M.: Native defects and self-diffusion in GaSb, *J. Appl. Phys.*, 91, (2002), 4988-4994
- [13] 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
- [14] 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
- [15] Tanaka A., Watanabe A., Kimura M., Sukegawa T.: GaSb crystals pulled from non-stoichiometric solution at constant temperature, *J. Cryst. Growth*, 173, (1997), 297-301
- [16] McAfee K.B., Gay D.M., Hozack R.S., Laudise R.A., Schwartz G., Sunder W.A.: Thermodynamic considerations in the synthesis and crystal growth of GaSb, *J. Cryst. Growth*, 76, (1986), 263-271
- [17] 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
- [18] Dutta P.S., Sreedhar A.K., Bhat H.L., Dubey G.C., Kumar V., Dieguez E., Pal U., Piqueras J.: Passivation of surface and bulk defects in p - GaSb by hydroge-

- nated amorphous silicon treatment, *J. Appl. Phys.*, 79, (1996), 3246-3252
- [19] Kitamura N., Kikuchi T., Kakehi M., Wada T.: Chemical depth profile of thermal oxide on GaSb using XPS method, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 23, (1984), 1534-1535
- [20] Harsy M., Gorog T., Lendvay E., Koltai F.: Direct synthesis and crystallization of GaSb, *J. Cryst. Growth*, 53, (1981), 234-238
- [21] Dutta P.S., Sangunni K.S., Bhat H.L., Kumar V.: Numerical analysis of melt-solid interface shapes and growth rates of gallium antimonide in a single-zone vertical Bridgman furnace, *J. Cryst. Growth*, 154, (1995), 213-222
- [22] Moravec F.: Growth and characterization of GaSb single crystals, *J. Cryst. Growth*, 128, (1993), 457-461
- [23] Mo P.G., Tan H.Z., Du L.X., X.Q.Fan: A novel technique for Czochralski growth of GaSb single crystals, *J. Cryst. Growth*, 126 (1993) 613-616
- [24] Watanabe A., Tanaka A., Sukegawa T.: GaSb solution growth by the solute feeding Czochralski method, *J. Cryst. Growth*, 128, (1993), 462-465
- [25] Oliveira C.E.M., de Carvalho M.M.G.: A simple technique for Czochralski growth of GaSb single crystals from scum-free melt, *J. Cryst. Growth*, 151, (1995), 9-12
- [26] Katsui A., Uemura C.: LEC growth of GaSb single crystals using boric oxide, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 19, (1980), L318-L320
- [27] Katsui A., Uemura C.: GaSb single crystal growth in  $\langle 111 \rangle$  direction, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 21, (1982), 1106
- [28] Kondo S., Miyazawa S.: Low dislocation density GaSb single crystals grown by LEC technique, *J. Cryst. Growth*, 56, (1982), 39-44
- [29] Miyazawa S., Kondo S., Naganuma M.: A novel encapsulant material for LEC growth of GaSb, *J. Cryst. Growth*, 49, (1980), 670-674
- [30] Cockayne B., Steward V.M., Brown G.T., MacEwan V.R., Young M.I.: The Czochralski growth of gallium antimonide single crystals under reducing conditions, *J. Cryst. Growth*, 58, (1982), 267-272
- [31] F.Moravec, Y.Tomm: LEC growth of GaSb single crystals using boric oxide, *Cryst. Res. Technol.*, 22, (1987), K30-K33
- [32] Stepanek B., Sestakova V., Sestak J.: Sraviteľný analiz monokryštálov GaSb vyraščenných različnými metodami, *Nieograničeskie Mat.*, 29, (1993), 1210-1215
- [33] 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
- [34] Moravec F., Sestakova V., Stepanek B., Charvat V.: Crystal growth and dislocation structure of gallium antimonide, *Cryst. Res. Technol.*, 24, (1989), 275-281
- [35] Hirai I., Obokata T.: Growth of low dislocation density GaSb single crystals by Czochralski method, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 21, (1982), 956-957
- [36] Ichimura M., Higuchi K., Hattori Y., Wada T., Kitamura N.: Native defects in the  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$  alloy semiconductor, *J. Appl. Phys.*, 68, (1990), 6153-6158
- [37] Dutta P.S., Marin C., Dieguez E., Bhat H.L.: Compositional mapping of GaSb wafers from as-grown crystals and after post-growth annealing treatments, *J. Cryst. Growth*, 160, (1996), 207-210
- [38] Chelikowsky J.R., Cohen M.L.: Nonlocal pseudo-potential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors, *Phys. Rev. B*, 14, (1976), 556-582
- [39] Stepanek B., Sestakova V., Kristofik J.: Doping of GaSb single crystals with volatile elements, *Cryst. Res. Technol.*, 29, (1994), 19-23
- [40] Sestakova V., Stepanek B.: Copper doping of GaSb single crystals, *Mat. Sci. Eng.*, B28, (1994), 138-141
- [41] Stepanek B., Hubik P., Mares J.J., Kristofik J., Sestakova V., Pekarek L., Sestak L.: Manganese-doped GaSb single crystals grown by the Czochralski method, *Semicond. Sci. Technol.*, 9, (1994), 1138-1142
- [42] Mares J.J., Hubik P., Kristofik J., Stepanek B., Sestakova V., Pekarek L.: Electrical properties of Mn-doped GaSb, *Mat. Sci. Eng.*, B28, (1994), 134-137
- [43] Stepanek B., Sestakova V., Sestak J., Lietner J.: Thermodynamic theory for GaSb single crystals doped with sulphur, *Semicond. Sci. Technol.*, 9, 1, (1994), 341-344
- [44] Hubik P., Mares J.J., Kristofik J., Baraldi A., Ghezzi C., Parisini A.: Hall and photo-Hall effect measurements on sulphur-doped GaSb, *Semicond. Sci. Technol.*, 10, (1995), 455-462
- [45] Vul' A.Ya. Handbook Series on semiconductor parameters, vol.1, Levinshtein M., Rumyantsev S., Shur M., ed., World Scientific, London 1996, 125-146
- [46] Hidalgo P., Mendez B., Piqueras J., Plaza J., Dieguez E.: Effect of efbium doping on the defect structure of GaSb crystals, *Semicond. Sci. Technol.*, 13, (1998), 1431-1433
- [47] Sestakova V., Stepanek B., Sestak J.: Te-doped GaSb crystals grown in ionized hydrogen atmosphere, *J. Cryst. Growth*, 181, (1997), 290-292
- [48] Stepanek B., Sestakova V.: Indium and nitrogen doping of GaSb single crystals, *J. Cryst. Growth*, 123, (1992), 306-308
- [49] 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

## SUMMARY

### GROWTH OF GALLIUM ANTIMONIDE SINGLE CRYSTALS IN <111> AND <100> DIRECTIONS BY CZOCHRALSKI METHOD

The aim of this work was to find out technological conditions for growing undoped gallium antimonide (GaSb) single crystals in <111> and <100> direction. Integrated process of *in-situ* synthesis and modified

Czochralski crystal growth has been applied. The influence of charge material purity as well as other technological parameters on electrical properties of GaSb crystals was investigated. Undoped gallium antimonide single crystals were obtained with carrier concentration in the range  $1\div 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  and carrier mobility  $600\div 700 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . First attempts of doping GaSb were made. The influence of doping (the way of doping and dopant quantity) on crystal parameters was also investigated.

**Keywords:** GaSb, crystal growth, doping electrical properties

## WPLYW CZĄSTECZEK WODY W $\text{B}_2\text{O}_3$ NA WŁAŚCIWOŚCI NIEDOMIESZKOWANYCH MONOKRYSTAŁÓW InAs OTRZYMYWANYCH METODĄ CZOCHRALSKIEGO

Wacław Orłowski<sup>1</sup>, Andrzej Hruban<sup>1</sup>, Aleksandra Mirowska, Stanisława Strzelecka<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919, Warszawa

e-mali: wacław.orłowski@itme.edu.pl

Opracowano warunki otrzymywania metodą Czochralskiego z hermetyzacją cieczową (Liquid Encapsulated Czochralski – LEC) bardzo czystych niedomieszkowanych monokryształów InAs typu n o ruchliwości elektronów  $\mu > 22000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  i koncentracji elektronów  $n < 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  w 300 K. Zbadano wpływ zawartości cząsteczek wody w topniku ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) stosowanym do hermetyzacji stopionego wsadu na parametry elektryczne kryształów oraz na zawartość w nich domieszek resztkowych. Zbadano również wpływ czasu wygrzewania stopionego wsadu przed procesem krystalizacji na własności otrzymanych kryształów.

**Słowa kluczowe:** InAs, LEC,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , własności elektryczne

## 1. WSTĘP

Arsenek indu (InAs) jest związkiem półprzewodnikowym z grupy  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ , który charakteryzuje się specyficznymi parametrami elektrycznymi: małą szerokością przerwy energetycznej – 0,35 eV (w porównaniu do GaP – 2,26 eV, GaAs – 1,42 eV, InP – 1,35 eV) oraz dużą ruchliwością elektronów w materiale niedomieszkowanym  $\mu > 20000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$

w 300 K (SI-GaAs ~ 8000  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ , InP ~ 4000  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ). Stała sieci dla InAs wynosi 6,0584 Å (GaP ~ 5,45 Å, GaAs ~ 5,65 Å, InP ~ 5,87 Å). Koncentracja samoistna nośników ładunku dla tego materiału wynosi  $n_i \sim 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  w 300 K. Płytki z InAs służą jako podłoża do osadzania warstw epitaksjalnych dwu- i wieloskładnikowych (InAs, GaSb, AlSb, GaAsSb, AlAsSb, AlGaAsSb itp.), na bazie których budowane są diody tunelowe, diody Schottky'ego, tranzystory bipolarne. Arsenek indu znajduje zastosowanie m.in. w czujnikach pola magnetycznego oraz fotodetektorach na zakres promieniowania 1-3  $\mu\text{m}$ .

Celem badań było opracowanie warunków otrzymywania niedomieszkowanych monokryształów InAs typu n o bardzo dobrych parametrach elektrycznych, tj. o koncentracji elektronów  $n < 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  i ruchliwości  $\mu \sim (22 - 24) \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Są to najwyższe parametry monokryształów InAs otrzymanych na świetle. W literaturze brak jest szerszych publikacji na temat badań warunków technologicznych otrzymywania monokryształów InAs metodą LEC. Prace badawcze związane z otrzymywaniem InAs były prowadzone w ITME [1-3]. W ITME były również prowadzone badania dotyczące warunków