

DOMIESZKOWANIE MONOKRYSTAŁÓW ANTYMONKU GALU NA TYP PRZEWODNICTWA n ORAZ NA TYP p

Aleksandra Mirowska¹, Waclaw Orłowski¹

¹Institut Technologii Materiałůw Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa
e-mail: mirowska@itme.edu.pl

Monokryształy antymonku galu domieszkowane na typ przewodnictwa n oraz na typ p orientacji $\langle 100 \rangle$ otrzymane zostały zmodyfikowaną metodą Czochralskiego zintegrowaną z syntezą *in-situ*. Zbadano wpływ parametrůw technologicznych na skuteczność procesu domieszkowania i dobrano parametry w celu otrzymania monokryształów o pożądanym typie przewodnictwa oraz koncentracji nośników. Uzyskano monokryształy GaSb typu n (domieszkowane tellurem) o koncentracji nośników w zakresie od 1×10^{17} do $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Otrzymane monokryształy GaSb typu p posiadały koncentrację w zakresie od 4×10^{17} do $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (domieszkowane krzemem) oraz koncentrację od 2×10^{18} do $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (domieszkowane cynkiem). Zbadano wpływ koncentracji domieszki (Te, Zn, Si), jak też sposobu jej wprowadzania (Si), na własności elektryczne otrzymanych kryształów.

Słowa kluczowe: GaSb, metoda Cz, domieszkoanie, Te, Si, Zn, koncentracja domieszek, GDMS

1. WSTĘP

Monokryształy antymonku galu (GaSb) stały się w ostatnich latach poszukiwanym materiałem na podłoża pod wieloskładnikowe (potrójne i poczwórne) warstwy epitaksjalne. Szczególnie wzrosło zapotrzebowanie na materiały półprzewodnikowe dla układów optoelektronicznych pracujących na długościach fali powyżej $1,55 \mu\text{m}$. 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]. Przyrządy bazujące na podłożach z GaSb to między innymi lasery półprzewodnikowe, fotodetektory, przyrządy termofotowoltaiczne i mikrofalowe. Znajdują one miejsce zarówno wśród zastosowań militarnych jak i cywilnych (jako sensory obrazu w podczerwieni bądź czujniki monitorujące skażenia środowiska lub wykrywające mikrowycieki

niebezpiecznych, toksycznych gazów jak HF, H₂S czy PH₃) [4].

Niezależnie od metody otrzymywania i warunków technologicznych niedomieszkowany GaSb jest zawsze typu p , a koncentracja akceptorów rzędu 10^{17} cm^{-3} jest związana głównie z podwójnie zjonizowanym kompleksem złożonym z luki galowej (V_{Ga}) i defektu antystrukturalnego w podsieci antymonu (Ga_{Sb}) [5 - 8]. W przypadku domieszkowania na typ n kluczową rolę odgrywają zjawiska kompensacji tych rodzimych defektów punktowych oraz autokompensacji, czyli tworzenia defektów akceptorowych z udziałem domieszki (Te).

W kolejnym rozdziale omówione zostaną główne problemy związane z otrzymywaniem antymonku galu. Rozdział 3 poświęcony jest procesom domieszkowania GaSb na typ n (tellurem) oraz na typ p (krzemem lub cynkiem). Przedstawione zostaną wyniki badań dotyczące wbudowywania się domieszek (Te, Si, Zn) oraz rozkładu parametrůw elektrycznych w otrzymanych monokryształach.

2. OTRZYMYWANIE GaSb

Kryształy GaSb otrzymywane są głównie metodą Czochralskiego (CZ) w różnych jej odmianach (w redukującej atmosferze wodoru lub z użyciem topnika) [9 - 22]. Metodą Czochralskiego z zastosowaniem wodoru uzyskiwano kryształy o czystości o rząd wielkości wyższej niż przy stosowaniu topnika [20 - 21], jednak poważnym ograniczeniem tej metody jest niewystarczająca prędkość redukcji Ga₂O₃ przez H₂.

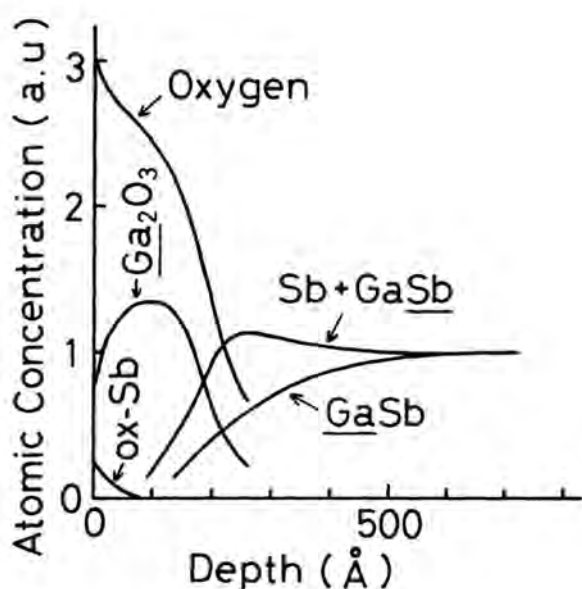
Z wykresu fazowego [4] wynika, że stechiometryczny skład GaSb osiągnąć można jedynie przy krystalizacji z cieczy bogatej w antymon. Jednakże należy pamiętać, że powyżej 370°C antymon zaczyna się ulatniać powodując dekompozycję GaSb na gazowy antymon (Sb₂) oraz GaSb rozpuszczone w ciekłym galu [9 - 10]. Z powodu dużej różnicy

prężności par Ga oraz Sb w temperaturze topnienia (niemal 3 rzędy wielkości) należy liczyć się ze stratami Sb w trakcie procesu krystalizacji i związaną z tym zmianą proporcji Ga/Sb w stopionym wsadzie. Wielkość tych strat jest proporcjonalna do czasu trwania procesu oraz ciśnienia gazu w komorze urządzenia lub intensywności przepływu gazu w trakcie trwania procesu. Zazwyczaj stosuje się nadmiar składnika lotnego (Sb), nie mniej niż 0,1%.

2.1. Tlenki na powierzchni GaSb

Głównym problemem występującym podczas krystalizacji metodą Czochralskiego pozostaje pojawiająca się na powierzchni wsadu warstwa tlenkowych zanieczyszczeń, często uniemożliwiająca prawidłowe zaczepienie oraz będąca przyczyną zblizniaczeń. Nawet niskotemperaturowe procesy zachodzące na powierzchni GaSb mogą powodować powstanie niestabilnej warstwy tlenkowej złożonej z tlenków galu i antymonu [23]. Ponieważ w równowadze termodynamicznej z GaSb może występować jedynie Ga_2O_3 oraz Sb, tlenek taki jak Sb_2O_3 w kontakcie z GaSb tworzy kolejne cząsteczki Ga_2O_3 i wolne atomy Sb.

Szczegółowe badania nad warstwą tlenków potwierdziły, że składa się ona niemal całkowicie z Ga_2O_3 [24]. Jedynie przy powierzchni GaSb występują niewielkie ilości Sb_2O_3 oraz czystego Sb (Rys. 1).



Rys. 1. Skład chemiczny warstwy tlenkowej utworzonej na powierzchni GaSb po wygrzaniu przez 1 godzinę w atmosferze zawierającej tlen w 300 °C [19].

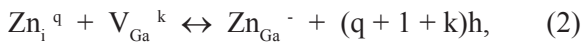
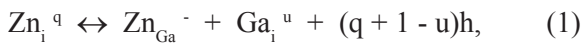
Fig. 1. Oxide layer formed on GaSb surface after annealing in 300 °C for 1 hour [19].

2.2. Rodzime defekty punktowe i domieszki

Niezależnie od metody otrzymywania i warunków technologicznych niedomieszkowany GaSb jest zawsze typu p o koncentracji akceptorów rzędu 10^{17} cm^{-3} [10]. 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 $V_{\text{Ga}}\text{-Ga}_{\text{Sb}}$ [5 - 7]. Koncentracja luk galowych V_{Ga} jest zawsze dużo 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 °C) koncentracja V_{Ga} wynosi $\sim 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, a koncentracja V_{Sb} wynosi $\sim 5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$, natomiast koncentracja defektów antystrukturalnych różni się nieznacznie.

W celu otrzymania monokryształów GaSb typu n lub typu p używane są różne domieszki [25 - 40]. Tellur, selen i siarka są donorami płytkami, natomiast german, lit, krzem, cynk i miedź są akceptorami płytkami. Dla uzyskania GaSb typu n najczęściej stosuje się domieszkowanie tellurem, stąd też najwięcej publikacji dotyczy właśnie telluru [10, 25 - 27, 29, 41 - 47]. 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 (Ga_2Te_3) [42]. Stany donorowe związane z tellurem wyliczone na podstawie modelu atomu wodoru dobrze zgadzają się z danymi eksperymentalnymi. Charakterystyczne jest zróżnicowane obsadzenie stanów donorowych w zależności od koncentracji Te oraz fakt, że część wprowadzanej domieszki pozostaje elektrycznie obojętna przy wysokim poziomie domieszkowania [36]. Przy niskim poziomie domieszkowania tellurem można uzyskać materiał o bardzo niskiej koncentracji nośników ($< 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) typu p lub typu n , w zależności od stopnia kompensacji rodzimych defektów punktowych, jednakże poważnym problemem staje się bardzo niejednorodny rozkład parametrów elektrycznych na płytce [45]. W GaSb domieszkowanym tellurem obok poziomu donorowego związanego z Te oraz typowego akceptorowego kompleksu $V_{\text{Ga}}\text{-Ga}_{\text{Sb}}$ pojawia się kolejny poziom akceptorowy odpowiadający kompleksowi $V_{\text{Ga}}\text{-Ga}_{\text{Sb}}\text{-Te}_{\text{Sb}}$, którego koncentracja zależy od składu cieczy i zawartości w niej telluru [41]. W badaniach własności elektrycznych doskonałym uzupełnieniem pomiarów hallowskich mogą być badania fotoluminescencji [29, 41].

Dla uzyskania w GaSb przewodnictwa typu p stosuje się german, krzem [48] lub cynk [25, 49 - 53]. Krzem oraz cynk jako domieszki akceptorowe zajmują miejsce Sb w podsieci antymonu. Zaledwie kilka artykułów dotyczy takich domieszek akceptorowych w GaSb jak krzem czy cynk, a i te dotyczą przeważnie problematyki dyfuzji [49 - 52] lub badania defektów związanych z domieszkowaniem [53]. Po przekroczeniu stanu nasycenia ($\sim 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) krzem tworzy wydzielienia, które nie są elektrycznie aktywne, a równowagowy współczynnik segregacji Si w GaSb jest bliski, ale nie równy jedności [36]. W przypadku domieszkowania cynkiem pierwszorzędne znaczenie ma poznanie mechanizmów dyfuzji w GaSb [6, 54]. Gal i antymon dyfundują niezależnie od siebie, każdy w swojej podsieci. W związku z różną koncentracją defektów biorących udział w procesach dyfuzji prędkość dyfuzji galu jest kilka rzędów wielkości większa niż antymonu. Za dyfuzję galu odpowiada zarówno Ga_i jak i luki V_{Ga} , jednak tych ostatnich jest zdecydowanie mniej. Domieszkowanie na typ p sprzyja tworzeniu się dodatnio naładowanych Ga_i^+ , natomiast ma odwrotny wpływ na ujemnie naładowane luki galowe [6]. Uwzględniane są [52] dwa różne mechanizmy dyfuzji cynku, podstawieniowy (*kick-out*) oraz dysocjacyjny:



gdzie: q, k, u - stopień jonizacji defektu, h - oznacza dziurę.

Podczas domieszkowania GaSb cynkiem na typ p w dyfuzji mają udział zarówno neutralne luki galowe (V_{Ga}^0) jak i dodatnio naładowane i neutralne międzywęzłowe atomy galu ($\text{Ga}_i^0, \text{Ga}_i^+$), podobnie jak dodatnio naładowany międzywęzłowy atom cynku (Zn_i^+) [49, 53]. Współczynnik segregacji cynku zależy od jego ilości w stopionym GaSb (maleje ze wzrostem koncentracji Zn, jak również ze wzrostem koncentracji Ga) i wynosi 0,3 [4].

2.3. Segregacja domieszek

Współczynniki autodyfuzji i dyfuzji domieszek w GaSb oraz współczynniki segregacji dla niektórych domieszek podane w literaturze zamieszczone są w Tab. 1. 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 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 $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$) nie stwierdzono jego występowania w przypadku GaSb [39].

Tabela 1. Współczynniki segregacji (C_s / C_i) domieszek w GaSb oraz współczynniki autodyfuzji i dyfuzji domieszek i energie aktywacji w GaSb wg [4] i uzupełnione wg [25, 29].

Table 1. Segregation coefficients (C_s / C_i) for dopants in GaSb, diffusion or selfdiffusion coefficients and activation energies in GaSb from [4] and [25, 29].

	C_s / C_i	$D_0 [\text{cm}^2\text{s}^{-1}]$	$Q [\text{eV}]$
Ga		$3,2 \times 10^3$	3,15
Sb		$3,4 \times 10^4$	3,45
		$8,7 \times 10^{-3}$	1,13
Zn	0,3	$4,0 \times 10^{-2}$ lub $9,2 \times 10^{-2}$ [25]	1,6 lub 1,8 [25]
Cd	0,02	$1,5 \times 10^{-6}$	0,72
In	1	$1,2 \times 10^{-7}$	0,53
Si	1		
Cu	0,0021 [25]	$3,2 \times 10^8$ [25]	2,7 [25]
Ge	0,32 lub 0,015 [25]	$1,0 \times 10^{-1}$ [25]	1,7 [25]
Sn	0,01	$2,4 \times 10^{-5}$	0,80
As	2 - 4		
S	0,06		
Se	0,4		
Te	0,4 lub 0,48 [29]	$3,8 \times 10^{-4}$ lub $1-5 \times 10^{-5}$ [25]	1,20

Rozkład koncentracji domieszki wzdłuż osi kryształu przy wzroście metodą Czochralskiego opisywany jest zazwyczaj równaniem (prawem Scheil'a [55]) zakładającym całkowite mieszanie cieczy w tyglu. Ponieważ dla GaSb różnica gęstości cieczy i kryształu wynosi $\sim 8\%$ ($\rho_s/\rho_l = 0,927$), konieczna jest korekta [26]:

$$C = C_o k_{ef} (1-x)^{\left(\frac{\rho_s}{\rho_l} k_{ef} - 1\right)} \quad (3)$$

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

W przypadku procesów krystalizacji InSb metodą Bridgman'a prowadzonych w stanie nieważkości zaobserwowano segregację innego typu, idealnie równowagową i w pełni kontrolowaną przez dyfuzję opisywaną równaniem Tiller'a [56]:

$$C = C_o \left[k_{ef} + (1 - k_{ef}) \left[1 - \exp\left(-k_{ef} x \frac{R}{D}\right) \right] \right] \quad (4)$$

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

W przypadku GaSb nie udało się jednak osiągnąć podobnego, idealnie dyfuzyjnego rozkładu domieszki [27, 42]. W tym celu próbowano ograniczyć drastycznie konwekcję w cieczy, ale rozkład osiowy telluru w kryształach GaSb nadal leżał pomiędzy teoretycznymi krzywymi odpowiadającymi całkowitemu mieszanemu i rozkładowi kontrolowanemu przez dyfuzję [26, 46].

Występujący w powyższych równaniach efektywny współczynnik segregacji może zależeć od wielu czynników. Zwłaszcza dla bardzo dużych prędkości krystalizacji mamy $k_{ef} \neq k$, ale dla ~ 10 cm/h otrzymano $k_{ef} \approx 1,3k$ [10]. Jeśli krystalizacja nie jest prowadzona z cieczy o idealnie stechiometrycznym składzie, może mieć to wpływ na rozkład domieszki. Wzrost koncentracji Sb_i obniża przecież koncentrację luk V_{Sb} , a tym samym możliwości wbudowywania się telluru w podsieci antymonu [10].

Efektywny współczynnik segregacji może też zależeć od kierunku wzrostu nawet przy niewielkich prędkościach krystalizacji. Jeśli front krystalizacji nie jest idealnie płaski, bądź jego kształt zmienia się w trakcie wzrostu kryształu, wtedy wzrost zachodzi na różnych krystalograficznych facetkach i k_{ef} zależy od pozycji w kryształach [10]. Wartości k_{ef} mogą się w takim przypadku znacznie różnić (nawet kilkukrot-

nie). Zależność k_{ef} od równowagowego współczynnika segregacji k opisuje równanie [45]:

$$k_{ef} = \frac{k}{k + (1-k) \exp(-\Delta)} \quad (5)$$

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

W warunkach słabego mieszania $\delta \rightarrow \infty$, więc $\Delta \rightarrow \infty$ i stąd mamy $k_{ef} \rightarrow 1$ (tzw. rozkład dyfuzyjny), natomiast w przypadku idealnego mieszania $\delta \rightarrow 0$, więc $\Delta \rightarrow 0$ i stąd mamy $k_{ef} \rightarrow k$. Z powyższych rozważań wynika, że modyfikując odpowiednio parametry technologiczne procesu wzrostu (prędkość krystalizacji, gradienty temperatury, obroty tygla i zarodki), można próbować jeśli nie drastycznie zmienić, to przynajmniej modyfikować rozkład domieszki, a tym samym parametrów elektrycznych w kryształach.

3. PROCESY MONOKRYSTALIZACJI GaSb

Celem niniejszej pracy było opracowanie warunków technologicznych pozwalających na otrzymywanie w sposób powtarzalny monokryształów GaSb domieszkowanych na typ n (tellurem) oraz na typ p (krzemem lub cynkiem) o założonych własnościach elektrycznych i strukturalnych. Jest to kontynuacja oraz rozwinięcie badań prowadzonych w latach ubiegłych dotyczących opracowania metody otrzymywania niedomieszkowanych monokryształów GaSb o średnicy 2 cali metodą Czochralskiego.

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, dla monokryształów domieszkowanych należało określić możliwe do osiągnięcia zakresy parametrów fizycznych w zależności od koncentracji domieszki. Zbadana została rzeczywista koncentracja domieszki w otrzymanych kryształach dzięki badaniom metodą GDMS (*Glow Discharge Mass Spectrometry*).

3.1. Zintegrowany proces syntezy i monokrystalizacji

Procesy otrzymywania GaSb prowadzone były w niskociśnieniowym urządzeniu GK-2 wykorzystywanym wcześniej do otrzymywania niedomieszko-

wanych monokryształów GaSb w kierunkach $\langle 111 \rangle$ oraz $\langle 100 \rangle$ [57]. Procesy prowadzone były w przepływie czystego wodoru, a zastosowanie kamery czułej na podczerwień umożliwiło obserwację wnętrza komory i precyzyjną kontrolę średnicy rosnącego monokryształu. Zastosowany układ termiczny dla tygli o średnicy 111 mm umożliwił przy załadunku $\sim 1,5$ kg GaSb otrzymanie kryształów 2-calowych o długości do 130 mm. Połączenie w jednym procesie syntezy metodą *in-situ* z monokryształizacją metodą Czochralskiego ograniczyło 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 niewielkiej ilości topnika (B_2O_3) zdecydowanie poprawiło czystość stopionego wsadu. Należy podkreślić, że taka niewielka ilość topnika służyła jedynie uzyskaniu niemal idealnie czystej powierzchni wolnej od nalotu tlenkowego, natomiast sam proces krystalizacji odbywał się jak w klasycznej metodzie Czochralskiego. Na podstawie analizy przeprowadzonych procesów krystalizacji ustalone zostały optymalne warunki do otrzymywania w sposób powtarzalny monokryształów GaSb o średnicy 2 cali. Dobrano następujące parametry zintegrowanego procesu syntezy *in-situ* i monokryształizacji metodą Czochralskiego:

- masa wsadu ($6N\text{ Sb} + 6N5\text{ Ga}$) $1510 \div 1570$ g ,
- atmosfera gazowa H_2 (w przepływie),
- średnica tygla kwarcowego $\phi 111$ mm ,
- masa topnika (B_2O_3) $5 \div 8$ g ,
- prędkość obrotowa zarodki 10 rpm ,
- prędkość obrotowa tygla 2 rpm (przeciwnie do obrotów zarodki)
- prędkość podnoszenia zarodki $8 \div 12$ mm/h.

Podstawę do rozważań na temat procesów domieszkowania stanowi opracowanie warunków otrzymywania materiału niedomieszkowanego, o dobrej czystości i powtarzalnych parametrach [57]. Począwszy od pierwszych procesów otrzymywania niedomieszkowanego GaSb stopniowo zwiększano załadunek wsadu z $\sim 1,2$ kg do ponad 1,5 kg. Optymalizacji podlegała również prędkość krystalizacji. Początkowo była ona stosunkowo duża i wynosiła nawet powyżej 20 mm/h. Stopniowo obniżano prędkość krystalizacji aż do 10 mm/h. W części walcowej wyciąganego kryształu stosowane były stałe obroty tygla (2 rpm) przeciwne do obrotów zarodki wynoszących ~ 10 rpm. Ze względu na stosunkowo duży obszar z widocznymi wydzieleniami antymonu na stożkach dolnych początkowo otrzymywanych monokryształów w kolejnych procesach stopniowo obniżano nadmiar Sb ($z \sim 2,7\%$ nawet do $\sim 0,5\%$).

Parametry elektryczne badane były metodą Hall'a (zarówno w temperaturze pokojowej jak i w temperaturze ciekłego azotu) na płytkach wyciętych z początku i końca otrzymanych monokryształów oraz na próbkach wyciętych z centralnej i z brzegowej części płytki. Parametry elektryczne monokryształów 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 (dokładne oczyszczenie i wygrzanie) i postępowania w całym procesie otrzymywania związku (ograniczenie do minimum liczby etapów technologicznych) i dalszej jego obróbki.

W celu zbadania czystości otrzymanych monokryształów oraz określenia koncentracji celowo wprowadzanych domieszek wybrana została, powszechnie wykorzystywana i uznawana, metoda GDMS. Do badania tą metodą przygotowane były próbki wycięte z początków i końców monokryształów domieszkowanych tellurem, krzemem i cynkiem. Dla porównania przygotowane zostały również próbki z niedomieszkowanych monokryształów. Przeprowadzono kilka alternatywnych prób określania wielkości zanieczyszczeń oraz koncentracji celowo wprowadzanych domieszek m.in. metodą SIMS. Jest to metoda od dawna stosowana w przypadku monokryształów A^3B^5 , jednak w tym przypadku otrzymać można jedynie jakościowy obraz zanieczyszczeń w postaci wykresów. Aby w pełni wykorzystać możliwości tej metody w przypadku GaSb należy przebadać kolejne próbki równolegle inną metodą dającą pewne wyniki (np. GDMS). Po porównaniu wyników dla różnych próbek zarówno niedomieszkowanych jak i domieszkowanych (przy różnych poziomach domieszkowania) będzie możliwe określenie koncentracji przynajmniej niektórych pierwiastków na podstawie badań metodą SIMS.

3.2. Monokryształy niedomieszkowane

Prawidłowy dobór materiałów wsadowych i parametrów technologicznych procesu najlepiej kontrolować porównując parametry niedomieszkowanych monokryształów GaSb otrzymanych w ramach wcześniejszych prac. W Tab. 2 przedstawione są parametry elektryczne kilku kryształów niedomieszkowanych (rezystywność, ruchliwość i koncentracja nośników), niektóre parametry technologiczne (naddatek antymonu, zawartość cząsteczek wody w B_2O_3 i masa topnika) oraz położenie płytki pomiarowej (odległość od końca zarodki) i temperatura pomiaru.

Analizując wartości parametrów kryształów zamieszczone w Tab. 2 można potwierdzić istotną

zależność ruchliwości nośników od czystości materiałów wsadowych i użytego topnika (zawartości wody w B_2O_3). Monokryształ Cz-12 wyciągnięty z użyciem nieco większej ilości wilgotnego topnika (1130 ppm) ma wyraźnie najniższą ruchliwość nośników ($750 - 1105 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) mierzona w 77 K. Stosując takie same materiały wsadowe i mniejszą ilość suchego topnika, po zoptymalizowaniu warunków technologicznych stwierdzono znaczny wzrost ruchliwości do $2330 - 2867 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Do procesu Cz-25 użyty został antymon z końców wlewków po czyszczeniu strefowym. 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 widać wpływ gorszej czystości Sb w parametrach elektrycznych mierzonych w temperaturze 77 K. Zwłaszcza w końcowej części kryształu koncentracja nośników silnie wzrosła (niemal o rząd wielkości) i towarzyszy jej silne (dwukrotne) obniżenie ruchliwości. Świadczy to o obecności zanieczyszczeń o współczynniku segregacji 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, zwłaszcza gdy mamy do czynienia z niskim poziomem domieszkowania.

Tabela 2. Parametry elektryczne kilku niedomieszkowanych monokryształów GaSb.

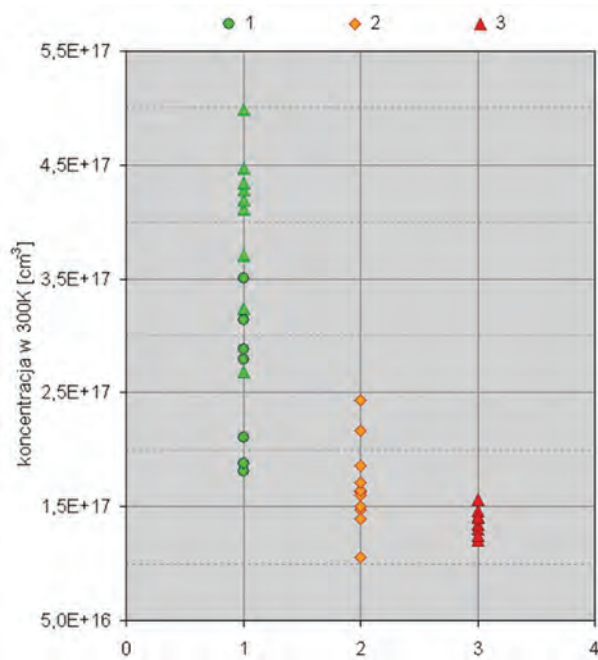
Table 2. Electrical parameters of undoped GaSb single crystals.

Nr	Topnik	Temp. [K]	Płytką [mm]	Koncentracja [cm^{-3}] (środek-brzeg)	Ruchliwość [cm^2/Vs]	Oporność [Ωcm]
Cz-12	22 g 1130ppm	300	22 95	$(1,60-1,39) \times 10^{17}$ $(1,63-1,06) \times 10^{17}$	513-536 64-535	$(7,63-8,25) \times 10^{-2}$ $(6,00-1,10) \times 10^{-1}$
		77	22 95	$(3,63-.....) \times 10^{16}$ $(.....-7,47) \times 10^{15}$	750 1105	$2,29 \times 10^{-1}$ $7,56 \times 10^{-1}$
Cz-15	8 g 330ppm	300	11 92	$(1,41-1,34) \times 10^{17}$ $(1,46-1,40) \times 10^{17}$	634-640 615-607	$(6,97-7,29) \times 10^{-2}$ $(6,94-7,34) \times 10^{-2}$
		77	11 92	$(2,72-.....) \times 10^{16}$ $(.....-1,68) \times 10^{16}$	2330 2867	$9,86 \times 10^{-2}$ $1,29 \times 10^{-1}$
Cz-25	6 g 230ppm	300	14 120	$(.....-1,50) \times 10^{17}$ $(1,90-1,85) \times 10^{17}$	597 571-586	$6,97 \times 10^{-2}$ $(5,75-5,75) \times 10^{-2}$
		77	14 120	$(.....-2,08) \times 10^{16}$ $(12,0-6,17) \times 10^{16}$	2556 1049-1653	$1,17 \times 10^{-1}$ $(4,97-6,16) \times 10^{-2}$

Parametry technologiczne procesu mają ogromny wpływ na własności fizyczne otrzymywanych monokryształów. Dla pełnego zobrazowania zamieszczono na Rys. 2 zestawienie wyników dla niedomieszkowanych kryształów GaSb otrzymanych wcześniej [57]. Przy rozdzielonych procesach syntezy metodą Bridgman'a i krystalizacji metodą Czochralskiego (seria nr 1) uzyskiwano w 300 K wysoką koncentrację dziur ($1,8 \div 5,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) i dopiero zintegrowanie obu tych procesów i zastosowanie bardzo czystego wodoru umożliwiło obniżenie tej koncentracji o połowę (seria nr 2). Dalsza optymalizacja parametrów technologicznych pozwoliła na zejście poniżej $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (seria nr 3) przy jednoczesnym ograniczeniu rozrzutu wielkości parametrów, zarówno wzdłuż osi kryształu jak i na płytce.

Drobnej poprawy będzie wymagała jeszcze koncentracja dziur mierzona na początku kryształu

(w 77 K powinna być $< 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). Może być to związane z podwyższoną koncentracją arsenu widoczną w analizach GDMS na próbkach wyciętych z początkowych części kryształów. Trzeba zauważyć, że dużą koncentrację arsenu stwierdzono również w używanym do procesów antymonie. W związku z wysoką prężnością par arsen jest systematycznie wypłukiwany ze stopionego wsadu w trakcie procesu krystalizacji i w końcowej części kryształów jego koncentracja jest nawet $2 \div 3$ rzędy wielkości niższa. W takim przypadku rozwiązaniem powyższego problemu będzie wygrzanie stopionego wsadu przez ~ 10 godzin przed rozpoczęciem procesu monokrysztalizacji.



Rys. 2. Koncentracja dziur (300 K) w niedomieszkowanych monokryształach GaSb dla różnych warunków technologicznych: 1) synteza HB i krystalizacja CZ, 2) zintegrowany proces syntezy *in-situ* i monokrystalizacji CZ, 3) po wstępnej optymalizacji parametrów.

Fig. 2. Holes concentration (300 K) in undoped GaSb single crystals for different technological conditions: 1) HB synthesis and CZ crystallization, 2) integrated process of *in-situ* synthesis and CZ crystallization, 3) after process parameters optimallization.

4. DOMIESZKOWANIE GaSb NA TYP *n* ORAZ NA TYP *p*

4.1. Domieszkowanie tellurem

W celu otrzymania monokryształów GaSb typu *n* przeprowadzono domieszkowanie tellurem w postaci Ga_2Te_3 (zawartość wagowa telluru w Ga_2Te_3 wynosi 73,3%). Prężność par takiej domieszki jest znacząca, trzeba więc uwzględnić jej straty w czasie procesu, znacznie większe niż przy metodzie Czochralskiego z hermetyzacją cieczą stopionego wsadu. Podawana w literaturze maksymalna rozpuszczalność Te w stopionym GaSb wynosi $1,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ i powyżej tej koncentracji tworzą się związki Te z Ga. Ponadto przy wyższej koncentracji domieszki znaczna jej część, choć wbudowuje się w kryształ, może pozostawać elektrycznie obojętna. Niewielki współczynnik segregacji telluru w GaSb oznacza, że należy się spodziewać dużego zróżnicowania wartości parametrów elektrycznych wzdłuż osi kryształów.

Otrzymano monokryształy GaSb o orientacji $\langle 100 \rangle$ domieszkowane Te przy różnej koncentracji domieszki (stosowano od 40 do 131 mg Te na kilogram wsadu) (Tab. 3). Stosowano podobne parametry technologiczne procesu wzrostu: naddatek Sb (1,1 ÷ 1,2) %, niewielką ilość (8 ÷ 9) g topnika o małej wilgotności ($\sim 230 \text{ ppm H}_2\text{O}$).

Tabela 3. Parametry elektryczne monokryształów GaSb domieszkowanych tellurem.

Table 3. Electrical parameters of GaSb single crystals doped with tellurium.

Nr	Te [mg/kg]	Te [cm^{-3}] wg GDMS	Temp. [K]	Płytki [mm]	Typ prz.	Koncentracja [cm^{-3}] (środek-brzeg)	Ruchliwość [cm^2/Vs]	Oporność [Ωcm]
Cz-16	40	$1,25 \times 10^{17}$ $9,18 \times 10^{17}$	300	15	<i>p</i>	$(2,22-2,08) \times 10^{16}$	413-385	$(6,79-7,79) \times 10^{-1}$
				60	<i>n</i>	$(3,48-3,03) \times 10^{16}$	2647-15	$(0,68-60,0) \times 10^{-1}$
				96	<i>n</i>	$(3,18-6,23) \times 10^{17}$	2800-2730	$(7,02-3,67) \times 10^{-3}$
Cz-17	62		77	15	<i>p</i>	$(3,14-.....) \times 10^{14}$	1639	$1,21 \times 10^1$
				60	<i>n</i>	$(5,41-.....) \times 10^{16}$	2065	$5,59 \times 10^{-2}$
				96	<i>n</i>	$(3,38-.....) \times 10^{17}$	3101	$5,95 \times 10^{-3}$
Cz-17	62		300	7	<i>n</i>	$(1,19-0,79) \times 10^{17}$	3236-3036	$(1,60-2,61) \times 10^{-2}$
				110	<i>n</i>	$(1,36-1,45) \times 10^{18}$	2337-2305	$(1,96-1,86) \times 10^{-3}$
Cz-17	62		77	7	<i>n</i>	$(2,04-1,32) \times 10^{17}$	9040-2363	$(3,38-20,0) \times 10^{-3}$
				110	<i>n</i>	$(1,43-1,67) \times 10^{18}$	4643-4933	$(9,39-7,56) \times 10^{-4}$
Cz-18	131	$6,71 \times 10^{17}$ $3,14 \times 10^{18}$	300	7	<i>n</i>	$(2,99-4,64) \times 10^{17}$	3337-3101	$(6,24-4,34) \times 10^{-3}$
				100	<i>n</i>	$(1,29-1,68) \times 10^{18}$	2537-2551	$(1,91-1,45) \times 10^{-3}$
Cz-18	131	$6,71 \times 10^{17}$ $3,14 \times 10^{18}$	77	7	<i>n</i>	$(5,13-7,59) \times 10^{17}$	5713-6176	$(2,13-1,33) \times 10^{-3}$
				100	<i>n</i>	$(1,43-1,73) \times 10^{18}$	6688-7059	$(6,53-5,10) \times 10^{-4}$

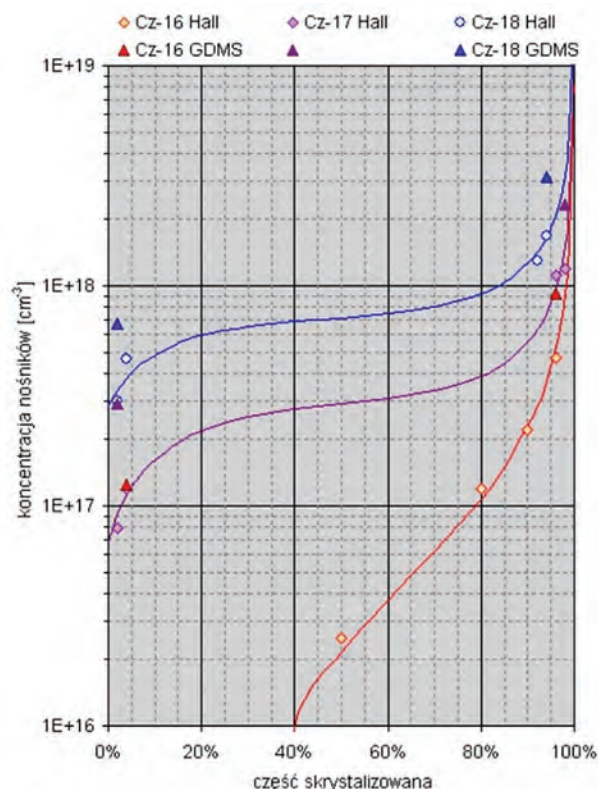
Przy zastosowaniu minimalnej ilości (40 mg/kg) telluru będącego domieszką donorową wyraźnie daje o sobie znać zjawisko kompensacji rodzimych akceptorowych defektów punktowych. Początkowa część monokryształu Cz-16 posiada jeszcze typ p przewodnictwa, choć zmierzona koncentracja dziur jest już o rząd wielkości niższa ($\sim 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) niż w kryształach niedomieszkowanych. Koniec tego monokryształu jest już typu n o koncentracji elektronów $\sim 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Zmiana na typ n przewodnictwa wystąpiła po skryształowaniu $\sim 50\%$ wsadu. Jest to zjawisko powszechnie spotykane dla monokryształów GaSb o niskiej koncentracji domieszki donorowej jaką jest tellur. Charakterystyczna jest również duża niejednorodność parametrów elektrycznych na powierzchni płytki (związanych ze znaczną różnicą koncentracji telluru w centrum i na obrzeżach płytki) [43]. 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. W końcowej części wszystkie kryształy miały nieco wyższą koncentrację nośników (a tym samym domieszki) na brzegu płytki niż w części centralnej. Odwrotny rozkład koncentracji telluru na płytce z początku kryształu udało się uzyskać dopiero poprzez korektę parametrów wyciągania (prędkości obrotowej zarodki i tygla) w początkowej części procesu o największej ilości domieszki w stopionym wsadzie, 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 $\sim 1,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Wydaje się, że niezmiernie trudno byłoby uzyskać wyższą koncentrację elektronów w przypadku domieszkowania tellurem. Wszystkie trzy monokryształy charakteryzują się wysoką ruchliwością, zarówno w temperaturze pokojowej jak i w 77 K.

W celu dokładniejszego poznania mechanizmów domieszkowania antymonku galu tellurem przeprowadzono badania rzeczywistego rozkładu koncentracji domieszki (Te) wzdłuż osi kryształów przy różnych poziomach domieszkowania dzięki analizom GDMS. Do badań wybrano próbki z początków i końców monokryształów o minimalnej i maksymalnej ilości dodanej domieszki.

Porównanie koncentracji elektronów zmierzonej dzięki pomiarom hallowskim i koncentracji telluru oszacowanej dzięki analizom GDMS pokazuje Rys. 3. Przedstawione zostały rozkłady koncentracji elektronów w 300 K w funkcji położenia płytki pomiarowej (skryształowanej części wsadu). Symbole puste odpowiadają koncentracji nośników określonej z pomiarów hallowskich, zaś pełne koncentracji telluru zmierzonej metodą GDMS.



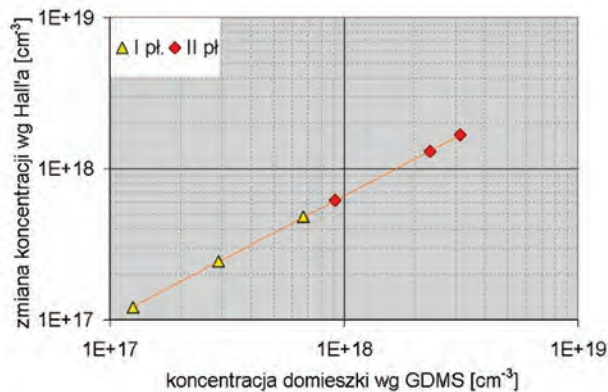
Rys. 3. Rozkłady koncentracji elektronów w 300 K wzdłuż osi monokryształów GaSb domieszkowanych różną ilością Te na 1 kg wsadu (40 mg/kg, 62 mg/kg, 131 mg/kg). Zaznaczono miejsca pomiaru i koncentrację Te określono metodą GDMS (symbole pełne).

Fig. 3. Carrier concentration in 300 K along GaSb single crystals doped with different doses of tellurium for 1 kg of charge (40 mg/kg, 62 mg/kg, 131 mg/kg). Marked points of measurement and adequate Te concentration estimated by GDMS (full symbols).

Porównując zmianę koncentracji nośników spowodowaną domieszkowaniem GaSb (różnicę koncentracji nośników mierzonej dla kryształu domieszkowanego tellurem i kryształu niedomieszkowanego) z oszacowaną w kryształach koncentracją domieszki otrzymujemy wyraźną zależność (Rys. 4).

Dla małej koncentracji telluru zmiana parametrów hallowskich jest niemal taka sama jak ilość wprowadzonej domieszki, lecz im więcej telluru jest

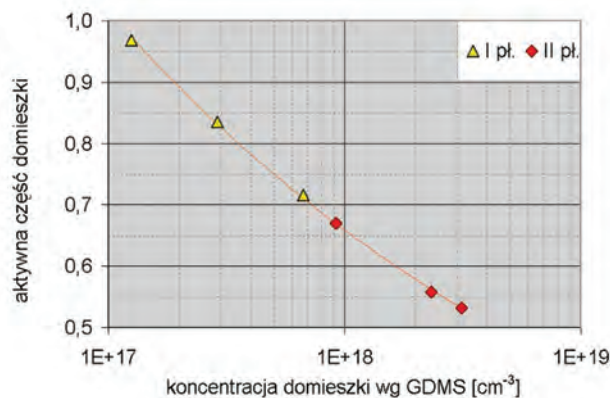
w kryształach tym mniejsza jest zmiana koncentracji nośników.



Rys. 4. Zmiana koncentracji nośników (z pomiarów hallowskich w 300 K) w funkcji koncentracji telluru określonej metodą GDMS.

Fig. 4. Change of carrier concentration (from Hall measurements in 300 K) versus tellurium concentration estimated by GDMS.

Zależność ta widoczna jest jeszcze wyraźniej na kolejnym wykresie (Rys. 5). Aktywną częścią domieszki tellurowej nazwana została względna zmiana parametrów hallowskich, czyli koncentracji nośników w stosunku do koncentracji domieszki zmierzonej metodą GDMS. Widoczny jest bardzo silny spadek określonej w powyższy sposób aktywności telluru, z blisko 100% przy zastosowaniu minimalnej ilości domieszki, aż do 50% ze wzrostem koncentracji Te do poziomu $\sim 4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.



Rys. 5. Aktywna elektrycznie część domieszki (z pomiarów hallowskich w 300 K) w funkcji koncentracji telluru określonej metodą GDMS.

Fig. 5. Electrically active part of dopant (from Hall measurements in 300 K) versus tellurium concentration estimated by GDMS.

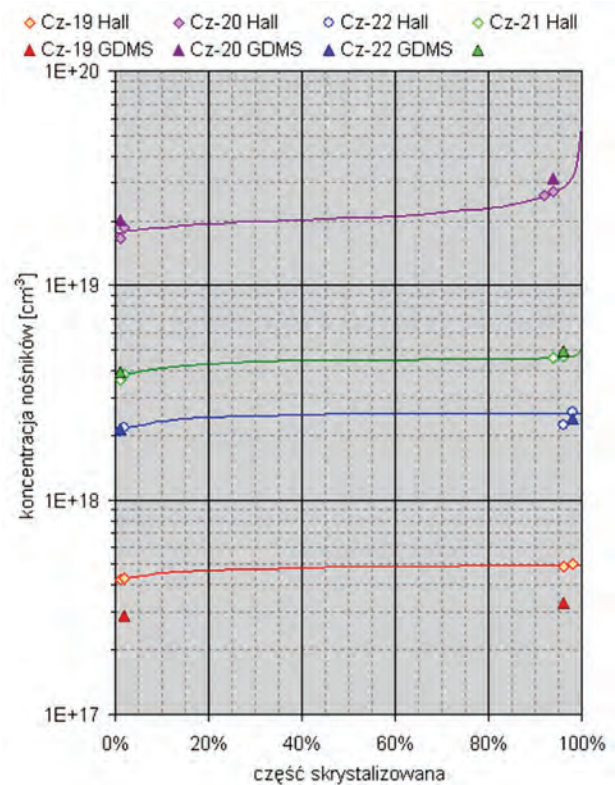
Potwierdza to doniesienia literaturowe o zachowaniu się Te przy silnym domieszkowaniu. Tellur choć wbudowuje się w kryształ może pozostawać

elektrycznie obojętny. Możliwe jest również tworzenie się wytrąceń w postaci Ga_2Te_3 .

Dla pełniejszego poznania zjawisk zachodzących w procesach domieszkowania GaSb konieczna jest kontynuacja rozpoczętych prac oraz wykonanie badań pozwalających na określenie jednorodności rozkładów koncentracji domieszek w otrzymywanych kryształach. Należy szczególnie dokładnie zbadać niejednorodność rozkładu parametrów (koncentracji nośników) przy niskim poziomie domieszkowania GaSb tellurem na typ *n*.

4.2. Domieszkowanie krzemem

W celu otrzymania monokryształów GaSb typu *p* jako domieszki użyto czystego krzemu w ilości od 63 do 241 mg na kilogram wsadu. Istotnym okazał się sposób przygotowania domieszki krzemowej, bowiem zmierzona w otrzymanym kryształach koncen-



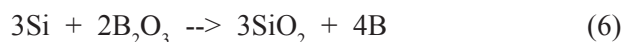
Rys. 6. Rozkłady koncentracji dziur w 300 K wzdłuż osi monokryształów GaSb:Si dla różnej masy domieszki w stosunku do masy wsadu (64 mg/kg przed korektą sposobu domieszkowania, 46 mg/kg, 67 mg/kg po korekcie, 240 mg/kg). Zaznaczone miejsca pomiaru i odpowiadająca im koncentracja Si zostały określone metodą GDMS (symbole pełne).

Fig. 6. Carrier concentration along GaSb:Si single crystals doped with different doses (64 mg/kg before the correction of doping method, 46 mg/kg, 67 mg/kg after the correction of doping, 240 mg/kg). Marked points of measurement *t* and Si concentration estimated by GDMS (full symbols).

tracja nośników ($5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) znacznie odbiegała od przewidywanej, co świadczyło o wyjątkowo niskiej efektywności, tzn. dużych stratach domieszki. Po korekcie procedury przygotowania domieszki, przy dokładnie takiej samej jej ilości, uzyskano koncentrację nośników o niemal rząd wielkości wyższą w kryształach Cz-21 (Rys. 6). Najwyższą koncentrację nośników zmierzono w kryształach Cz-20 i w temperaturze pokojowej wynosi ona $\sim 2,7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ przy ruchliwości powyżej $200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (Tab. 4). Stosowano nadek Sb ($0,8 \div 1,0$ %), minimalną ilość ($5 \div 6$) g topnika o możliwie jak najmniejszej wilgotności ($\sim 230 \text{ ppm H}_2\text{O}$).

W czasie wyciągania monokryształów GaSb:Si utrudnieniem było pojawianie się na powierzchni stopionego wsadu narastającej z upływem czasu warstwy (nalotu) pomimo idealnie czystej powierzchni

na początku procesu. Jest ona związana z wytrąceniami krzemu (lub jego związków) i pojawia się nawet przy ilości Si w stopionym wsadzie rzędu $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (występowała we wszystkich procesach) jako wynik reakcji krzemu ze stosowanym (choć w minimalnej ilości) topnikiem:



Potwierdza to również podwyższona koncentracja boru (nawet do 400 ppb) we wszystkich próbkach monokryształów GaSb domieszkowanych Si (w pozostałych jest poniżej 10 ppb). W końcowej fazie procesu wyciągania nalot pokrywał całkowicie powierzchnię stopionego GaSb. W razie konieczności, dla wyeliminowania zanieczyszczenia borem, trzeba będzie zrezygnować ze stosowania topnika.

Tabela 4. Parametry elektryczne monokryształów GaSb domieszkowanych krzemem.

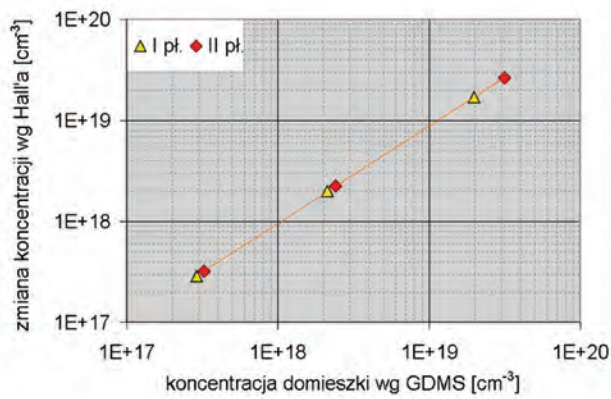
Table 4. Electrical parameters of GaSb single crystals doped with silicon.

Nr	Si [mg/kg]	Si [cm^{-3}] wg GDMS	Temp. [K]	Płytki [mm]	Typ prz.	Koncentracja [cm^{-3}] (środek-brzeg)	Ruchliwość [cm^2/Vs]	Oporność [Ωcm]
Cz-19	64	$2,86 \times 10^{17}$ $3,32 \times 10^{17}$	300	6 99	p p	$(4,34-4,26) \times 10^{17}$ $(5,01-4,91) \times 10^{17}$	535-522 517-539	$(2,69-2,80) \times 10^{-2}$ $(2,41-2,36) \times 10^{-2}$
			77	6 99	p p	$(2,62-2,70) \times 10^{17}$ $(3,48-3,74) \times 10^{17}$	777-749 713-698	$(3,04-3,09) \times 10^{-2}$ $(2,52-2,39) \times 10^{-2}$
Cz-20	240	$2,01 \times 10^{19}$ $3,14 \times 10^{19}$	300	5 91	p p	$(1,86-1,67) \times 10^{19}$ $(2,74-2,62) \times 10^{19}$	228-237 206-214	$(1,48-1,57) \times 10^{-3}$ $(1,10-1,11) \times 10^{-3}$
			77	91	p	$(2,21-2,03) \times 10^{19}$	323-378	$(1,48-0,81) \times 10^{-3}$
Cz-21	67		300	9 114	p p	$(3,85-3,64) \times 10^{18}$ $(4,60-4,69) \times 10^{18}$	328-320 303-313	$(4,94-5,34) \times 10^{-3}$ $(4,48-4,26) \times 10^{-3}$
Cz-22	46	$2,14 \times 10^{18}$ $2,40 \times 10^{18}$	300	6 101	p p	$(2,09-2,16) \times 10^{18}$ $(2,22-2,58) \times 10^{18}$	367-350 340-310	$(8,12-8,25) \times 10^{-3}$ $(8,29-7,89) \times 10^{-3}$
			77	6 101	p p	$(2,04-2,31) \times 10^{18}$ $(2,44-2,56) \times 10^{18}$	422-365 386-355	$(7,24-7,39) \times 10^{-3}$ $(6,62-6,86) \times 10^{-3}$

Na Rys. 6 przedstawione zostały rozkłady koncentracji dziur wzdłuż osi kryształów na podstawie pomiarów hallowskich oraz odpowiadające tym punktom pomiarowym koncentracje krzemu określone metodą GDMS. Niemal identyczne wartości koncentracji na początkach i końcach kryształów wskazują na wartość współczynnika segregacji niewiele mniejszą, prawie równą jedności ($\sim 0,82$). Koncentracja nośników mierzona na początku i końcu kryształu różni się mniej niż 30%. Niewielkie są też różnice parametrów elektrycznych mierzone na próbkach z centralnej i brzegowej części płytki ($\sim 5\%$) (Tab. 4).

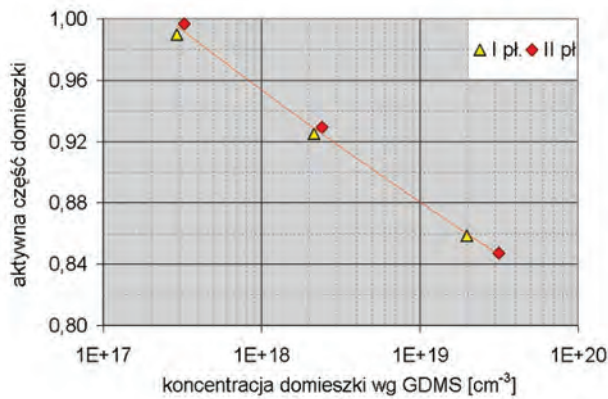
Na Rys. 7 przedstawiono zmianę koncentracji dziur (różnicę koncentracji mierzonej w kryształach domieszkowanych krzemem i w kryształach niedomieszkowanych) w funkcji koncentracji krzemu określonej metodą GDMS. Widać, że wartości te są niemal identyczne, co świadczy o prawie 100% aktywności elektrycznej wbudowanego w sieć krzemu.

Wyraźniej widoczne jest to na Rys. 8, gdzie aktywna część domieszki to względna zmiana koncentracji dziur w stosunku do określonej metodą GDMS koncentracji krzemu. Dla niskiej koncentracji Si wynosi ona prawie 1, a dla większych koncentracji jest niewiele mniejsza i wynosi $\sim 0,85$ (dla $\sim 3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$).



Rys. 7. Zmiana koncentracji nośników (z pomiarów hallowskich w 300 K) w funkcji koncentracji krzemu określonej metodą GDMS.

Fig. 7. Change of carrier concentration (from Hall measurements in 300 K) versus silicon concentration estimated by GDMS.



Rys. 8. Aktywna elektrycznie część domieszki (z pomiarów hallowskich w 300 K) w funkcji koncentracji krzemu określonej metodą GDMS.

Fig. 8. Electrically active part of dopant (from Hall measurements in 300 K) versus silicon concentration estimated by GDMS.

4.3. Domieszkowanie cynkiem

Inną domieszką zastosowaną w celu otrzymania monokryształów GaSb typu *p* był cynk. Stosowany był w postaci metalicznej i dodawany bezpośrednio do wsadu przygotowanego do zintegrowanego procesu syntezy *in-situ* i monokryształizacji (w ilości od 52 do 205 mg/kg).

Dla najmniejszej ilości domieszki (monokryształ Cz-24) uzyskano koncentrację dziur od $2,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ na początku kryształu do $2,0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ na jego końcu. Podobnie koncentracja cynku mierzona w tym kryształcie była większa na początku niż na jego końcu, co świadczy o wartości współczynnika segregacji zdecydowanie powyżej jedności. Było

to pewnym zaskoczeniem, jako że jedyna wartość tego parametru podawana w literaturze to 0,3. Przy większej ilości domieszki otrzymano monokryształ Cz-23 o niemal identycznych parametrach na obu końcach. Koncentracja dziur minimalnie rosła, natomiast koncentracja cynku minimalnie malała w porównaniu z początkiem kryształu. W tym przypadku współczynnik segregacji miał wartość ~ 1 .

Tendencja malejąca dla współczynnika segregacji znalazła potwierdzenie również w kolejnym procesie (Cz-26), w którym ilość dodanego cynku była największa. W tym przypadku jego wartość oszacowano na $\sim 0,3$, czyli taką jak podano w literaturze. W tym kryształcie bardzo wyraźny był wzrost koncentracji dziur w końcowej części kryształu ($1,4 - 0,7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ w porównaniu z mierzoną na jego początku ($7,4 - 5,8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Jednocześnie widać było dużo większe różnice wartości parametrów na próbkach ze środków i brzegów płytek.

Wyniki pomiarów parametrów elektrycznych otrzymanych kryształów przedstawione są w Tab. 5, natomiast rozkłady koncentracji dziur oraz zmierzone metodą GDMS koncentracje cynku zobrazowane zostały na Rys. 9. Oszacowany w tej pracy współczynnik segregacji cynku bardzo silnie zależy od koncentracji Zn w stopionym GaSb (maleje on od wartości $\sim 1,5$ do $\sim 0,3$ wraz ze wzrostem ilości dodanej do wsadu domieszki).

Cechą wyraźnie różniącą procesy domieszkowania cynkiem od domieszkowania krzemem jest nie tylko silna zależność współczynnika segregacji od koncentracji domieszki. Drugą taką cechą jest wyraźna różnica pomiędzy koncentracją dziur (pomiar hallowskie), a odpowiadającą danym próbkom koncentracją domieszki z analiz GDMS (Rys. 10).

Jeśli rozpatrzmy (podobnie jak w przypadku domieszkowania GaSb tellurem czy krzemem) zmianę koncentracji nośników (w tym przypadku dziur) spowodowaną domieszkowaniem monokryształów GaSb cynkiem stwierdzimy, że zmiana parametrów elektrycznych jest nawet dwukrotnie większa od koncentracji domieszki cynkowej w kryształcie GaSb (Rys. 10). Wbudowaniu się każdego z atomów cynku w sieć krystaliczną musi więc towarzyszyć generacja dodatkowych defektów czynnych elektrycznie.

Wyraźnie też widoczna jest różnica między próbkami pochodzącymi z początków i końców kryształów. Mechanizm aktywowania dodatkowych defektów jest tym silniejszy im większa ilość cynku, a także im bliżej końca rosnącego kryształu (Rys. 11).

Tabela 5. Parametry elektryczne monokryształów GaSb domieszkowanych cynkiem.**Table 5.** Electrical parameters of GaSb single crystals doped with zinc.

Nr	Zn [mg/kg]	Zn [cm^{-3}] wg GDMS	Temp. [K]	Płytki [mm]	Typ prz.	Koncentracja [cm^{-3}] (środek-brzeg)	Ruchliwość [cm^2/Vs]	Oporność [Ωcm]
Cz23	124,5	$3,11 \times 10^{18}$ $2,90 \times 10^{18}$	300	9 116	p p	$(5,43-5,43) \times 10^{18}$ $(5,87-5,65) \times 10^{18}$	271-284 272-260	$(4,25-4,04) \times 10^{-3}$ $(3,91-4,25) \times 10^{-3}$
			77	9 116	p p	$(5,25-4,96) \times 10^{18}$ $(4,18-5,20) \times 10^{18}$	337-322 380-348	$(3,53-3,91) \times 10^{-3}$ $(3,93-3,45) \times 10^{-3}$
Cz-24	52,5	$1,52 \times 10^{18}$ $1,13 \times 10^{18}$	300	7 120	p p	$(2,70-2,39) \times 10^{18}$ $(2,05-1-98) \times 10^{18}$	323-347 350-359	$(7,16-7,55) \times 10^{-3}$ $(8,71-8,77) \times 10^{-3}$
			77	7 120	p p	$(3,07-2,77) \times 10^{18}$ $(2,23-2,23) \times 10^{18}$	321-358 410-336	$(6,32-6,30) \times 10^{-3}$ $(6,82-8,34) \times 10^{-3}$
Cz-26	205		300	13 124	p p	$(7,38-5,84) \times 10^{18}$ $(14,4-7,04) \times 10^{18}$	263-343 150-304	$(3,15-3,12) \times 10^{-3}$ $(2,88-2,92) \times 10^{-3}$
			77	13 124	p p	$(7,52-8,29) \times 10^{18}$ $(6,98-8,53) \times 10^{18}$	324-296 410-308	$(2,56-2,55) \times 10^{-3}$ $(2,18-2,38) \times 10^{-3}$

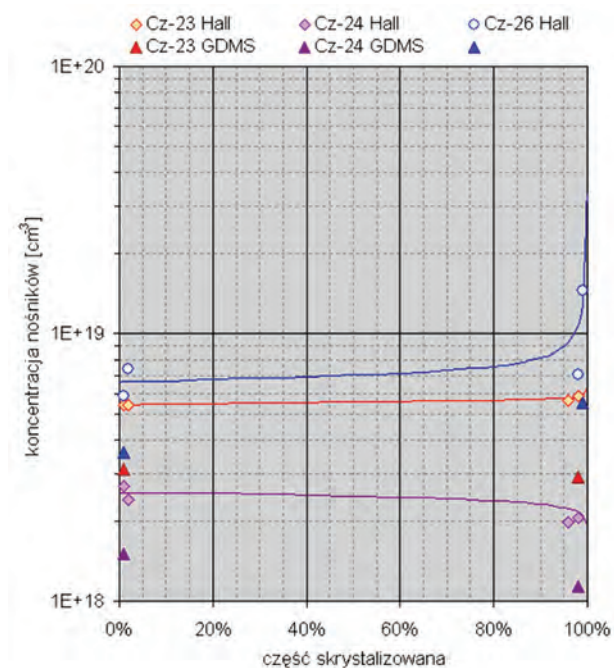
**Rys. 9.** Rozkłady koncentracji dziur w 300 K wzdłuż osi monokryształów GaSb:Zn dla różnej masy domieszki w stosunku do masy wsadu (125 mg/kg, 52,5 mg/kg, 205 mg/kg). Zaznaczone miejsca pomiaru i odpowiadająca im koncentracja Zn są określone metodą GDMS (symbole pełne).

Fig. 9. Carrier concentration along GaSb:Zn single crystals doped with different doses (125 mg/kg, 52,5 mg/kg, 205 mg/kg). Marked points of measurement t and Zn concentration estimated by GDMS (full symbols).

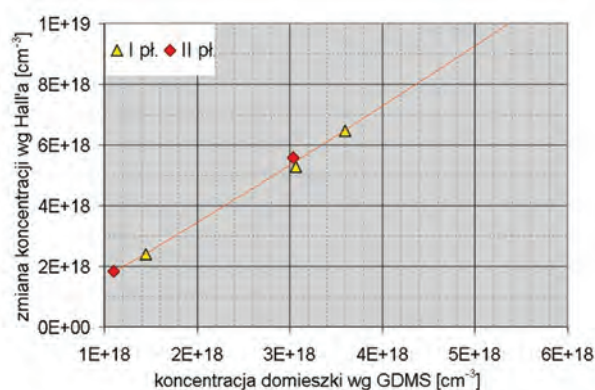
**Rys. 10.** Zmiana koncentracji nośników (z pomiarów hallowskich w 300 K) w funkcji koncentracji cynku określonej metodą GDMS.

Fig. 10. Change of carrier concentration (from Hall measurements in 300 K) versus zinc concentration estimated by GDMS.

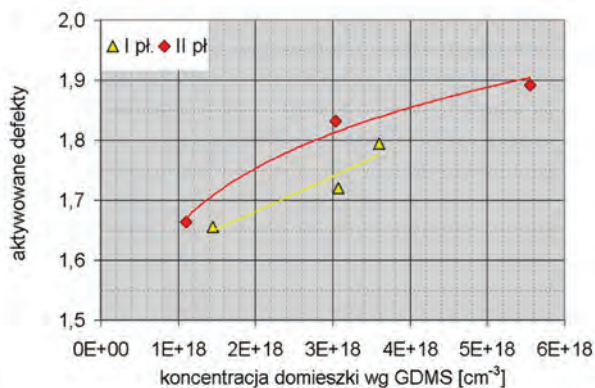
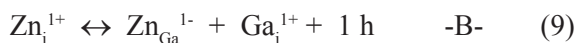
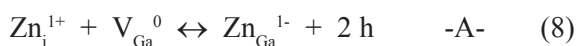
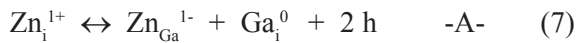
**Rys. 11.** Liczba centrów akceptorowych generowanych przez 1 atom Zn (z pomiarów hallowskich w 300 K) w funkcji koncentracji cynku określonej metodą GDMS.

Fig. 11. Quantity of positively charged defects generated by each Zn atom (from Hall measurements in 300 K) versus zinc concentration estimated by GDMS.

Uwzględniając wyniki publikowanych badań [52] nad możliwymi mechanizmami dyfuzji cynku (podstawieniowy „kick-out” - równanie 1 i dysocjacyjny - równanie 2, opisane w rozdziale 2.2) można zaproponować kilka mechanizmów towarzyszących wbudowywaniu się atomów cynku podczas procesu krystalizacji. Pamiętając jednocześnie o możliwych rodzimych defektach punktowych (V_{Ga}^0 , Ga_i^0 , Ga_i^{1+}) uczestniczących w tych procesach otrzymujemy 3 równania:



Zauważmy, że w dwóch pierwszych równaniach (oznaczonych literą A) wbudowaniu się każdego atomu cynku towarzyszy powstanie dwóch dziur, natomiast w równaniu oznaczonym literą B – jedna dziura.

Można oszacować liczbę aktywnych elektrycznie defektów podczas wbudowywania się atomu Zn w podsięć galową jako $1 < x < 2$. Jest to zgodne z otrzymanymi w ramach obecnej pracy rezultatami przedstawionymi na Rys. 11, gdzie liczba aktywnych defektów akceptorowych (w przeliczeniu

na każdy atom Zn) mieści się w przedziale od 1,6 do 2.

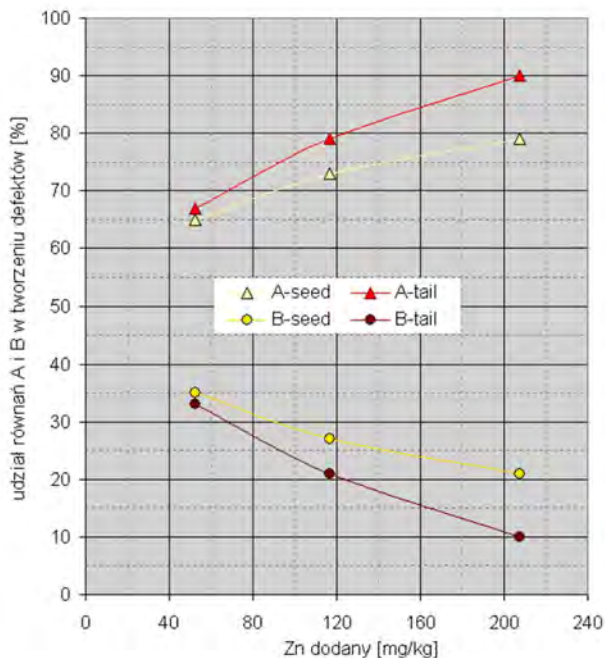
Mechanizm A opisywany równaniami 7 i 8 - z udziałem 2 dziur, jest dominującym nad mechanizmem B (równanie 9) - z udziałem 1 dziury, (Rys. 12). Co więcej, udział mechanizmów A i B we wbudowywaniu się Zn zależy od koncentracji domieszki (im wyższa ilość dodanego Zn tym większy udział równań A). Widoczny jest też większy udział równań A pod koniec procesu krystalizacji w porównaniu z jego początkiem, zwłaszcza dla kryształów o dużej zawartości cynku. Taki efekt można wytłumaczyć bardzo silną zależnością współczynnika segregacji od ilości dodanego do wsadu Zn. Przy wysokiej koncentracji Zn jego wartość spada do 0,3 (duża jest więc różnica koncentracji domieszki między początkiem i końcem kryształu). Ponadto może to być spowodowane zmianą takich parametrów technologicznych jak stechiometria w stopionym w GaSb (widoczny nadmiar Sb w postaci wytrąceń w końcowej partii kryształu), wyższe gradienty temperatury w pobliżu frontu krystalizacji (inne warunki odprowadzania ciepła) oraz inne mieszanie w cieczy (minimalna ilość cieczy w tyglu pod koniec procesu).

Istnieje potrzeba przeprowadzenia dalszych badań: prób domieszkowania na niższą i wyższą koncentrację (poniżej $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ i powyżej $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) oraz pomiarów rozkładu koncentracji cynku w otrzymanych kryształach w celu potwierdzenia interpretacji otrzymanych wyników.

6. PODSUMOWANIE

Opracowano warunki technologiczne pozwalające na otrzymywanie w sposób powtarzalny monokryształów GaSb o średnicy $2''$. Monokryształy niedomieszkowane posiadają niską koncentrację rodzimych defektów punktowych, wysoką ruchliwość i jednocześnie dużą jednorodność rozkładu parametrów elektrycznych zarówno wzdłuż osi kryształów jak też na przekroju poprzecznym.

Osiągnięty został podstawowy cel pracy, jakim było zbadanie zjawisk towarzyszących domieszkowaniu monokryształów GaSb na typ n i typ p . Otrzymano monokryształy GaSb typu n domieszkowane tellurem o koncentracji elektronów od $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ do $1,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ i ruchliwości $2500 - 3500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (w 300 K). Otrzymano też monokryształy GaSb typu p domieszkowane krzemem o koncentracji dziur od $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ do $2,5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ i ruchliwości $200 - 550 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ oraz domieszkowane cynkiem



Rys. 12. Udział różnych mechanizmów (równania typu A i typu B) w generowaniu elektrycznie aktywnych defektów w GaSb:Zn w funkcji dodanej do wsadu domieszki.

Fig. 12. Participation of different mechanisms (type A and type B equation) in generation of electrically active defects in GaSb:Zn versus quantity of dopant added to the charge.

o koncentracji dziur od $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ do $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ i ruchliwości $250 - 350 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (w 300 K).

Dodatkowo dzięki porównaniu parametrów elektrycznych z wynikami analiz GDMS określono aktywną elektrycznie część domieszki (Te, Si, Zn) wbudowującej się w kryształ przy różnym poziomie domieszkowania. Oszacowane współczynniki segregacji dla telluru i krzemu w GaSb zgadzają się dość dobrze z wartościami podanymi w literaturze.

W przypadku domieszkowania antymonku galu cynkiem zaobserwowano bardzo silną zależność współczynnika segregacji od koncentracji domieszki (ze wzrostem ilości cynku maleje od $\sim 1,5$ do $\sim 0,3$). Zaproponowane zostały mechanizmy generowania defektów akceptorowych towarzyszące domieszkowaniu cynkiem i omówiono ich udział w zależności od koncentracji domieszki (Zn).

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] 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
- [6] Hakala M., Puska M.J., Nieminen R.M.: Native defects and self-diffusion in GaSb, *J. Appl. Phys.*, 91, (2002), 4988-4994
- [7] 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
- [8] 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
- [9] 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
- [10] 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
- [11] Moravec F.: Growth and characterization of GaSb single crystals, *J. Cryst. Growth*, 128, (1993), 457-461
- [12] Mo P.G., Tan H.Z., Du L.X., Fan X.Q.: A novel technique for Czochralski growth of GaSb single crystals, *J. Cryst. Growth*, 126, (1993), 613-616
- [13] Watanabe A., Tanaka A., Sukegawa T.: GaSb solution growth by the solute feeding Czochralski method, *J. Cryst. Growth*, 128, (1993), 462-465
- [14] 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
- [15] Katsui A., Uemura C.: LEC growth of GaSb single crystals using boric oxide, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 19, (1980), L318-L320
- [16] Katsui A., Uemura C.: GaSb single crystal growth in $\langle 111 \rangle$ direction, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 21, (1982), 1106
- [17] Kondo S., Miyazawa S.: Low dislocation density GaSb single crystals grown by LEC technique, *J. Cryst. Growth*, 56, (1982), 39-44
- [18] Miyazawa S., Kondo S., Naganuma M.: A novel encapsulant material for LEC growth of GaSb, *J. Cryst. Growth*, 49, (1980), 670-674
- [19] 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
- [20] Moravec F., Tómm Y.: LEC growth of GaSb single crystals using boric oxide, *Cryst. Res. Technol.*, 22, (1987), K30-K33
- [21] Stepanek B., Sestakova V., Sestak J.: Analiza porównawcza monokryształów GaSb otrzymanych różnymi metodami, *Nieograniczeskie Mat.*, 29, (1993), 1210-1215
- [22] Moravec F., Sestakova V., Stepanek B., Charvat V.: Crystal growth and dislocation structure of gallium antimonide, *Cryst. Res. Technol.*, 24, (1989), 275-281
- [23] 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 hydrogenated amorphous silicon treatment, *J. Appl. Phys.*, 79, (1996), 3246-3252
- [24] 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
- [25] 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

- [26] Dutta P.S., Ostrogorsky A.: Nearly diffusion controlled segregation of tellurium in GaSb, *J. Cryst. Growth*, 191, (1998), 904-908
- [27] 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
- [28] Stepanek B., Sestakova V., Hubik P., Smid V., Charvat V.: Sulphur-doped GaSb single crystals, *J. Cryst. Growth*, 126, (1993), 617-620
- [29] 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
- [30] Stepanek B., Sestakova V., Kristofik J.: Doping of GaSb single crystals with volatile elements, *Cryst. Res. Technol.*, 29, (1994), 19-23
- [31] Sestakova V., Stepanek B.: Copper doping of GaSb single crystals, *Mat. Sci. Eng.*, B28, (1994), 138-141
- [32] Stepanek B., Hubik P., Mares J.J., Kristofik J., Sestakova V., Pekarek L., Sestak J.: Manganese-doped GaSb single crystals grown by the Czochralski method, *Semicond. Sci. Technol.*, 9, (1994), 1138-1142
- [33] 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
- [34] Stepanek B., Sestakova V., Sestak, Lietner J.: Thermodynamic theory for GaSb single crystals doped with sulphur, *Semicond. Sci. Technol.*, 9, (1994), 341-344
- [35] 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
- [36] Vul' A.Ya. Handbook Series on Semiconductor Parameters, vol.1, M.Levinshtein, S.Rumyantsev, M.Shur, ed., World Scientific, London 1996, 125-146
- [37] Hidalgo P., Mendez B., Piqueras J., Plaza J., Dieguez E.: Effect of erbium doping on the defect structure of GaSb crystals, *Semicond. Sci. Technol.*, 13, (1998), 1431-1433
- [38] Sestakova V., Stepanek B., Sestak J.: Te-doped GaSb crystals grown in ionized hydrogen atmosphere, *J. Cryst. Growth*, 181, (1997), 290-292
- [39] Stepanek B., Sestakova V.: Indium and nitrogen doping of GaSb single crystals, *J. Cryst. Growth*, 123, (1992), 306-308
- [40] 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
- [41] Dutta P.S., Prasad V., Bhat H.L.: Carrier compensation and scattering mechanisms in p-GaSb, *J. Appl. Phys.*, 80, (1996), 2847-2853
- [42] Sestakova V., Stepanek B., Sestak J.: Te-doped GaSb crystals grown in ionized hydrogen atmosphere, *J. Cryst. Growth*, 181, (1997), 290-292
- [43] 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
- [44] Milnes A.G., Polyakov A.Y.: Review – Gallium antimonide device related properties, *Solid-State Electr.*, 36, (1993), 803-818
- [45] Sestakova V., Stepanek B.: Doping of GaSb single crystals with various elements, *J. Cryst. Growth*, 146, (1995), 87-91
- [46] 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
- [47] Velazquez-Hernandez R., Garcia-Rivera J., Rodriguez-Garcia M.E., Jimenez-Sandoval S., Mendoza-Alvarez J.G., Garcia J.A.: Photothermal, photocalorimetric and Raman characterization of Te-doped GaSb, *J. Appl. Phys.*, 101, (2007), 023105
- [48] Serebryakov Y.A., Prokhorov I.A., Vlasov V.N., Korobeynikova E.N., Zakharov B.G., Shul'pina I.L., Marchenko M.P., Fryazinov I.V.: Concentration and structure inhomogeneities in GaSb(Si) single crystals grown at different heat and mass transfer conditions, *J. Cryst. Growth*, 304, (2007), 11-21
- [49] Sundaram V.S., Gruenbaum P.E.: Zinc diffusion in GaSb, *J. Appl. Phys.*, 78, (1993), 3787-3789
- [50] Bracht H., Nicols S.P., Haller E.E., Silveira J.P., Briones F.: Self-diffusion in $^{69}\text{Ga}^{121}\text{Sb}/^{71}\text{Ga}^{123}\text{Sb}$ isotope heterostructures, *J. Appl. Phys.*, 89, (2001), 5393-5399
- [51] Hidalgo P., Mendez B., Piqueras J., Dutta P.S.: Study of Zn diffusion in n-type GaSb cathodoluminescence and scanning tunneling spectroscopy, *Mat. Sci. Eng.* B80, (2001), 125-129
- [52] Sunder K., Bracht H., Nicols S.P., Haller E.E.: Zinc and gallium diffusion in gallium antimonide, *Phys. Rev.B* 75, (2007), 245210
- [53] Ling C.C., Fung S., Beling C.D., Huimin W.: Defect study of Zn-doped p-type gallium antimonide using positron lifetime spectroscopy, *Phys. Rev.B*, 64, (2001), 075201
- [54] Chroneos A., Bracht H.: Concentration of intrinsic defects and self-diffusion in GaSb, *J. Appl. Phys.*, 104, (2008), 093714
- [55] Pfann W.G.: *J. Metals*, 194, (1952), 747
- [56] Tiller W.A., Jackson K.A., Rutter J.W., Chalmers B., *Acta Met.*, 1, (1953), 428
- [57] 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, *Mat. Elektron.*, 37/2, (2009), 3-15

DOPING GALLIUM ANTIMONIDE SINGLE CRYSTALS FOR *n*-TYPE AND *p*-TYPE CONDUCTIVITY

SUMMARY

Gallium antimonide (GaSb) single crystals with *n*-type or *p*-type conductivity were grown by modified Czochralski method integrated with *in-situ* synthesis.

The influence of technological parameters on doping process and its effectivity was investigated. Tellurium doped *n*-type GaSb single crystals were obtained with carrier concentration from 1×10^{17} to $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. GaSb *p*-type single crystals were obtained with carrier concentration from 4×10^{17} to $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (Si-doped) and from 2×10^{18} to $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (Zn-doped). Dopant concentration was estimated by GDMS analysis.

Keywords: GaSb, Cz method, doping, Te, Si, Zn, dopant concentration, GDMS

SPALENIOWA SYNTEZA GRANATU ITROWO-GLINOWEGO DOMIESZKOWANEGO JONAMI NEODYMU

Sławomir Dyjak¹, Stanisław Cudziło¹, Agnieszka Szysiak²

¹Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii

00-908 Warszawa, ul. S. Kaliskiego 2, e-mail: slawomirdyjak@wp.pl

²Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, 01-919 Warszawa, ul. Wólczyńska 133

e-mail: agnieszka.szysiak@itme.edu.pl

Otrzymano nanoproszki granatu itrowo-glinowego domieszkowanego jonami neodymu (Nd:YAG) w wyniku redukcji azotanów glinu, itru i neodymu za pomocą glukozy, dekstryny lub skrobi, przebiegającej podczas ogrzewania wodnych roztworów tych substancji. Zbadano wpływ rodzaju i ilości reduktora oraz temperatury, w której prowadzono reakcję na skład chemiczny i fazowy oraz mikrostrukturę produktów. Zmierzone temperaturę w próbkach ogrzewanych w różnych warunkach, a uzyskane wyniki wykorzystano do ustalenia rodzaju, kolejności i intensywności procesów przebiegających w mieszaninie reagentów. W wyjściowym roztworze kationy metali są związane (koordynowane) przez grupy hydroksylowe węglowodanów, gwarantując równomierność ich przestrzennego rozkładu oraz ograniczenie zasięgu dyfuzji prekursorów tlenków. Amorficzne mieszane tlenki itrowo-glinowe zanieczyszczone karboksylanami i węglanami są produktem termicznie inicjowanych reakcji utlenienia węglowodanów anionami azotanowymi. Czysty fazowo granat itrowo-glinowy krystalizuje podczas 2-godzinnej kalcynacji surowych produktów reakcji w temperaturze 900°C. Niezależnie od rodzaju reduktora uzyskano proszki YAG o średnim wymiarze krystalitów ~ 20 nm. Zwiększeniu jednorodności kształtów i rozmiarów cząstek oraz zmniejszeniu stopnia ich aglomeracji sprzyja użycie w syntezie nadmiaru reduktora. Korzystne jest zastosowanie w tej roli wielkocząsteczkowych węglowodanów o skomplikowanej strukturze przestrzennej, np. skrobi.

Słowa kluczowe: Nd:YAG, nanoproszek, synteza spaleniowa

1. WPROWADZENIE

Pierwsze próby uzyskania akcji laserowej w materiałach wytworzonych na drodze spiekania proszków granatu itrowo-glinowego ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) domieszkowanego jonami neodymu (Nd:YAG) podjęto pod koniec XX wieku [1 – 2]. W 1995 r., Akio Ikesue i in., wychodząc z proszków tlenków glinu, itru i neodymu (Al_2O_3 , Y_2O_3 i Nd_2O_3) o wielkości cząstek ~ 50 μm i czystości powyżej 99,99 %, otrzymali wysoko przezroczystą ceramikę Nd:YAG, której charakterystyki optyczne były zbliżone do monokryształu [3 - 5]. Autorzy ci ustalili, że niezbędnym warunkiem uzyskania ceramiki optycznej o wysokiej jakości jest użycie czystych fazowo, niezaglomerowanych proszków zawierających sferoidalne cząstki o rozmiarach submikronowych.

Konwencjonalną metodą produkcji polikrystalicznych ceramik YAG jest reakcja w fazie stałej pomiędzy tlenkami bądź węglanami odpowiednich metali [6]. Substraty muszą być najpierw dokładnie rozdrobnione i wymieszane, a następnie poddane długotrwałemu spiekaniu w bardzo wysokich temperaturach (powyżej 1900 K). Podczas mechanicznej homogenizacji prekursorów wprowadzane są zanie-