DOBÓR WARUNKÓW WZROSTU MONOKRYSZTAŁÓW ANTYMONKU GALU O ŚREDNICY 3" ZMODYFIKOWANĄ METODĄ CZOCHRALSKIEGO

Aleksandra Mirowska, Wacław Orłowski

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

Streszczenie: Zbadano możliwość zwiększenia (do 3 cali) średnicy monokryształów antymonku galu (GaSb) w układzie termicznym niskociśnieniowego urządzenia wykorzystywanego do otrzymywania kryształów o średnicy 2 cale. Zmodyfikowano technologiczne warunki procesu krystalizacji umożliwiając otrzymanie kryształów o ciężarze ~ 1,9 kg i stabilnej średnicy. Opracowano warunki otrzymywania monokryształów antymonku galu o średnicy 3 cale zmodyfikowaną metodą Czochralskiego. Zbadano wpływ parametrów technologicznych na przebieg procesu monokrystalizacji oraz własności otrzymywanych kryształów. Przeprowadzono procesy krystalizacji zmodyfikowaną metodą Czochralskiego, jak też proces zintegrowany (synteza *in-situ* połączona z monokrystalizacją) uzyskując kryształy GaSb domieszkowane tellurem o koncentracji elektronów w zakresie od 2 x 10^{17}cm^{-3} do 2 x 10^{18} cm^{-3}. Zbadano koncentrację domieszki (metodą GDMS – *Glow Discharge Mass Spectroscopy*) rozkłady własności elektrycznych (pomiary hallowskie) i strukturalnych (pomiary EPD – *Etch Pit Density*) otrzymanych kryształów.

Słowa kluczowe: GaSb, metoda Czochralskiego, domieszkowanie, segregacja, defekty

EVALUATION OF GROWTH CONDITIONS FOR 3" GALLIUM ANTIMONIDE SINGLE CRYSTALS BY THE MODIFIED CZOCHRALSKI METHOD

Abstract: The possibility of growing gallium antimonide (GaSb) single crystals measuring 3 inches in diameter in a thermal system previously used for growing 2 - inch crystals was checked. Technological parameters modified for bigger crystals allowed obtaining GaSb crystals weighting ~ 1,9 kg and having a stable diameter ~ 80 mm. An integrated process of in-situ synthesis, modified Czochralski crystal growth as well as recrystallization process were performed. The influence of technological parameters on crystal growth was investigated. Tellurium doped *n*-type GaSb single crystals with the carrier concentration ranging between 2 x 10^{17} cm^{-3} and 2 x 10^{18} cm^{-3} - were obtained. Electrical parameters were determined by Hall measurements, whereas the dopant concentration was estimated by carrying out the GDMS analysis and the structural quality by measuring the etch pit density (dislocation density).

Key words: GaSb, in-situ synthesis, Czochralski method, doping, segregation, defects

1. WSTĘP

Antymonek galu (GaSb) w ostatnich latach cieszy się rosnącym zainteresowaniem głównie jako materiał podłożowy pod wieloskładnikowe (potrójne i poczwórne) warstwy epitaksjalne. Prosta przerwa energetyczna GaSb w temperaturze pokojowej ma wartość 0,72 eV, natomiast przerwa energetyczna osadzanych na nim warstw może się zmieniać w szerokim zakresie od 0,3 eV w przypadku InGaAsSb do 1,58 eV dla AlGaSb [1,2]. Stała sieci GaSb wynosi a_0=0,6095 nm, więc jest on szczególnie interesujący ze względu na dobre dopasowanie do stałej sieci różnych związków bazujących na antymonie ($\Delta a/a$ w zakresie od 0,08% do 0,14% [3 - 4]).

Wśród przyrządów bazujących na GaSb, pracujących w zakresie bliskiej (NIR) i średniej (MIR) podczerwieni, wymienić można lasery półprzewodnikowe [5 - 7], fotodetektory [8], przyrządy termofotowoltaiczne [9 - 12] oraz mikrofalowe. Pracując w zakresie długości fal 2 ÷ 5 μm i 8 ÷ 14 μm znajdują one zastosowanie zarówno w sferze militarnej (jako np. sensory obrazu w podczerwieni dla rakiet i systemów pomiarowych), jak i cywilnej (jako czujniki wykrywające pożar lub monitorujące skażenia środowiska). Przyrządy bazujące na podłożach z GaSb mogą spełniać wiele pożytecznych funkcji np. monitorowanie czystości gazów, wykrywanie niebezpiecznych gazów (jak HF i H_2S) w zakładach chemicznych, wykrywanie mikrowycieków gazów toksycznych takich jak PH_3, śledzenie wilgotności gazów agresywnych np. HCl w procesach półprzewodnikowych, monitorowanie *in-situ* trawienia plazmowego itp. [7,13].

Satysfakcjonujący producenta uzysk z wytwarzanych przyrządów półprzewodnikowych zależy od dobrej jakości warstw epitaksjalnych, a to wiąże się bezpośrednio z polepszeniem doskonałości płytek

http://rcin.org.pl

podłożowych i jednoczesnej poprawie ekonomiczności wykorzystania ich powierzchni. Wynika stąd ciągła potrzeba zwiększania średnicy otrzymywanych monokryształów. Celem niniejszej pracy było opracowanie warunków otrzymywania monokryształów GaSb o zwiększonej (3 cale) średnicy. Jest to kolejny artykuł poświęcony antymonkowi galu w oparciu o prowadzone w ITME prace badawcze [14 - 17]: pierwszy dotyczył otrzymywania GaSb zmodyfikowaną metodą Czochralskiego [18], w następnych omówiono problem domieszkowania GaSb w celu uzyskania materiału typu *n* i typu *p* [19 - 20] oraz problemy towarzyszące wbudowywaniu się domieszek w sieć krystaliczną i defekty związane z domieszkowaniem tellurem [21 - 22]. Podstawowe zagadnienia dotyczące wzrostu monokryształów GaSb omówione zostaną w rozdziale 2 niniejszego artykułu w oparciu o dane literaturowe oraz wyniki naszych wcześniejszych badań. Nasze badania dotyczące zwiększenia średnicy kryształów GaSb zostaną omówione w rozdziale 3, a w rozdziale 4 przedstawione zostaną wyniki badań własności elektrycznych i strukturalnych 3-calowych kryształów GaSb:Te oraz porównane rozkłady parametrów w otrzymanych kryształach.

2. OTRZYMYWANIE MONOKRYSZTAŁÓW GaSb

Monokryształy GaSb otrzymywane są głównie metodą Czochralskiego (w redukującej atmosferze wodoru lub z hermetyzacją cieczową). Kryształy najlepszej czystości można uzyskać przez wyciąganie w redukującej atmosferze H_2 [23] z wsadów stechiometrycznych lub lekko wzbogaconych w antymon. Skład stechiometryczny kryształów można uzyskać jedynie przy krystalizacji z cieczy bogatej w Sb. Uwzględniając straty antymonu (minimum 0,1%) jako składnika lotnego należy zachować odpowiednią proporcję Ga/Sb aż do zakończenia procesu wyciągania w celu uzyskania jak najniższej koncentracji rodzimych defektów punktowych takich jak luki (V_{Ga}, V_{Sb}), defekty antystrukturalne (Ga_{Sb}, Sb_{Ga}) oraz ich kompleksy ($V_{Ga}Ga_{Sb}$) [24 - 27]. Znaczący poziom akceptorów rzędu $1 \div 2 \times 10^{17}$ cm^{-3} jest bowiem czynnikiem ograniczającym zastosowanie antymonku galu otrzymanego metodą Czochralskiego.

2.1. Jednorodność własności domieszkowanych monokryształów GaSb

Dla domieszki o współczynniku segregacji zdecydowanie różnym od jedności występują zazwyczaj znaczące różnice wartości parametrów elektrycznych mierzonych wzdłuż osi kryształu. Ponadto, w przypadku znacznej wypukłości frontu krystalizacji i występowania na nim obszarów facetkowych, radialny rozkład domieszki może też nie być jednorodny [28].

W celu otrzymania monokryształów GaSb typu *p* najczęściej stosuje się domieszkowanie krzemem, germanem lub cynkiem [13, 19 - 20, 29], a dla typu *n* tellurem [1, 19, 21, 29 - 37]. W literaturze zamieszczone są różne wartości współczynników dyfuzji i współczynników segregacji domieszek w GaSb. Wartości mogą się znacznie różnić, chociażby w zależności od warunków technologicznych procesów opisywanych przez autorów. Szybkość dyfuzji niektórych domieszek może być zależna od stechiometrii wsadu (dla In), lub też od koncentracji nośników (dla Sn i Li). Krzem charakteryzuje się współczynnikiem segregacji zbliżonym do 1, tak więc zarówno osiowe jak i promieniowe rozkłady własności fizycznych są bardzo jednorodne [19]. W przypadku cynku w literaturze podano jedynie wartość współczynnika segregacji równą 0,3 [13]. Nasze badania [15] wykazały jednak, że współczynnik segregacji cynku w GaSb bardzo silnie zmienia się w funkcji koncentracji domieszki we wsadzie i przyjmuje wartości ~ 0,7 dla 1×10^{19} cm^{-3} aż do ~ 1,6 dla 2×10^{18} cm^{-3} [19, 20, 22]. Podobną zależność, choć o wiele słabszą, zaobserwowano dla telluru [15,19].

Do produkcji przyrządów o wysokiej wydajności kwantowej (np. fotokonwerterów) potrzebne są dobrej jakości materiały półprzewodnikowe o ściśle określonych parametrach. Dla przyrządów fotowoltaicznych zazwyczaj potrzebny jest antymonek galu domieszkowany tellurem o koncentracji elektronów $2 \div 8 \times 10^{17}$ cm^{-3} oraz jednorodnym rozkładzie parametrów elektrycznych [10]. Stąd też najwięcej publikacji dotyczy właśnie GaSb domieszkowanego tellurem o współczynniku segregacji ~ 0,35. Charakterystyczne jest zróżnicowane obsadzenie stanów donorowych w zależności od koncentracji Te oraz fakt, że część wprowadzanej domieszki pozostaje elektrycznie obojętna przy wysokim poziomie domieszkowania. Powyżej granicznej rozpuszczalności Te zaczynają tworzyć się wytrącenia Ga_2Te_3, stąd określono maksymalną dawkę telluru jako

http://rcin.org.pl

3 x 10^{19} cm^{-3} [30], jednak nawet dla nieco niższych koncentracji Te obserwowano występujące lokalnie wytrącenia zarówno Ga_2Te_3 jak też atomowego Te [2]. W przypadku domieszkowanego GaSb o przewodnictwie typu *n* kluczową rolę odgrywają zjawiska kompensacji akceptorowych rodzimych defektów punktowych, a także autokompensacji, czyli tworzenia defektów akceptorowych z udziałem donorowej zazwyczaj domieszki (Te) [32].

Domieszkowanie GaSb tellurem stwarza poważne problemy, zwłaszcza przy jego niskiej koncentracji we wsadzie (~ 1 x 10^{18} cm^{-3}). Rozkład parametrów elektrycznych bywa bardzo niejednorodny zarówno w początkowej jak i końcowej części kryształu [33, 34]. Stwierdzono, że obok poziomu donorowego związanego z tellurem oraz typowego akceptorowego kompleksu $V_{Ga}Ga_{Sb}$ pojawia się kolejny poziom akceptorowy odpowiadający kompleksowi $V_{Ga}Ga_{Sb}Te_{Sb}$, o koncentracji zależnej od składu cieczy i zawartości w niej telluru, natomiast w przypadku bardzo niskiej koncentracji Te występuje jeszcze dodatkowy defekt akceptorowy $V_{Ga}Ga_{Sb}V_{Ga}$ [35]. Otrzymywane wówczas kryształy, mniej więcej w połowie swej długości zmieniają typ przewodnictwa, co związane jest ze stopniowo narastającą kompensacją rodzimych akceptorowych defektów punktowych przez donorową domieszkę [32 - 33, 35 - 37]. Niejednorodność parametrów elektrycznych monokryształów GaSb domieszkowanych niewielką ilością telluru znalazła potwierdzenie również w naszych badaniach [14 - 16]. Obserwowano prawidłowości w rozkładzie koncentracji nośników mierzonej w różnych miejscach na płytkach o orientacji (100) [19, 21 - 22]. Obniżenie koncentracji nośników w początkowej części kryształów domieszkowanych Te [19, 22], stanowi potwierdzenie bardzo istotnej roli zjawisk kompensacji i autokompensacji w domieszkowanym GaSb typu *n* [21].

2.2. Czynniki wpływające na rozkład domieszek w GaSb

Na rozkład domieszki (oraz parametrów elektrycznych) w całej objętości kryształu duży wpływ mogą mieć obszary facetkowe (idealnie płaskie obszary na froncie krystalizacji). Powszechnie stosowane materiały półprzewodnikowe o wiązaniach kowalencyjnych mają tendencję do tworzenia facetek jedynie na swoich najgęściej upakowanych płaszczyznach (tzn. płaszczyznach o orientacji (111)) [30, 38]. Powstawanie obszarów facetkowych spowodowane jest niejednorodnym rozkładem koncentracji domieszki w stopionym wsadzie i z lokalnym przechłodzeniem [2, 28, 38 - 39]. W przypadku wzrostu GaSb w kierunku <111> w centralnej części kryształu obserwowano obszar facetkowy (111)B o zmiennej geometrii [2, 30, 39]. Koncentracja nośników zmierzona w tym obszarze była 2 do 3 razy większa niż poza nim [39]. Współczynnik segregacji dla Te wynosił 0,8 w obszarze facetkowym i 0,4 poza nim [28]. Przy wzroście kryształów w kierunku <100> także możemy mieć do czynienia z facetkami gdy na froncie krystalizacji tworzą się mikro facetki (płaszczyzny o orientacji (111), na których występuje efekt zwiększonego wyłapywania atomów domieszki podobnie jak w przypadku wzrostu w kierunku <111> [38].

Wartość efektywnego współczynnika segregacji i grubość warstwy dyfuzyjnej opisane zostały przez Burtona Prima i Slichtera. Zależą one od współczynnika dyfuzji, prędkości krystalizacji oraz prędkości obrotowej kryształu. Prowadzono badania nad modelowaniem matematycznym rozkładu domieszki zarówno w krysztale jak i w warstwie dyfuzyjnej przylegającej bezpośrednio do frontu krystalizacji w funkcji współczynnika segregacji, kształtu frontu krystalizacji, prędkości wzrostu kryształu [28]. Koncentracja domieszki w krysztale rośnie jeśli kształt frontu krystalizacji z wypukłego staje się bardziej płaski. Kształt frontu krystalizacji jest natomiast ściśle powiązany z geometrią układu termicznego, z kierunkiem wzrostu i prędkością krystalizacji oraz innymi parametrami procesu wzrostu, jak choćby obrotami tygla i kryształu odpowiedzialnymi za konwekcję cieczy w tyglu. Ilość domieszki w krysztale rośnie także ze wzrostem prędkości krystalizacji i efekt ten jest silniejszy niż w dla różnego kształtu frontu krystalizacji [28]. Efektywny współczynnik segregacji może również zależeć od stechiometrii wsadu, gdyż np. wzrost koncentracji antymonu międzywęzłowego Sb_i obniża koncentrację antymonowych luk V_{Sb}, a tym samym możliwości wbudowywania się telluru w podsieci antymonu [30].

Przy wzroście metodą Czochralskiego osiowy rozkład koncentracji domieszki opisywany jest zazwyczaj równaniem Pfanna [40, 41], zakładającym całkowite mieszanie cieczy w tyglu. Istnieje natomiast jeszcze inny mechanizm sterujący rozkładem domieszki – segregacja idealnie równowagowa i w pełni kontrolowana przez dyfuzję (tzw. rozkład dyfuzyjny) opisywana równaniem Tillera [42]. Taki rozkład domieszki obserwowany był najczęściej przy wzroście kryształów w warunkach mikrograwitacji

http://rcin.org.pl

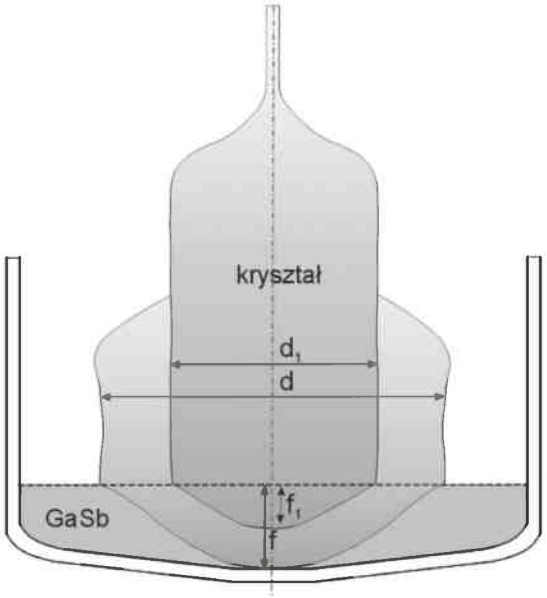
(eliminacja konwekcji) [41]. W przypadku GaSb nie udało się jednak osiągnąć idealnie dyfuzyjnego rozkładu domieszki, pomimo ograniczania konwekcji w cieczy w tyglu [43 - 45]. Podobne wnioski towarzyszyły naszym badaniom dotyczącym domieszkowania 2-calowych kryształów GaSb [15, 19, 21]. Rozkład osiowy telluru w kryształach GaSb zawsze leżał pomiędzy teoretycznymi krzywymi odpowiadającymi całkowitemu mieszaniu cieczy w tyglu i rozkładowi kontrolowanemu przez dyfuzję.

3. EKSPERYMENT

Do otrzymywania 3-calowych monokryształów GaSb zostało przeznaczone urządzenie niskociśnieniowe wykorzystywane dotychczas do otrzymywania dwucalowych kryształów zmodyfikowaną metodą Czochralskiego [14]. W „małym" układzie termicznym stosowane są tygle kwarcowe o średnicy 111 mm umożliwiające załadunek 1 ÷ 2 kg. Przy załadunku ~ 1,7 kg GaSb otrzymywane są monokryształy o średnicy 2" oraz długości do 145 mm. Zintegrowanie w jednym procesie syntezy metodą *in-situ* z monokrystalizacją metodą Czochralskiego ogranicza do minimum ilość niezbędnych etapów technologicznych i towarzyszących im procesów przygotowania wsadu (obróbki mechanicznej i trawienia przed procesem) [18 - 22]. Oprócz procesów zintegrowanych z syntezą prowadzone są również procesy monokrystalizacji z wykorzystaniem materiału skrystalizowanego wcześniej. Procesy monokrystalizacji GaSb prowadzone są w przepływie czystego wodoru, a zastosowanie niewielkiej ilości topnika (B_2O_3) zdecydowanie poprawia czystość powierzchni stopionego wsadu. Należy podkreślić, że taka niewielka ilość topnika służy jedynie uzyskaniu niemal idealnie czystej powierzchni stopionego w tyglu wsadu (wolnej od nalotu tlenkowego).

3.1. Problemy towarzyszące zwiększaniu średnicy kryształów

Przy wzroście kryształów metodą Czochralskiego pierwszorzędne znaczenie dla przebiegu procesu ma odpowiedni kształt frontu krystalizacji. Wypukły front krystalizacji w pobliżu tzw. punktu potrójnego (stopiony wsad - kryształ - atmosfera gazowa) jest warunkiem koniecznym dla wzrostu monokrystalicznego. W takim przypadku, nawet przypadkowa



Rys. 1. Wypukłość frontu krystalizacji (f) dla różnej średnicy (d) rosnącego kryształu .
Fig. 1. Relationship between the convexity of the interface (f) and the diameter of the crystal (d).

wstawka rośnie tylko w warstwie przypowierzchniowej i wygubia się z czasem. Nawet przy froncie wypukłym w centralnej części kryształu, jeśli przy brzegu wystąpi zagięcie (lokalna wklęsłość frontu), prawie zawsze występuje wzrost polikrystaliczny. Przy froncie wklęsłym na ogół nie ma szans na otrzymanie monokryształu. Dlatego też uzyskanie frontu wypukłego w danym układzie termicznym jest tak ważne. Zbyt duża wypukłość frontu może jednak uniemożliwić prowadzenie procesu kiedy kryształ podpiera się o dno tygla (Rys. 1). Ponadto przy zbyt dużej wypukłości frontu wprowadzane są dodatkowe naprężenia. Przekroczenie krytycznych naprężeń w krysztale skutkuje pękaniem kryształu bądź generacją defektów strukturalnych (wysokiej gęstości dyslokacji i wzrostu polikrystalicznego).

W przypadku domieszkowania kryształów, przy bardzo wypukłym froncie krystalizacji dodatkowym problemem jest radialna segregacja domieszki. Występuje ona bardzo wyraźnie zwłaszcza dla domieszek o współczynniku segregacji zdecydowanie mniejszym od 1. Tak właśnie jest w przypadku domieszkowania antymonku galu tellurem, dla którego współczynnik segregacji wynosi ≈ 0,35. Zwiększona koncentracja atomów telluru na obrzeżach kryształu w porównaniu z jego częścią centralną powoduje dodatkowo naprężenia w krysztale (lokalna deformacja sieci krystalicznej) i może być przyczyną jego pękania.

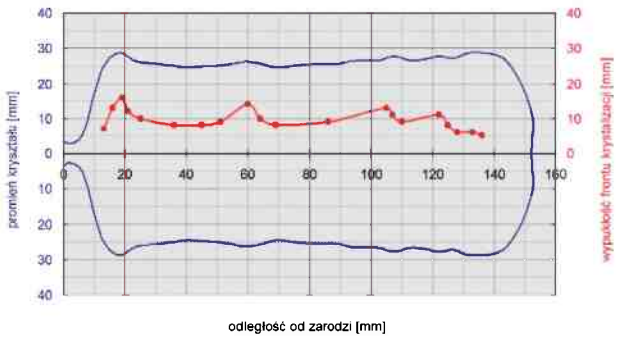
Wszystkie opisane wyżej problemy występować

http://rcin.org.pl

będą jeszcze wyraźniej podczas wzrostu kryształów o zwiększonej średnicy (Rys. 1). Wypukłość frontu (f) w osi kryształu zależy od parametrów technologicznych procesu, od średnicy rosnącego kryształu oraz jej stabilizacji (wahań). Z tym związana jest konieczność zapewnienia minimalnej (bezpiecznej) odległości rosnącego kryształu od dna tygla w trakcie procesu.

3.1.1. Wypukłość frontu krystalizacji, a lokalne zmiany średnicy kryształu

Na Rys. 2 widać, jak silna jest zależność pomiędzy wypukłością (f) frontu krystalizacji mierzoną dla średnicy 50 mm, a rzeczywistym kształtem kryształu o średnicy 2" otrzymanego w stosowanym układzie termicznym. Widoczny jest szybki wzrost wypukłości frontu w każdym miejscu gdzie rosła średnica kryształu (co odpowiada jednocześnie wystudzeniu cieczy w tyglu poniżej frontu). Każdorazowo też korekta temperatury podczas procesu krystalizacji doprowadzała do szybkiego powrotu do mniejszej



Rys. 2. Zależność wypukłości frontu krystalizacji od lokalnych zmian średnicy kryształu.
Fig. 2. Relationship between the convexity of the interface and local changes in the diameter of the crystal.

wypukłości frontu.

Niezależnie od średnicy kryształu istnieje tendencja zmniejszania się wypukłości frontu z długością kryształu. Związane jest to z intensywniejszym odbiorem ciepła z powierzchni kryształu opuszczającego układ termiczny i związaną z tym koniecznością zwiększania ciepła dostarczanego przez nagrzewnik dogrzewający jednocześnie tygiel z wsadem. Dodatkowym czynnikiem powodującym zmniejszanie wypukłości frontu krystalizacji jest zmiana pozycji tygla względem układu termicznego. W każdym procesie monokrystalizacji tygiel w trakcie procesu jest podnoszony i wchodzi coraz bardziej w obszar o maksymalnej temperaturze. Dokładna kontrola pozycji tygla oraz stabilizacja średnicy rosnącego kryształu jest jeszcze istotniejsza dla kryształów o większej średnicy.

Po analizie dotychczasowych procesów krystalizacji wprowadzono wstępną korektę parametrów technologicznych dla otrzymania GaSb o średnicy 3 cale. Zwiększona została ilość wsadu i dokonano korekty (podwyższenia) pozycji tygla względem nagrzewnika zarówno w początkowej jak i końcowej fazie procesu krystalizacji.

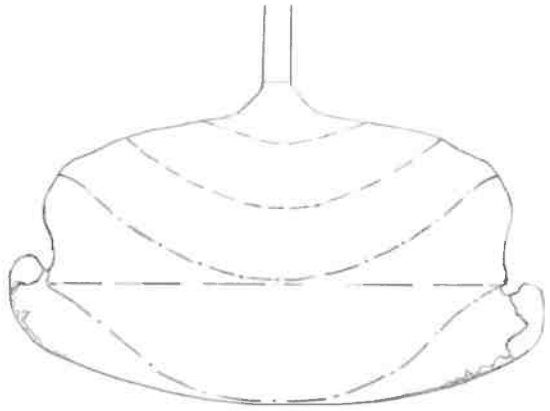
3.1.2. Kształt frontu dla 3 calowych kryształów GaSb

Powyższe zmiany dały szansę na przeprowadzenie procesu wzrostu 3-calowego kryształu przy założeniu prawidłowego oszacowania i stabilizacji średnicy rosnącego kryształu, gdyż dodatkowym utrudnieniem przy obserwacji kryształu 3-calowego w tym układzie termicznym jest przysłonięty krawędzią tygla kwarcowego front krystalizacji. Stosowany układ termiczny z jednym (bocznym) nagrzewnikiem ma pewne ograniczenia. Jednym z nich jest brak możliwości kontroli temperatury dna tygla, a drugim ze względu na małe rozmiary jest ograniczenie maksymalnej możliwej do uzyskania średnicy kryształu. Wzdłuż osi niektórych kryształów wycinano płytki testowe przeznaczone do następujących badań:

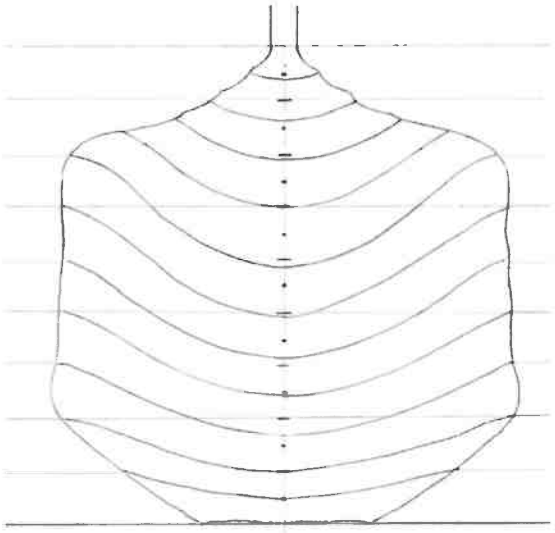
- ujawnianie frontu krystalizacji (płytka o grubości 5 mm, orientacji (011) przeznaczona do trawienia prążków segregacyjnych),
- zbadanie rozkładu własności elektrycznych (płytka o grubości 1 mm, orientacji (011) do pomiarów hallowskich).

Zbyt duża średnica kryształu (w procesie Cz-34 zamiast planowanych 81 mm wynosiła 91 mm) skutkowała dużo większą wypukłością frontu krystalizacji. Po wycięciu wzdłuż osi kryształu płytki pomiarowej wytrawione zostały na płaszczyźnie (011) prążki segregacyjne ujawniając w ten sposób kształt frontu krystalizacji (Rys. 3) i potwierdzając przyczynę niepowodzenia procesu. Szczególną uwagę należy więc zwracać na utrzymanie właściwej średnicy kryształu ~ 81 mm. Poderwanie kryształu po zakończeniu procesu monokrystalizacji (Cz-35) umożliwiło ocenę wypukłości frontu w końcowej fazie procesu (wklęsły 2 mm) i dokonanie kolejnych

http://rcin.org.pl



Rys. 3. Schemat prążków segregacyjnych ujawnionych na płaszczyźnie (011) dla Cz-34.
Fig. 3. Scheme of segregation lines revealed on the (011) plane for the Cz-34 GaSb crystal.



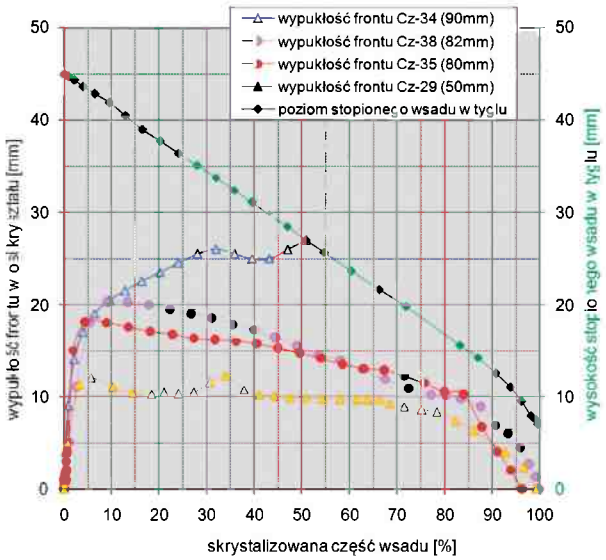
Rys. 4. Schemat prążków segregacyjnych ujawnionych na płaszczyźnie (011) kryształu GaSb Cz-38 (po korekcie średnicy kryształu i pozycji tygla).
Fig. 4. Scheme of segregation lines revealed on the (011) plane of the Cz-38 GaSb single crystal (after having corrected both the diameter of the crystal and the position of the crucible)

korekt parametrów procesu wzrostu. Należy podkreślić fakt, że poderwanie kryształu przy dość dużej średnicy (~ 50 mm) nie spowodowało przekroczenia krytycznego stanu naprężeń w krysztale.

Procesy prowadzone przy niższej (o ~ 3 mm) pozycji tygla pozwoliły na uzyskanie w końcowej części kryształu płaskiego frontu krystalizacji (Rys. 4). Umożliwiło to wyciągnięcie maksymalnej ilości wsadu - pozostawienie w tyglu poniżej 10 g (< 0,5%) - podobnie jak to było w przypadku monokryształów GaSb o średnicy 2 cale. Po ujawnieniu wypukłości frontu krystalizacji okazało się, że zgodnie z założeniem, jest on w początkowej fazie procesu dość wypukły (~ 20 mm w osi kryształu), w końcowej części walca ~ 10 mm i płaski przy końcu kryształu. Linie są bardzo regularne i w każdym miejscu ich kształt świadczy o warunkach termicznych, które powinny zapewnić wzrost monokrystaliczny.

Przeprowadzono analizę procesów krystalizacji porównując wypukłość frontu krystalizacji w osi kryształów, aby określić warunki wzrostu kryształów 3-calowych w tyglu o średnicy 111 mm. Do porównania (Rys. 5) wybrano kryształy o średnicy 50 mm, o średnicy ~90 mm z procesu zakończonego uderzeniem o dno tygla oraz typowe kryształy 3-calowe. Dodatkowo na wykresie zaznaczono (kolorem zielonym) zmieniający się w trakcie procesu poziom stopionego wsadu w tyglu.

Wypukłość frontu kryształów dwucalowych utrzymuje się na poziomie ~ 10 mm aż do 2/3 długości kryształu, następnie front zmniejsza wypukłość aż do zakończenia kryształu (nawet jeśli średnica kryształu rośnie). W przypadku kryształu o średnicy największej (~ 90 mm) wyraźnie jest widoczne, że znaczne



Rys. 5. Porównanie wypukłości frontu krystalizacji dla kryształów GaSb o średnicy 3 cale (Cz-35 i Cz-38) oraz kryształów o średnicy 50 mm (Cz-29 żółty) i 90 mm (Cz-34 niebieski).
Fig. 5. Comparison of the convexity of the interface for 3-inch GaSb crystals (Cz-35, Cz-38) and crystals 50 mm (Cz-29 yellow) and 90 mm (Cz-34 blue) in diameter.

przekroczenie zakładanej (~ 81 mm) wartości średnicy doprowadziło do tego, że wypukłość frontu równa była wysokości cieczy w tyglu po skrystalizowaniu ~ 50% wsadu. Kryształy o średnicy 3" charakteryzują się frontem, którego wypukłość mierzona w osi kryształów jest największa tuż po osiągnięciu

http://rcin.org.pl

założonej średnicy (i wynosi do 20 mm), w dalszej części kryształu jej wartość maleje poprzez ~ 10 mm na końcu części walcowej, aż do frontu płaskiego na końcu kryształu. Kryształy o średnicy ~ 81 mm różniły się tylko nieznacznie (~ 2 mm) średnicą części walcowej oraz sposobem zakończenia procesu (poderwanie przy średnicy ~ 50 mm lub klasyczny stożek aż do średnicy ~ 20 mm). Większa wypukłość frontu dla Cz-38 spowodowana jest niższą o 2 ÷ 3 mm pozycją tygla w procesie wzrostu kryształu oraz większą o ~ 2 mm średnicą w porównaniu z Cz-35. Różnice w przebiegu linii wykresów dla obu kryształów o średnicy 3" pokazują jak duże znaczenie ma utrzymanie równej (± 2 mm) średnicy.

W porównaniu do procesów wzrostu GaSb o średnicy 2" zwiększenie ilości wsadu dało wyższy o ~ 6 mm poziom cieczy w tyglu na początku procesu, a ponadto procesy odbywały się przy wyższej pozycji tygla. Zmieniła się więc pozycja powierzchni stopionego wsadu względem nagrzewnika. W przypadku krystalizacji GaSb o średnicy 3" jest ona wyższa o ~ 9 mm zarówno na początku jak i pod koniec procesu wzrostu. Procesy odbywają się przy mniejszej prędkości obrotów kryształu (~ 6 rpm) i niższej prędkości krystalizacji (~ 9 mm/h zamiast ~ 11 mm/h). Przyjęte warunki technologiczne umożliwiają lepsze odprowadzenie ciepła z powierzchni rosnącego kryształu i wyciągnięcie kryształu o stabilnej ~ 81 mm średnicy. Jednocześnie pozwalają one na zachowanie bezpiecznej odległości (minimum 5 mm) między rosnącym kryształem, a dnem tygla kwarcowego (Rys. 5).

3.1.3. Wzrost naprężeń w domieszkowanych kryształach

Korekty parametrów technologicznych pozwoliły na uzyskanie zgodnie z założeniem płaskiego frontu krystalizacji w końcowej części procesu wzrostu oraz wypukłego na każdym etapie procesu o maksymalnej wypukłości ~ 20 mm (Rys. 4 - 5). Niestety kryształy zakończone klasycznym stożkiem (tzn. zejście do średnicy ~ 20 mm przy płaskim froncie krystalizacji) pękały po wyjęciu z komory urządzenia lub podczas procesu cięcia płytek pomiarowych. Przyczyną pękania kryształów otrzymywanych metodą Czochralskiego bywa najczęściej zbyt intensywne odprowadzanie ciepła przez powierzchnię kryształu opuszczającego układ termiczny. W celu dogrzania kryształów dokonano drobnych korekt ekranowania

Rys. 6. Porównanie kształtu zakończenia kryształów: a) proces zakończony wcześniej (w tyglu zostało ~ 100 g wsadu), b) wsad wyciągnięty niemal do końca (zostało 8 g).
Fig. 6. Comparison of the shape of crystal ends when: a) the process was finished earlier (~ 100 g charge left in the crucible), b) almost the entire charge got crystallized (~ 8 g left).

bocznego, ale nie przyniosły one pożądanego rezultatu (kryształy nadal pękały pomimo obniżonych gradientów temperatury w układzie termicznym).

Podczas wzrostu kryształu domieszkowanego tellurem (współczynnik segregacji ~ 0,35) gwałtownie wzrasta koncentracja domieszki w stopionym wsadzie, a zatem i w krysztale. Stąd przyczyną pękania kryształów domieszkowanych tellurem okazał się zbyt wysoki osiowy gradient koncentracji atomów domieszki w końcówce stożka dolnego rosnącego kryształu. Różne rodzaje zakończeń procesu wzrostu pokazano na (Rys. 6a - 6b). Kończąc wyciąganie kryształu przy średnicy ~ 20 mm pozostawiano w tyglu mniej niż 10 g wsadu, o bardzo wysokiej koncentracji Te. W samej końcówce kryształu koncentracja telluru była też bardzo wysoka powodując dużą deformację sieci krystalicznej i przekroczenie stanu naprężeń krytycznych (w konsekwencji - pękanie). W pękniętym krysztale, w odległości ~ 3mm od zakończenia, koncentracja elektronów gwałtownie wzrosła aż do wartości 5,9 x 10^{18} cm^{-3} (co odpowiada koncentracji Te zdecydowanie większej niż 1 x 10^{19} cm^{-3}). Powyższe przypuszczenia potwierdził kryształ Cz-43 zakończony celowo przy dość dużej średnicy ~ 55 mm (pozostawiono w tyglu 82 g), który nie pękał pomimo bardzo wysokiej koncentracji domieszki tellurowej dodanej do wsadu.

Nasuwa się więc wniosek, że dla uniknięcia pękania kryształów domieszkowanych tellurem (zwłaszcza 3-calowych) należy zakończyć proces celowo

http://rcin.org.pl

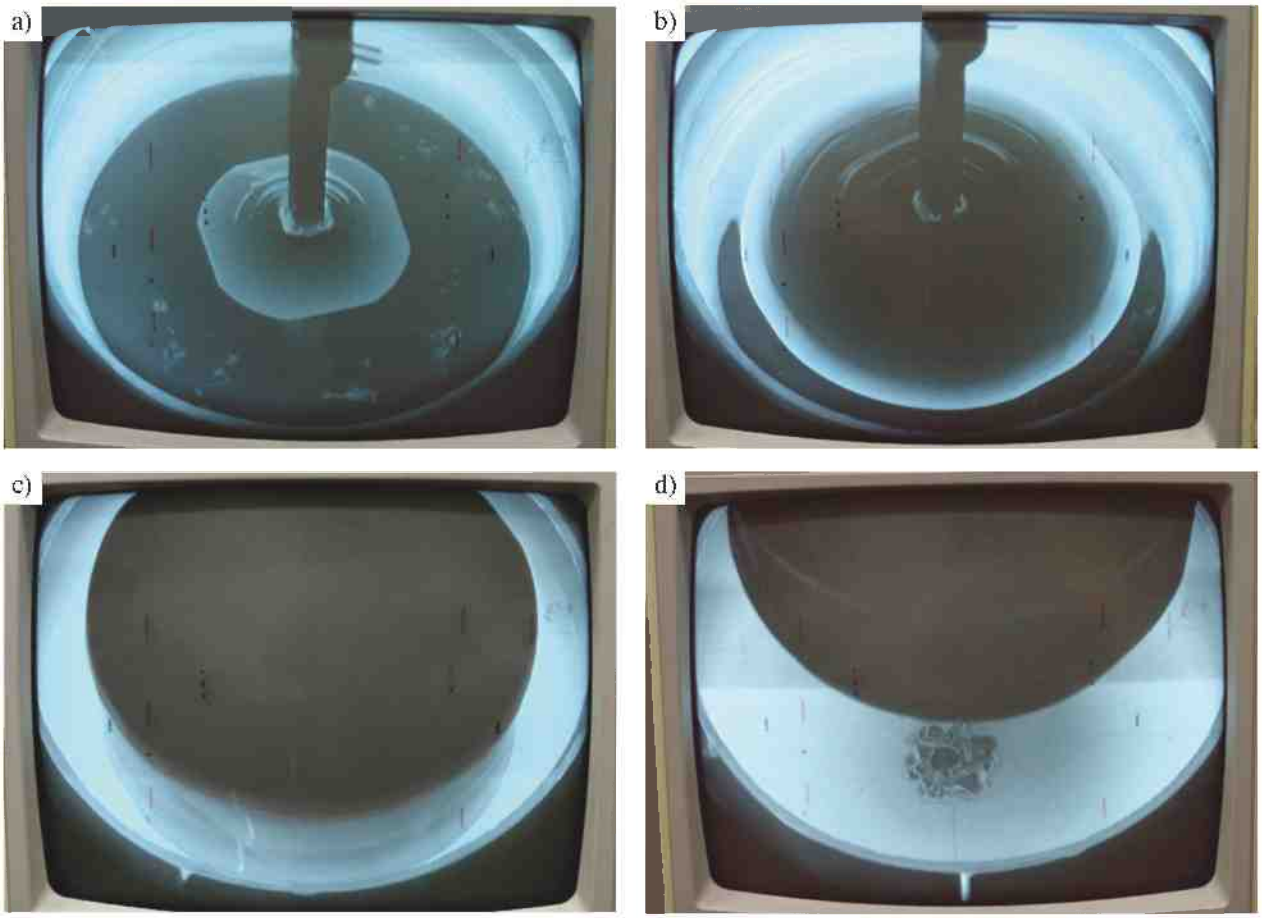
pozostawiając w tyglu przynajmniej 80 g wsadu. W ten sposób można wyeliminować drastyczny wzrost koncentracji Te w samej końcówce kryształu, a tym samym ograniczyć nadmierny wzrost naprężeń spowodowanych lokalną deformacją sieci krystalicznej.

3.2. Czystość w procesach monokrystalizacji GaSb

Czystość odgrywa kluczową rolę na każdym etapie otrzymywania antymonku galu ze względu na jego szczególną podatność na utlenianie [18 - 22]. Największym problemem w trakcie krystalizacji jest szybko rosnąca ilość wytrąceń na powierzchni stopionego wsadu (Rys. 7a), które przyczepiając się do krystalizującego stożka mogą powodować wzrost obcych ziaren lub zbliźniaczeń. Defekty takie są szczególnie trudne do wychwycenia po przejściu na część walcową kryształu, ze względu na ograniczoną widoczność (Rys. 7c). Krystalizacja jest zakończona kiedy pozostała w tyglu stopiona część wsadu jest już niewidoczna (schowana pod kryształem).

Wszystkie kryształy GaSb badane w ramach tej pracy są domieszkowane tellurem. W przypadku wykorzystania w procesach krystalizacji (jako materiał wsadowy) kawałków poprzednio otrzymanych kryształów do stopienia wsadu konieczne jest jego dużo większe przegrzanie (50 - 100 °C powyżej temperatury, w której przeprowadzany jest proces syntezy). Wyższa temperatura w układzie termicznym powoduje uwalnianie się większej ilości zanieczyszczeń z elementów grafitowych. Wszystkie uwalniające się w komorze urządzenia zanieczyszczenia osiadają natychmiast na odsłoniętej powierzchni stopionego wsadu (Rys. 7a), pomimo dokładnego jej oczyszczenia tuż przed rozpoczęciem procesu monokrystalizacji.

W przypadku wykorzystania jako materiał wsa-



Rys. 7. Obserwacja procesu Cz-42: a) wytrącenia na powierzchni stopionego wsadu - tworzenie stożka $\phi \sim 40$ mm, b) przejście na walec $\phi \sim 80$ mm, c) końcowa faza procesu, stopiony wsad ukryty pod kryształem, d) ~ 8 g wsadu pozostało w tyglu po procesie.
Fig. 7. Observation of the Cz-42 process: a) contaminations on the melt surface - crystal cone diameter $\phi \sim 40$ mm, b) crystal body - diameter $\phi \sim 80$ mm, c) final part of the growth process, the melt hidden under the crystal d) ~ 8 g of the charge left in the crucible.

http://rcin.org.pl

a) Cz-37

b) Cz-41

Rys. 8. Widok powierzchni kryształu po: a) procesie zintegrowanym z syntezą *in-situ*, b) procesie krystalizacji z przetopu w tym samym układzie termicznym.
Fig. 8. Surface of crystals after: a) a process integrated with in-situ synthesis, b) a growth process from a polycrystalline material in the same thermal configuration.

dowy kawałków wcześniej otrzymanych kryształów wymagają one przed włożeniem do tygla obróbki zarówno mechanicznej (usunięcie pozostałości np. po procesach cięcia), jak też chemicznej (mycie i trawienia utlenionej powierzchni). Wielokrotne procesy obróbki powodują znaczące pogorszenie jakości (czystości) materiału stosowanego jako wsad. Skutkiem tego są wytrącenia zbierające się na powierzchni otrzymanych monokryształów. Znacznie mniej wytrąceń powstaje na powierzchni kryształów otrzymanych w procesach zintegrowanych z syntezą niż po procesach ponownego przetapiania wymagających przegrzania wsadu (Rys. 8a - b). Lepsza czystość stanowi więc wyraźną zaletę zintegrowanego procesu syntezy *in situ* i monokrystalizacji.

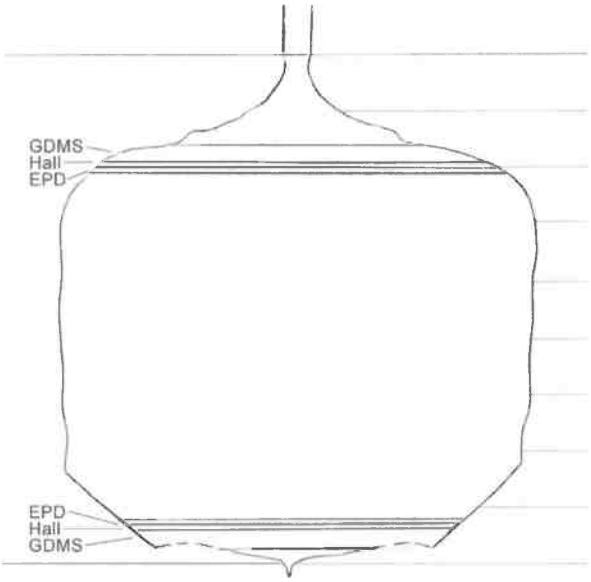
W żadnym z 3-calowych kryształów nie zaobserwowano defektów w postaci drobnych ziaren o granicach niskokątowych (tzw. mozaiki). Świadczy to o prawidłowo dobranych warunkach termicznych w stosowanym układzie, zapewniających wypukły front krystalizacji. Wstawki pochodzące od przyklejonych na stożku wytrąceń miały zawsze charakter powierzchniowy.

4. WŁASNOŚCI OTRZYMANYCH KRYSZTAŁÓW GaSb

W ramach badań przeprowadzono 8 procesów monokrystalizacji GaSb o średnicy 3 cale. Procesy prowadzone były z wykorzystaniem jako materiał wsadowy kawałków kryształów poprzednio otrzymanych. Tylko jeden proces (Cz-37) był w całości zintegrowany z syntezą *in-situ* (6N5 Ga i 6N Sb). Wszystkie kryształy były domieszkowane tellurem, a ilość domieszki była tak dobierana, aby uzyskać w każdym przypadku materiał typu *n* o koncentracji elektronów powyżej 3 x 10^{17} cm^{-3}. Tellur dodawano w postaci uprzednio zsyntezowanego Ga_2Te_3 (związek używany jako źródło domieszki tellurowej dla związków A^3B^5 zawierających gal). Przy komponowaniu wsadu GaSb domieszkowanego tellurem wykorzystywano wyniki prac badawczych, prowadzonych w latach ubiegłych [15 -16]. Straty antymonu były uzupełniane tak aby utrzymać stechiometrię materiału. Otrzymane obecnie kryształy miały stabilną średnicę ~ 81 mm, orientację <100> i ciężar ~ 1,9 kg. Przeprowadzane procesy cechują się bardzo dużą powtarzalnością.

Standardowo, dla pomiarów własności elektrycznych i strukturalnych płytki były wycinane z początku i końca otrzymanych kryształów. Dla kilku kryształów przygotowano, oprócz standardowych, także specjalne płytki testowe w celu zbadania osiowych i radialnych rozkładów parametrów elektrycznych oraz ujawnienia kształtu frontu krystalizacji (Rys. 4). Rozmieszczenie standardowych płytek pomiarowych pokazano na Rys. 9 na przykładzie kryształu Cz-37. Z płytek tych przygotowywane były próbki o wymiarach ~ 6 x 6 mm przeznaczone do pomiarów

http://rcin.org.pl



Rys. 9. Rozmieszczenie płytek pomiarowych w kryształach GaSb o średnicy 3 cale (Cz-37).
Fig. 9. Arrangement of wafers in 3-inch crystals (Cz-37) for different measurements.

hallowskich (oznaczone - Hall). Sąsiednie płytki (EPD) były szlifowane i trawione w celu ujawnienia dyslokacji oraz skrajne płytki (GDMS) przeznaczone do oceny czystości i zawartości domieszek metodą spektroskopii masowej z wyładowaniem jarzeniowym (GDMS - *Glow Discharge Mass Spectroscopy*).

4.1. Parametry elektryczne

Parametry elektryczne badane były w temperaturze pokojowej oraz w temperaturze ciekłego azotu. Pomiary były wykonywane na standardowych płytkach (Rys. 9) wyciętych z początkowej i końcowej części kryształu (z centralnej części płytki oraz z jej części brzegowej). Parametry elektryczne niektórych otrzymanych kryształów zawarte są w Tab. 1.

Kolorem czerwonym oznaczono w Tab. 1 wyniki dla próbek brzegowych przy pobocznym (SF) ścięciu bazowym (wg standardu SEMI) w odróżnieniu od próbek brzegowych z pobliża głównego (PF) ścięcia. Kolorem czarnym oznaczone są parametry próbek wyciętych z centralnej części płytki pomiarowej. Pomiary hallowskie (Tab. 1) pokazują, że zawsze w początkowej części kryształów koncentracja elektronów jest najwyższa w pobliżu pobocznego ścięcia bazowego (SF), natomiast w centralnej części płytki jest podobna jak w pobliżu głównego ścięcia (PF). W końcowej części kryształów w części centralnej koncentracja elektronów jest najmniejsza, a w pobliżu SF największa, choć różnice na obrzeżach płytki są niewielkie. Taki rozkład parametrów elektrycznych jest charakterystyczny dla płytek z kryształów GaSb domieszkowanych tellurem o orientacji (100) [16].

Jeśli zmianę koncentracji nośników w domieszkowanym tellurem krysztale GaSb w porównaniu z niedomieszkowanym GaSb otrzymaną z pomiarów hallowskich podzieli się przez koncentrację Te określoną metodą GDMS, otrzyma się aktywną część domieszki. W prowadzonych wcześniej pracach stwierdzono, że dla niewielkich ilości domieszki tellurowej (~ 30 mg/kg) zmiana koncentracji nośników w porównaniu do niedomieszkowanych kryształów odpowiada niemal dokładnie koncentracji Te oznaczonej metodą GDMS, natomiast dla kryształów

Nr kryształu	Te [mg/kg]	Położenie płytki [mm]		Koncentracja [cm^{-3}] (środek - brzeg PF/SF)	Ruchliwość [cm^2/Vs]	Rezystywność [Wcm]
Cz-35	125	300K	26	(4,89 - 3,64) x 10^{17}	2807 - 2526	(4,5 - 6,8) x 10^{-3}
			71	(0,61 - 1,05) x 10^{18}	1973 - 2280	(5,2 - 2,6) x10^{-3}
Cz-37	133	300K	19	(3,85 - 4,47) x 10^{17} 7,05 x 10^{17}	2749 - 2814 2663	(5,9 - 5,0) x10^{-3} 3,3 x10^{-3}
			83	(1,22 - 1,85) x 10^{18}	2067 - 2269	(2,5 - 1,5) x10^{-3}
		77K	19	(6,38 - 6,64) x 10^{17} 10,2 x 10^{17}	4971 - 5739 5860	(2,0 - 1,6) x10^{-3} 1,1 x10^{-3}
			83	(1,48 - 1,83) x 10^{18}	4922 - 6711	(8,6 - 5,1) x10^{-4}
Cz-38	141	300K	15	(4,28 - 9,54) x 10^{17}	2889 - 2538	(5,1 - 2,6) x10^{-3}
			20	(6,68 - 6,61) x 10^{17}	2371 - 2725	(3,9 - 3,5) x10^{-3}
			56	(6,11 - 8,94) x 10^{17}	2314 - 2328	(4,4 - 3,0) x10^{-3}
			74	(1,18 - 1,60) x 10^{18}	1233 - 1924	(4,3 - 2,1) x10^{-3}
			86	(3,10 - 5,87) x 10^{18}	1377 - 1228	(1,5 - 1,2) x10^{-3}
Cz-43	177	300K	10	(4,70 - 4,78) x 10^{17} 8,35 x 10^{17}	2674 - 2685 2405	(5,0 - 4,9) x10^{-3} 3,1 x10^{-3}
			81	(1,81 - 2,20) x 10^{18}	2111 - 2062	(1,6 - 1,4) x10^{-3}

Tab. 1 Parametry elektryczne 3-calowych domieszkowanych tellurem kryształów GaSb mierzone w 300 K i 77 K w centrum płytki (czarny) i na jej obrzeżach (PF/ SF).
Tab. 1 Electrical parameters of the 3-inch Te-doped GaSb crystals measured at room temperature and 77 K in the center (black) and on the periphery (PF/ SF) of the wafers.

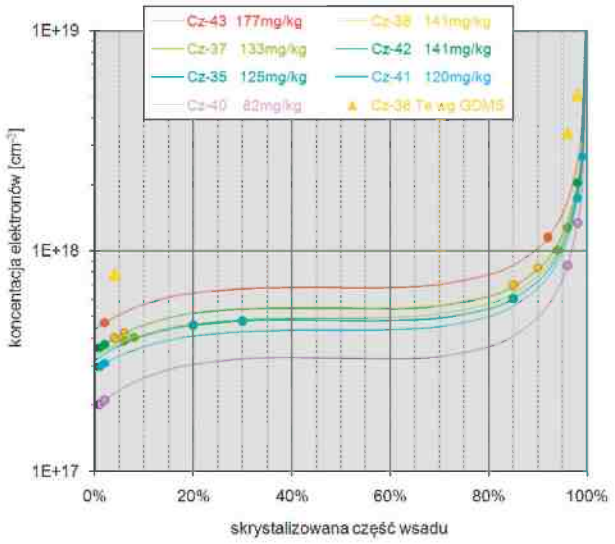
http://rcin.org.pl

o największej zastosowanej wtedy ilości telluru (~ 135 mg/kg) zmiana ta stanowi mniej niż połowę (zaledwie 0,42) zmierzonej metodą GDMS koncentracji Te [19, 21]. W badanej serii kryształów o średnicy 3 cale, zawartość Te zbadano metodą GDMS tylko dla jednego kryształu Cz-38 (żółte trójkąty na Rys. 10) i dodano dla porównania do zmierzonej koncentracji nośników. Koncentracji elektronów ~ 4 x 10^{17} cm^{-3} w początkowej części kryształu odpowiada koncentracja telluru 7,8 x 10^{17} cm^{-3} (22 ppm). W końcowej części kryształu natomiast dla koncentracji elektronów ~ 1,8 x 10^{18} cm^{-3} zmierzono koncentrację Te 4,2 x 10^{18} cm^{-3} (120 ppm). Zarówno w przypadku płytek z 2-calowych kryształów, jak i w aktualnej pracy otrzymujemy, że im więcej telluru, tym mniejsza jest aktywna część domieszki tellurowej [19, 21]. W przypadku kryształu Cz-38 maleje ona od wartości 0,67 (dla 22 ppm Te) do 0,42 na końcu kryształu (dla 120 ppm Te). Wartości te dobrze zgadzają się z zależnościami otrzymanymi w naszych wcześniejszych pracach [15 - 16] dotyczących domieszkowanych tellurem monokryształów GaSb.

Otrzymane dla 3-calowych kryształów GaSb wyniki pomiarów koncentracji elektronów mierzonej wzdłuż osi obrazują wykresy na Rys. 10. Krzywe na wykresie łączą wartości koncentracji elektronów (z pomiarów hallowskich) dla płytek wyciętych z różnych miejsc w otrzymanych kryształach. Są one próbą dopasowania do otrzymanych wyników (z pomiarów hallowskich i GDMS) teoretycznych rozkładów domieszki (wg zależności Pfanna i Tillera) przy uwzględnieniu aktywnej części Te oszacowanej na podstawie wcześniejszych prac.

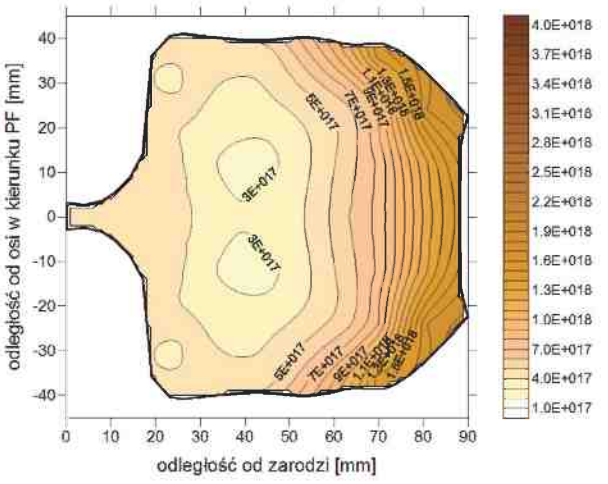
Dla kilku wybranych kryształów (Cz-35 i Cz-38) przygotowano specjalne płytki testowe wycięte wzdłuż ich osi tak, aby ich powierzchnia była płaszczyzną (01-1), a boczna krawędź odpowiadała głównemu ścięciu bazowemu PF (*Primary Flat* wg standardu SEMI). Płytki te umieszczone na folii przylepnej zostały pocięte na kwadraty o bokach 6 x 6 mm. W ten sposób przygotowano dla pomiarów hallowskich próbki, których rozmieszczenie w krysztale było dokładnie określone. Na podstawie zmierzonych na ww. próbkach parametrów elektrycznych zostały wykonane mapy koncentracji elektronów pokazane na Rys. 11- 12. W celu łatwiejszego porównania rozkłady pokazane są przy tej samej skali kolorystycznej, chociaż kryształy różnią się nieznacznie ilością dodanej do wsadu domieszki.

W początkowej części kryształów GaSb: Te obserwowany jest lekki wzrost koncentracji elektronów, a następnie spadek do wartości niższej niż w obszarze tuż przy zarodzi (Rys. 11). Najwyraźniejszy spadek koncentracji widoczny jest do ~ 40 mm od zarodzi, w odległości 10 ÷ 20 mm od osi kryształu



Rys. 10. Koncentracja elektronów wzdłuż osi kryształów GaSb:Te. Linie łączą wartości mierzone dla kryształów o numerach i ilościach dodanej do wsadu domieszki podanej w legendzie. Koncentrację Te określono dla kryształu Cz-38 metodą GDMS (żółte trójkąty).

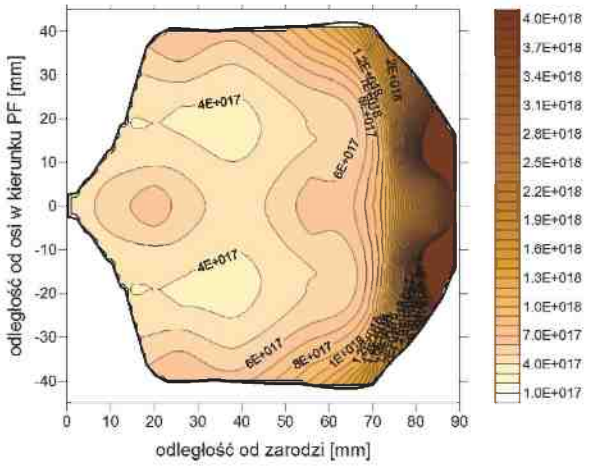
Fig. 10. Electron concentration distribution along the axis of the GaSb:Te crystals. Lines join the values obtained for crystals with numbers and Te doses provided in the legend. Tellurium concentration was estimated for the Cz-38 crystal by performing the GDMS analysis (yellow triangles).



Rys. 11. Rozkład koncentracji elektronów na płaszczyźnie (011) kryształu Cz-35 (ilość telluru we wsadzie 125 mg/kg) wykonany przy wykorzystaniu programu SURFER_8.

Fig. 11. Electron concentration distribution on the (011) plane of the Cz-35 crystal (tellurium dose in the charge - 125 mg/kg) measured with the use of SURFER_8 software.

http://rcin.org.pl



Rys. 12. Rozkład koncentracji elektronów na płaszczyźnie (011) kryształu Cz-38 (ilość telluru we wsadzie 141mg/kg) wykonany przy wykorzystaniu programu SURFER_8.
Fig. 12. Electron concentration distribution on the (011) plane of the Cz-38 crystal (tellurium dose in the charge - 141 mg/kg) measured with the use of SURFER_8 software.

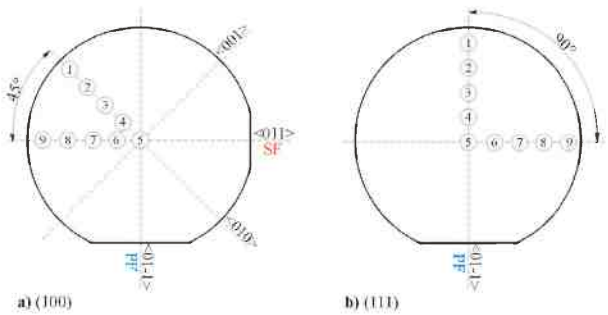
w kierunku głównego ścięcia bazowego (PF). W dalszej części kryształu koncentracja elektronów rośnie dość równomiernie, choć w każdym przypadku jest większa na obrzeżach niż w centralnej części kryształu.

Na przykładzie kryształu Cz-38 (Rys. 12) widoczne jest jeszcze wyraźniej, że początkowy wzrost koncentracji dotyczy głównie obszaru w pobliżu osi kryształu. W dalszej części znowu obserwuje się spadek koncentracji , aż do minimum w odległości ~ 35 mm od zarodzi oraz ~ 20 mm od osi kryształu w kierunku PF. Widoczny jest szybszy wzrost koncentracji niż w przypadku Cz-35, zwłaszcza w brzegowych obszarach kryształu. Po zakończeniu walcowej części kryształu następuje gwałtowny wzrost koncentracji elektronów związany z coraz większą koncentracją domieszki tellurowej. Dla 76 mm od końca zarodzi koncentracja elektronów wynosi 1,8 x 10^{18} cm^{-3}, a Te zmierzona metodą GDMS wynosi 4,2 x 10^{18} cm^{-3}. Tuż przed końcem kryształu (86 mm) koncentracja elektronów osiąga wartość 5,9 x 10^{18} cm^{-3}. Należy zauważyć, że w przypadku tego kryształu niemal cały wsad wyciągnięto z tygla pozostawiając w tyglu po procesie mniej niż 10 g (Rys. 7d). Koncentracja Te we wsadzie pod koniec procesu wzrostu kryształu mogła w tym przypadku znacznie przekroczyć wartość maksymalną rozpuszczalności telluru w GaSb (3 x 10^{19} cm^{-3}).

Mapy rozkładu koncentracji elektronów opracowane dla kryształów GaSb: Te o średnicy 3 cale przypominają otrzymane na podstawie wcześniejszych prac [16] dla dwucalowych kryształów antymonku galu. Charakterystyczne dla domieszkowania GaSb tellurem jest obniżenie koncentracji nośników w początkowej części kryształów, a następnie wzrost koncentracji elektronów zwłaszcza w części końcowej kryształu. Szczegółowe badania pokazują ponadto, że rozkład parametrów elektrycznych na płytkach o orientacji (100) nie jest izotropowy [22]. W początkowej partii kryształu najsilniejszy spadek koncentracji występuje w kierunku <01-1>, podczas gdy w kierunku <011> koncentracja rośnie. Dla płytek wyciętych z drugiej połowy kryształu rozkłady są bardziej regularne, wartości minimalne występują zawsze w centrum płytki, a na obrzeżach są większe, ale podobne dla różnych kierunków [22]. Pomimo zaobserwowanych niejednorodności w rozkładach własności elektrycznych parametry otrzymanych przez nas kryształów GaSb domieszkowanych tellurem są porównywalne z podawanymi w ofertach handlowych przez innych producentów. Zazwyczaj oferowane kryształy charakteryzują się koncentracją elektronów z zakresu 1 ÷ 9 x 10^{17} cm^{-3} przy ruchliwości 3500 ÷ 2500 cm^2/Vs, mierzonej w temperaturze pokojowej.

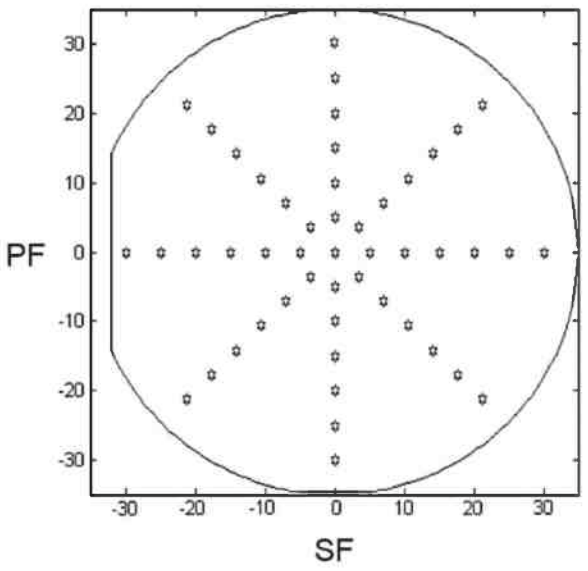
4.2. Parametry strukturalne

Dla większości monokryształów parametry strukturalne oceniane są na podstawie pomiaru gęstości dyslokacji (EPD - *Etch Pit Density*). Rozmieszczenie punktów pomiarowych dla płytek o orientacji (100) oraz (111) przy standardowej gęstości dyslokacji ujęte jest w normy (Rys. 13). Dla monokryształu podawana jest średnia (z 9 punktów pomiarowych) gęstość dyslokacji. W przypadku monokryształów niskodyslokacyjnych konieczne jest zliczanie jamek

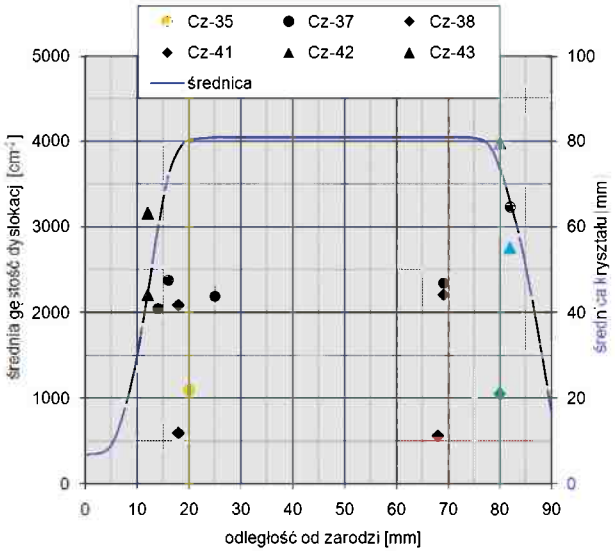


Rys. 13. Schemat rozkładu punktów do pomiaru EPD na płytkach (100) i (111).
Fig. 13. Typical arrangement of the points on the (100) and (111) wafers for the EPD measurement.

http://rcin.org.pl



Rys. 14. Schemat rozmieszczenia punktów przy pomiarze EPD dla niskodyslokacyjnych płytek GaSb o średnicy 3 cale i orientacji (100).
Fig. 14. Arrangement of the points on the 3-inch low--dislocation density (100) oriented GaSb wafers for the EPD measurement.



Rys. 15. Średnie wartości gęstości dyslokacji na płytkach z 3-calowych kryształów GaSb o podobnym profilu (średnica ~ 81 mm).
Fig. 15. Average values of etch pit density on wafers - obtained from 3-inch GaSb crystals with a similar profile (diameter ~ 81 mm).

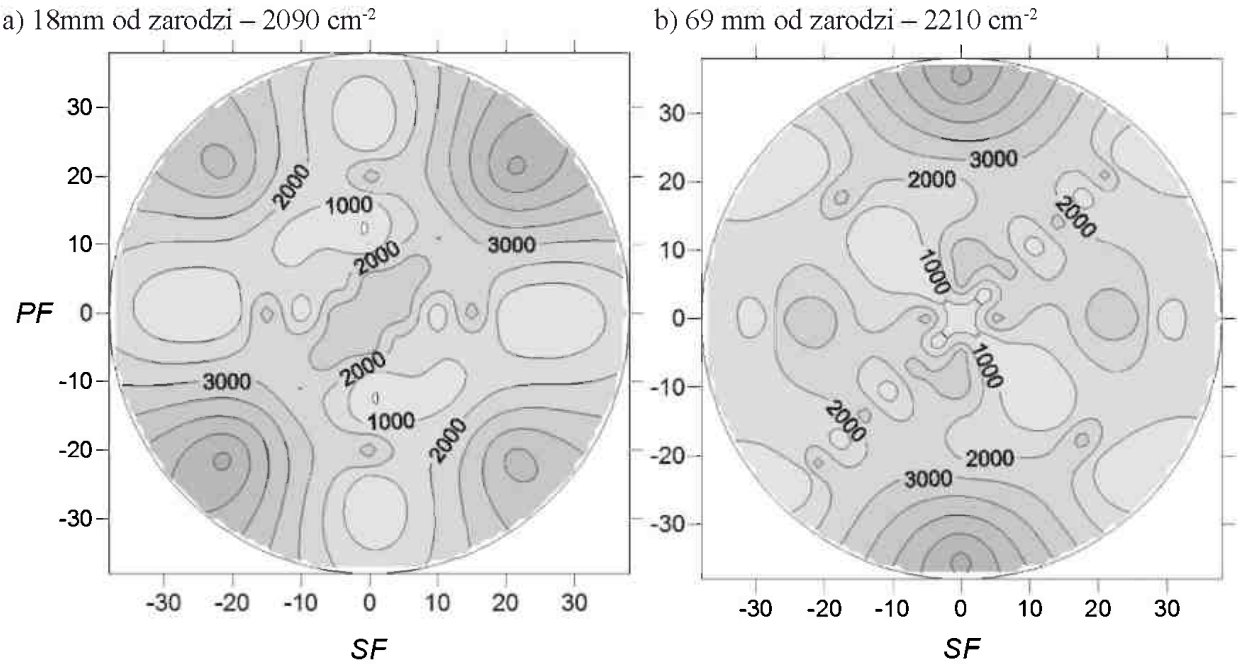
trawienia z większej ilości punktów (nawet 64).

Ujawnianie dyslokacji na płaszczyźnie (100) w przypadku GaSb nie jest łatwe. Antymonek galu jest materiałem stosunkowo miękkim. Płytki wycięte w celu ujawnienia obrazu dyslokacji koniecznie muszą zostać wyszlifowane w celu usunięcia warstwy uszkodzonej o grubości conajmniej 80 μm. Kolejnym etapem przygotowania jest polerowanie chemiczne i natychmiast po wypłukaniu, trawienie ujawniające dyslokacje. Ważne jest jak najszybsze przeprowadzenie trawienia chemicznego, gdyż GaSb bardzo łatwo ulega utlenieniu, nawet w temperaturze pokojowej. Tlenki blokują działanie mieszanki trawiącej i często uniemożliwiają uzyskanie wyraźnego obrazu dyslokacji. Dodatkowo jamki dyslokacyjne wytrawione na płaszczyźnie (100) mają niewielkie wymiary (~ 20 μm), co bardzo utrudnia ich zliczanie. Procedury ujawniania dyslokacji i chemicznego trawienia zastosowane w tej pracy omówione zostały we wcześniejszych pracach dotyczących GaSb [18 - 20].

Monokryształy GaSb charakteryzują się dość niską gęstością dyslokacji (rzędu 10^3 cm^{-2}). W takim przypadku należy więc zastosować pomiar wielopunktowy. Wartości EPD dla monokryształów GaSb: Te o średnicy 3 cale otrzymanych w tej pracy podane są w oparciu o zliczanie jamek trawienia z 49 punktów rozmieszczonych na płytce według schematu przedstawionego na Rys. 14. Dla standardowych płytek pomiarowych obliczono średnie wartości gęstości dyslokacji (EPD) na podstawie pomiaru wielopunktowego. Otrzymane wyniki przedstawiono na Rys. 15 w funkcji położenia płytki pomiarowej (odległości od zarodzi). Na wykresie pokazany został również typowy profil średnicy kryształu 3-calowego GaSb (rzeczywiste profile otrzymanych kryształów były bardzo podobne – Rys. 4 i Rys. 9). W końcowej części stożka (~15 mm od zarodzi na Rys. 15) widoczny jest stosunkowo wysoki poziom EPD ($2 \div 3 \times 10^3$ cm^{-2}) związany wysokimi naprężeniami w szybko rozszerzającym się krysztale. Po przejściu na część walcową gęstość dyslokacji maleje zazwyczaj do wartości poniżej 2×10^3 cm^{-2}. W dalszej walcowej części kryształu EPD nie przekracza 2×10^3 cm^{-2}, ale na płytkach wyciętych ze stożkowego zakończenia kryształu gęstość dyslokacji szybko rośnie (do 4×10^3 cm^{-2}) prawdopodobnie wskutek naprężeń spowodowanych obecnością dużej ilości atomów domieszki (Te).

Na Rys. 16 przedstawiono przykładowe mapy rozkładu EPD przygotowane dla płytek z początku i końca monokryształu Cz-38 (przy zastosowaniu schematu rozmieszczenia punktów pomiarowych jak na Rys. 14). Maksymalne zagęszczenia dyslokacji w początkowej części kryształu (18 mm od zarodzi) występują na brzegach płytki w kierunkach <010> i <001>. Jest to charakterystyczny rozkład EPD na płytkach o orientacji (100). Na płytce z końca krysz-

http://rcin.org.pl



Rys. 16. Przykładowe mapy rozkładu EPD na płytkach o orientacji (100) z kryształu Cz 38 na podstawie zliczeń jamek trawienia: a) na początku i b) na końcu kryształu.
Fig. 16. EPD distribution across the (100) oriented wafers obtained from the Cz-38 crystal estimated by etch pit counting: a) at the beginning and b) at the end of the crystal body.

talu maksymalne zagęszczenie dyslokacji występuje również na brzegach płytki, ale w kierunku <011> odpowiadającym pobocznemu ścięciu bazowemu (wg standardu SEMI – Rys. 13). W tym obszarze płytek GaSb domieszkowanych tellurem występuje zazwyczaj maksymalna koncentracja elektronów.

Średnia gęstość dyslokacji dla 3-calowej płytki GaSb: Te wynosi ~ 2 x 10^3 cm^{-2} i jest jest zbliżona do wartości mierzonej w kryształach GaSb o średnicy 2 cale.

5. PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ

Opracowane zostały warunki technologiczne otrzymywania metodą Czochralskiego monokryształów GaSb o średnicy 3" w niskociśnieniowym urządzeniu przy wykorzystaniu układu termicznego stosowanego dotychczas do otrzymywaniu monokryształów GaSb o średnicy 2 cale. Dużym utrudnieniem jest narastająca w czasie procesu monokrystalizacji ilość wytrąceń na powierzchni stopionego wsadu. Zjawisko to nasila się po przegrzaniu koniecznym do stopienia materiału wsadowego. Dodatkowo drgania mechaniczne i fluktuacje temperatury występujące w urządzeniu mogą być powodem wzrostu defektów (łuki, wstawki). Stosowanie wysokiej czystości materiałów wsadowych (gal, antymon) oraz wodoru jest koniecznym warunkiem dla procesu monokrystalizacji. Przeprowadzone badania pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

1. Stwierdzono, że w urządzeniu GK2 w układzie termicznym stosowanym dotychczas do otrzymywania 2-calowych monokryształów GaSb przy załadunku ~ 1960 g można uzyskać kryształ o stabilnej średnicy ~ 81 mm i ciężarze ~ 1,9 kg. Kształt front ukrystalizacji w każdym etapie wzrostu kryształu jest wypukły. Układ zapewnia odpowiednie warunki termiczne dla wzrostu monokrystalicznego.

2. Dla otrzymania 3-calowych monokryształów należy stosować zintegrowany proces syntezy *in-situ* i monokrystalizacji. Poprawia to czystość wsadu w trakcie procesu dając większe prawdopodobieństwo uzyskania monokryształu. Zintegrowany proces syntezy i monokrystalizacji jest również korzystny ze względów ekonomicznych, koszty są obniżane również poprzez ograniczenie ilości etapów technologicznych towarzyszących wytwarzaniu monokryształu.

3. W celu uniknięcia przekroczenia naprężeń krytycznych w przypadku monokryształów GaSb domieszkowanych tellurem należy kończyć proces monokrystalizacji pozostawiając w tyglu ~ 80 g (4%) wsadu.

4. Stwierdzono, że dla kryształów GaSb: Te o średnicy 3 cale rozkłady koncentracji elektronów

http://rcin.org.pl

zarówno na płytce jak i rozkłady osiowe są podobne do obserwowanych dla kryształów dwucalowych. Na płytkach o orientacji (100) występuje charakterystyczny anizotropowy rozkład koncentracji elektronów. Wyraźne różnice w radialnym rozkładzie koncentracji elektronów występują w kierunkach <01-1>, <011> oraz <010>. W rozkładach osiowych koncentracji elektronów występuje obniżenie wartości koncentracji elektronów w początkowej części kryształów.

5. Średnia gęstość dyslokacji na płytkach o średnicy 3 cale i orientacji (100) wynosi ~ 2 x 10^3 cm^{-2}. Stwierdzono wpływ koncentracji domieszki (Te) na rozkład gęstości dyslokacji na płytkach z końcowej części kryształu.

LITERATURA

[1] Milnes A.G., Polyakov A.Y.: Review – Gallium antimonide device related properties, *Solid State Electr.*, 1993, 36, 803-818

[2] Doerschel J., Geissler U.: Characterization of extended defects in highly Te-doped <111> GaSb single crystals grown by the Czochralski technique, *J. Cryst. Growth,* 1992, 121, 781-789

[3] Tsang W.T., Chiu T.H., Kisker W., Ditzenberger J.A.: Molecular beem epitaxial growth of $In_{1-x}Ga_xAs_{1-y}Sb_y$ lattice matched to GaSb, *Appl. Phys. Lett.,* 1985, 46, 283-285

[4] Lee H., York P.K., Menna R.J., Martinelli R.U., Garbuzov D., Narayan S.Y.: 2,78 μm InGaSb/AlGaSb multiple quantum-well lasers with metastable InGaAsSb wells grown by molecular beem epitaxy, *J. Cryst. Growth,* 1995, 150, 1354-1357

[5] Garbuzov D.Z., Martinelli R.U., Menna R.J., York P.K., Lee H., Narayan S.Y., Connolly J.C.: 2.7-μm InGaAsSb/AlGaAsSb laser diodes with continous--wave operation up to – 39 °C, *Appl. Phys. Lett.,* 1995, 67, 1346-1348

[6] Ducanchez A., Cerutti L., Grech P., Genty F., Tournie E.: Mid-infrared GaSb-based EP-VCSEL emitting at 2.63 μm, *Electr. Lett.,* 2009, 45, 265-267

[7] Motyka M., i in.: Optical properties of GaSb-based type II quantum wells as the active region of midinfrared interband cascade lasers for gas sensing applications, *Appl. Phys. Lett.,* 2009, 94, 251901

[8] Lackner D., i in: Growth of InAsSb/InAs MQWs on GaSb for mid-IR photodetector applications, *J. Cryst. Growth,* 2009, 311, 3563-3567

[9] Anikeev S., Donetsky D., Belenky G., Luryi S., Wang C.A., Borrego J.M., Nichols G.: Measurement of the Auger recombination rate in p-type 0.54 eV GaInAsSb by time resolved photoluminescence, *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 83, 3317-3319

[10] Luca S., Santailler J.L., Rothman J., Belle J.P., Calvat C., Basset G., Passero A., Khvostikov V.P., Potapovich N.S., Levin R.V.: GaSb crystals and wafers for photovoltaic devices, *J. Sol. Ener. Eng.,* 2007, 129, 304-313

[11] Khvostikov V.P., Santailler J.L, Rothman J., Bell J.P., Couchaud M., Calvat C., Basset G., Passero A., Khvostikova O.A., Shvarts M.Z.: Thermophotovoltaic GaSb Cells Fabrication and Characterization, *AIP Conf. Proc.,* 2007, 890, 198-207

[12] Afrailov M.A., Andreev I.A., Kunitsyna E.V., Mikhailova M.P., Yakovlev Y.P., Erturk K.: Gallium antimonide-based photodiodes and thermophotovoltaic devices, *AIP Conf. Proc.,* 2007, 899, 447-448

[13] Dutta P.S., Bhat H.L.: The physics and technology of gallium antimonide: An emerging optoelectronic material, *J. Appl. Phys.,* 1997, 81, 5821-5870

[14] Mirowska A. i in.: Dobór warunków wzrostu monokryształów antymonku galu (GaSb) o orientacji <111> oraz <100> metodą Czochralskiego, 2008, sprawozdanie z pracy statutowej ITME

[15] Mirowska A. i in.: Opracowanie metody otrzymywania monokryształów i płytek GaSb domieszkowanych na typ n oraz typ p, 2009, sprawozdanie z pracy statutowej ITME

[16] Mirowska A. i in.: Badanie jednorodności rozkładu własności fizycznych monokryształów GaSb domieszkowanych tellurem, 2010, sprawozdanie z pracy statutowej ITME

[17] Mirowska A. i in.: Opracowanie warunków otrzymywania monokryształów GaSb o średnicy 3" metodą Czochralskiego, 2011, sprawozdanie z pracy statutowej ITME

[18] Mirowska A., Orłowski W., Bańkowska A., Hruban A.: Dobór warunków wzrostu monokryształów antymonku galu w kierunku <111> oraz <100> metodą Czochralskiego, *Mat. Elektron.*, 2009, 37/2, 3-15

[19] Mirowska A., Orłowski W.: Domieszkowanie monokryształów antymonku galu na typ przewodnictwa n oraz na typ p, *Mat. Elektron.,* 2010, 38/1, 17-32

[20] Mirowska A., Orłowski W., Bańkowska A.: Monokryształy antymonku galu (GaSb) otrzymane metodą Czochralskiego, *Elektronika,* 2010, 1, 53-55

[21] Mirowska A., Orłowski W., Piersa M.: Jednorodność własności elektrycznych monokryształów antymonku galu domieszkowanych tellurem, *Mat. Elektron.,* 2011, 39/4, 3-21

[22] Mirowska A., Orłowski W.: Influence of growth conditions and doping on physical properties of gallium antimonide single crystals, *Acta Physica Polonica A,* 2012, 122/6, 1111-1114

[23] Stepanek B., Sestakova V., Sestak J.: Analiza porów-

http://rcin.org.pl

nawcza monokryształów GaSb otrzymanych różnymi metodami, *Nieograniczeskie Mat.*, 1993, 29, 1210-1215

[24] Meinardi F., Parisini A., Tarricone L.: A study of the electrical properties controlled by residual acceptors in gallium antimonide, *Semicond. Sci. Technol.*, 1993, 8, 1985-1922

[25] Hakala M., Puska M.J., Nieminen R.M.: Native defects and self-diffusion in GaSb, *J. Appl. Phys.*, 2002, 91, 4988-4994

[26] 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.*, 2004, 85, 384-386

[27] Lui M.K., Ling C.C.: Liquid encapsulated Czochralski grown undoped p-type gallium antimonide studied by temperature-dependent Hall measurement, *Semicond. Sci. Technol.*, 2005, 20, 1157-1161

[28] Hayakawa Y., Saitou Y., Sugimoto Y., Kumagawa M.: Analysis of impurity concentration distributions in pulled semiconductor crystals, *J. El. Mat.*, 1990, 19, 145-149

[29] Mimkes J., Sestakova V., Nassr K.M., Lubbers M., Stepanek B.: Diffusion mobility and defect analysis in GaSb, *J. Cryst. Growth,* 1998, 187, 355-362

[30] Sunder W.A., Barns R.L., Kometani T.Y., Parsey J.M., Laudise R.A.: Czochralski growth and characterization of GaSb, *J. Cryst. Growth*, 1986, 78, 9-18

[31] Velazquez-Hernandez R., Garcia-Rivera R., Rodriguez-Garcia M.E., Jimenez-Sandoval S., Mendoza--Alvarez J.G., Garcia J.A.: Photothermal, photocaccier and Raman characterization of Te-doped GaSb, *J. Appl. Phys.,* 2007, 101, 023105

[32] Milvidskaya A.G., Polyakov A.Y., Kolchina G.P., Milnes A.G., Govorkov A.V., Smirnov N.B., Tunitskaya I.V.: The properties of heavily compensated high resistivity GaSb crystals, *Mat. Sci. Eng.,* 1994, B22, 279-282

[33] Stepanek B., Sourek Z., Sestakova V., Sestak J., Kub J.: Study of low Te-doped GaSb single crystals, *J. Cryst. Growth,* 1994, 135, 290-296

[34] Sestakova V., Stepanek B.: Doping of GaSb single crystals with various elements, *J. Cryst. Growth*, 1995, 146, 87-91

[35] Dutta P.S., Prasad V., Bhat H.L.: Carrier compensation and scattering mechanisms in p-GaSb, *J. Appl. Phys.*, 1996, 80, 2847-2853

[36] Danilewsky A.N., Lauer S., Meinhardt J., Benz K.W., Kaufmann B., Hofmann R., Dornen A.: Growth and characterization of GaSb bulk crystals with low acceptor concentration, *J. El. Mat.,* 1996, 25, 1082-1087

[37] Pino R., Ko Y., Dutta P.S.: Native defect compensation in III-antimonide bulk substrates, *Int. J. High Speed Electr. Syst.,* 2004, 14, 658-663

[38] Hurle D.T.J., Rudolph P.: A brief history of defect formation, segregation, faceting and twinning in melt grown semiconductors, *J. Cryst. Growth*, 2004, 264, 550-564

[39] Ohmori Y., Sugii K., Akai S., Matsumoto K.: LEC growth of Te-doped GaSb single crystals with uniform carrier concentration distribution, *J. Cryst. Growth,* 1982, 60, 79-85

[40] Pfann W.G., *J. Metals,* 1952, 194, 747

[41] Dutta P.S., Ostrogsky A.: Nearly diffusion controlled segregation of tellurium in GaSb, *J. Cryst. Growth,* 1998, 191, 904-908

[42] Tiller W.A., Jackson K.A., Rutter J.W., Chalmers B.: The redistribution of solute atoms during the solidification of metals, *Acta Met.*, 1953, 1, 428

[43] Nakamura T., Nishinaga T., Ge P., Huo C.: Distribution of Te in GaSb grown by Bridgman technique under microgravity, *J. Cryst. Growth,* 2000, 211, 441-445

[44] Sestakova V., Stepanek B., Sestak J.: Te-doped GaSb crystals grown in ionized hydrogen atmosphere, *J. Cryst. Growth*, 1997, 181, 290-292

[45] Dutta P.S., Ostrogorsky A.G.: Segregation of tellurium in GaSb single crystals and associated diffusion coefficient in the solute layer, *J. Cryst. Growth,* 1999, 197, 749-754

http://rcin.org.pl