SUMMARY

GROWTH OF GALLIUM ANTIMO-NIDE SINGLE CRYSTALS IN <111> AND <100> DIRECTIONS BY CZOCHRALSKI METHOD

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

Czochralski crystal growth has been applied. The influence of charge material purity as well as other technological parameters on electrical properties of GaSb crystals was investigated. Undoped gallium antimonide single crystals were obtained with carrier concentration in the range $1 \div 2 \times 10^{17}$ cm⁻³ and carrier mobility $600 \div 700$ cm²/Vs. First attempts of doping GaSb were made. The influence of doping (the way of doping and dopant quantity) on crystal parameters was also investigated.

Keywords: GaSb, crystal growth, doping electrical properties

WPŁYW CZĄSTECZEK WODY W B₂O₃ NA WŁAŚCIWOŚCI NIEDOMIESZKOWANYCH MONOKRYSZTAŁÓW InAs OTRZYMYWANYCH METODĄ CZOCHRALSKIEGO

Wacław Orłowski¹, Andrzej Hruban¹, Aleksandra Mirowska, Stanisława Strzelecka¹

¹Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919, Warszawa e-mali: wacław.orlowski@itme.edu.pl

Opracowano warunki otrzymywania metodą Czochralskiego z hermetyzacją cieczową (Liquid Encapsulated Czochralski – LEC) bardzo czystych niedomieszkowanych monokryształów InAs typu n o ruchliwości elektronów μ >22000 cm²/Vs i koncentracji elektronów n<3x10¹⁶ cm⁻³ w 300 K. Zbadano wpływ zawartości cząsteczek wody w topniku (B₂O₃) stosowanym do hermetyzacji stopionego wsadu na parametry elektryczne kryształów oraz na zawartość w nich domieszek resztkowych. Zbadano również wpływ czasu wygrzewania stopionego wsadu przed procesem krystalizacji na własności otrzymanych kryształów.

Słowa kluczowe: InAs, LEC, B₂O₃, własności elektryczne

1. WSTĘP

Arsenek indu (InAs) jest związkiem półprzewodnikowym z grupy $A^{III}B^V$, który charakteryzuje się specyficznymi parametrami elektrycznymi: małą szerokością przerwy energetycznej – 0,35 eV (w porównaniu do GaP – 2,26 eV, GaAs – 1,42 eV, InP – 1,35 eV) oraz dużą ruchliwością elektronów w materiale niedomieszkowanym $\mu > 20000$ cm²/Vs w 300 K (SI-GaAs ~ 8000 cm²/Vs, InP ~ 4000 cm²/Vs). Stała sieci dla InAs wynosi 6,0584 Å (GaP ~ 5,45 Å, GaAs ~ 5,65 Å, InP ~ 5,87 Å). Koncentracja samoistna nośników ładunku dla tego materiału wynosi n_i~ 1x10¹⁵ cm⁻³ w 300 K. Płytki z InAs służą jako podłoża do osadzania warstw epitaksjalnych dwu- i wieloskładnikowych (InAs, GaSb, AlSb, GaAsSb, AlAsSb, AlGaAsSb itp.), na bazie których budowane są diody tunelowe, diody Schottky'ego, tranzystory bipolarne. Arsenek indu znajduje zastosowanie m.in. w czujnikach pola magnetycznego oraz fotodetektorach na zakres promieniowania 1-3 µm.

Celem badań było opracowanie warunków otrzymywania niedomieszkowanych monokryształów InAs typu *n* o bardzo dobrych parametrach elektrycznych, tj. o koncentracji elektronów n < $3x10^{16}$ cm⁻³ i ruchliwości $\mu \sim (22 - 24) \times 10^3$ cm²/Vs. Są to najwyższe parametry monokryształów InAs otrzymywanych na świecie. W literaturze brak jest szerszych publikacji na temat badań warunków technologicznych otrzymywania monokryształów InAs metodą LEC. Prace badawcze związane z otrzymywaniem InAs były prowadzone w ITME [1-3]. W ITME były również prowadzone badania dotyczące warunków otrzymywania monokryształów GaAs i InP [4] oraz GaP [5] o wysokim stopniu czystości.

Parametry elektryczne monokryształów niedomieszkowanych zależą głównie od zawartości w nich domieszek resztkowych oraz od ich struktury defektowej (centra defektowe). Zawartość domieszek resztkowych w kryształach InAs zależy od następujących czynników:

- czystości materiałów wejściowych (As, In, B₂O₃),
- parametrów technologicznych procesu krystalizacji (metody syntezy i krystalizacji, czasu trwania tych procesów, zawartości cząsteczek wody w topniku stosowanym do hermetyzacji itp.), które mogą powodować wprowadzanie niektórych pierwiastków do materiału lub ich uwalnianie się.

W niniejszej pracy skoncentrowano się głównie na zbadaniu wpływu niektórych parametrów procesu krystalizacji, tj. zawartości cząsteczek wody w B₂O₃ stosowanym do hermetyzacji metodą LEC oraz czasu trwania procesu na parametry elektryczne otrzymanych kryształów. Uwalnianie się z wsadu w czasie procesu krystalizacji niektórych pierwiastków lub ich wprowadzanie z otoczenia spowodowane jest reakcjami chemicznymi zachodzącymi w tyglu w czasie procesów syntezy i monokrystalizacji InAs. Sa to reakcje pomiędzy stopionym wsadem (InAs) i materiałem tygla (SiO₂), a także reakcje zachodzące na powierzchni rozdziału InAs-B₂O₂. Przebieg tych reakcji redukcji lub wymiany, ich kierunek i intensywność jest stymulowany zawartością cząsteczek wody w B₂O₃ [6].

Na podstawie analizy literatury dotyczącej otrzymywania bardzo czystych, o wysokich parametrach elektrycznych związków A^{III}B^V można stwierdzić, że dotychczasowe badania prowadzone na świecie dotyczyły głównie otrzymywania SI-GaAs [6 - 8]. Brak jest publikacji dotyczących badania zjawisk zachodzących przy otrzymywaniu monokryształów InAs, GaP i InP metodą LEC.

2. ANALIZA REAKCJI CHEMICZ-NYCH ZACHODZĄCYCH W TY-GLU W TRAKCIE PROCESU KRYSTALIZACJI InAs

Analogicznie jak w przypadku otrzymywania arsenku galu [6 - 8] i GaP [5] można opisać zjawiska zachodzące w tyglu ze stopionym wsadem InAs. Na Rys. 1 przedstawione zostały możliwe sposoby autodomieszkowania, a na Rys. 2 kierunki migracji produktów reakcji.



Rys. 1. Ilustracja warunków autodomieszkowania InAs. **Fig. 1.** Illustration of auto-doping conditions in InAs.



Rys. 2. Ilustracja kierunków migracji produktów reakcji.

Fig. 2. Illustration of migration directions of reactions products.

W trakcie procesów krystalizacji InAs metodą LEC możliwe jest zachodzenie następujących reakcji:

 utleniania się elementów grafitowych układu termicznego (nagrzewnik, tygiel, ekrany):

$$C_{grafit} + H_2 O_{z atm} \rightarrow CO_{do atm} + H_{2 do atm}$$
 (1)

$$2C_{grafit} + O_{2 z atm} \rightarrow 2CO_{do atm}$$
(2)

których przebieg zależy od zawartości O_2 i H_2O w atmosferze wytworzonej w komorze roboczej urządzenia (ciśnienia gazów resztkowych przed procesem, zawartości cząsteczek wody w topniku, czystości gazu ochronnego Ar),

 reakcji zachodzących na powierzchni rozdziału stopiony wsad-topnik:

 $\begin{array}{l} \operatorname{CO}_{2 \ z \ atm} \ + \ 2\operatorname{In}_{z \ wsadu} \ \overrightarrow{} \ \operatorname{C}_{do \ wsadu} \ + \ \operatorname{In}_{2} \operatorname{O}_{do \ topnika} \ , (3) \\ \operatorname{H}_{2} \operatorname{O}_{z \ topnika} \ + \ \operatorname{C}_{z \ wsadu} \ \overrightarrow{} \ \operatorname{CO}_{do \ atm} \ + \ \operatorname{H}_{2 \ do \ atm} \ , (4) \\ \operatorname{B}_{2} \operatorname{O}_{3} \ + \ 3\operatorname{C}_{z \ wsadu} \ \overrightarrow{} \ 3\operatorname{CO}_{do \ atm} \ + \ 2\operatorname{B}_{do \ wsadu} \ , (5) \\ \operatorname{B}_{2} \operatorname{O}_{3} \ + \ 6\operatorname{In}_{z \ wsadu} \ \overrightarrow{} \ 2\operatorname{B}_{do \ wsadu} \ + \ 3\operatorname{In}_{2} \operatorname{O}_{do \ topnika} \ , (6) \\ \operatorname{H}_{2} \operatorname{O}_{z \ topnika} \ + \ 2\operatorname{In}_{z \ wsadu} \ \overrightarrow{} \ \operatorname{H}_{2 \ do \ atm} \ + \ \operatorname{In}_{2} \operatorname{O}_{do \ topnika} \ , (7) \end{array}$

reakcji wsadu z materiałem tygla (przy użyciu tygli z SiO₂):

$$\begin{aligned} \operatorname{SiO}_{2 \operatorname{ztygla}} &+ \operatorname{4In}_{\operatorname{ze wsadu}} \xrightarrow{\rightarrow} 2\operatorname{In}_{2}\operatorname{O}_{\operatorname{do topnika}} + \operatorname{Si}_{\operatorname{do wsadu}}, (8) \\ \operatorname{Si}_{\operatorname{ze wsadu}} &+ 2\operatorname{H}_{2}\operatorname{O}_{\operatorname{z topnika}} \xrightarrow{\rightarrow} \operatorname{SiO}_{2 \operatorname{do topnika}} + 2\operatorname{H}_{2 \operatorname{do atm}}. (9) \end{aligned}$$

W wyniku reakcji (3) ÷ (9) może następować wprowadzanie do wsadu lub uwalnianie do atmosfery komory węgla, boru, krzemu oraz zmiana składu chemicznego wsadu (uwalnianie się In). W trakcie procesu krystalizacji wsad może się oczyszczać z innych domieszek resztkowych "R" wg schematycznej zależności:

$$[R]_{ze wsadu} + n[H_2O]_{z topnika} \rightarrow [RO_n]_{do topnika} + n[H_2]_{do atm} (10)$$

Na podstawie badań własnych dotyczących GaAs, InP [4], GaP [5] oraz danych literaturowych dotyczących GaAs [6 - 7] można stwierdzić, że przebieg reakcji opisanych zależnościami (3) \div (10) zależy głównie od zawartości cząsteczek wody w B₂O₃ oraz czasu trwania procesu monokrystalizacji.

3. EKSPERYMENT

Procesy syntezy i monokrystalizacji InAs prowadzone były w niskociśnieniowym urządzeniu typu GK-2. Konstrukcja urządzenia umożliwia przeprowadzenie w nim zintegrowanego procesu syntezy związku metodą injekcyjną (wstrzykiwania par As do stopionego In) oraz procesu monokrystalizacji. Przeprowadzono procesy monokrystalizacji stosując wsad polikrystaliczny oraz zintegrowane procesy syntezy i monokrystalizacji. Schemat układu termicznego oraz procesu syntezy metodą injekcyjną przedstawiono na Rys. 3.

Parametry procesów syntezy były następujące: tygiel kwarcowy ϕ 111 mm, arsen 7N (Furokawa Co. Ltd.) 570 g, ind 6N5 (Indium Corp.) 846 g, B₂O₃ (ITME) 220 g, ciśnienie argonu 1,0 -1,4 bar, temperatura nagrzewnika 1250°C. Procesy monokrystalizacji prowadzone były przy następujących parametrach: orientacja zarodzi <100> lub <111>, prędkość obrotowa zarodzi 8 - 18 obr/min, prędkość obrotowa tygla 2-6 obr/min (obroty przeciwne do obrotów zarodzi), prędkość podnoszenia zarodzi 15-20 mm/h.

Czynnikami zmiennymi w procesach krystalizacji były: czas wygrzewania wsadu w tyglu po procesie



1 - nagrzewnik, 2 - tygiel, 3 - ampuła z As, 4 - uchwyt ampuły, 5 - zaródź, 6 - termopara

Rys. 3. Schemat procesu syntezy InAs metodą injekcyjną w komorze roboczej urządzenia GK-2.

Fig. 3. InAs synthesis by injection method inside the chamber of GK-2 puller.

syntezy lub po stopieniu polikrystalicznego wsadu oraz zawartość cząsteczek wody w B_2O_3 (tzw. wilgotność topnika). Należy dodać, że trójtlenek boru stosowany do hermetyzacji w procesach syntezy i monokrystalizacji był wytworzony w ITME wg własnej technologii [9]. Opracowane w ramach tej technologii procedury pozwalają na otrzymywanie B_2O_3 o ściśle określonej zawartości H_2O w przedziale 100-2000 ppm. Opracowano również metodę pomiaru tego parametru przy pomocy spektrofotometru korzystając z zależności między zawartością cząsteczek wody w topniku a transmitancją w obszarze fal o długości 2400-3200 nm.

Do procesów krystalizacji stosowano topnik o różnej zawartości H_2O mieszczącej się w przedziale 300-1800 ppm. Celem tych prób było znalezienie optymalnych warunków, w których zachodziłyby procesy uwalniania się z wsadu do atmosfery komory roboczej domieszek resztkowych (reakcje (4) - (5), (9) i (10)), a nie zachodziły reakcje dodatkowego domieszkowania. Dotyczy to szczególnie krzemu (procesy w tyglach kwarcowych).

Drugim czynnikiem mogącym mieć wpływ na zmianę zawartości domieszek resztkowych, a tym samym i na parametry elektryczne materiału, jest czas wygrzewania stopionego wsadu przed procesem krystalizacji. W procesach stosowano krótki czas wygrzewania 3 - 5 h oraz długi ~24 h. Podobne badania przeprowadzone były przypadku otrzymywania monokryształów GaAs i opisane w literaturze [6 - 8].

3.1. Wyniki badań parametrów elektrycznych

Na Rys. 4 pokazano zdjęcie przykładowego monokryształu InAs otrzymanego metodą LEC. Jest to monokryształ nr 99 o orientacji <100> i ciężarze ~1400 g otrzymany w zintegrowanym procesie syntezy i monokrystalizacji. Proces syntezy przeprowadzono metodą wstrzykiwania par arsenu do stopionego indu (Rys. 3). Defekty widoczne w dolnej części kryształu związane są ze zwiększonym nadmiarem arsenu w stopionym wsadzie w końcowej części procesu (początkowy nadmiar arsenu w stosunku do składu stechiometrycznego wynosił ~1%).

W Tab. 1 przedstawione zostały parametry elektryczne kryształów (rezystywność, ruchliwość i koncentracja elektronów) zmierzone na płytkach wyciętych z ich części początkowej i końcowej.



Rys. 4. Fotografia monokryształu InAs otrzymanego metodą LEC (ϕ 2").

Fig. 4. Photo of LEC grown InAs single crystal (ϕ 2").

Tabela 1. Parametry elektryczne niedomieszkowanych monokryształów InAs w 300 K. **Table 1.** Electrical parameters of undoped InAs single crystals in 300 K.

Nr kryszt.	Rodzaj wsadu		Zawartość H ₂ O w topniku [ppm]		Czas wy-	Koncentracja elektronów	Rezystywność	Ruchliwość
	$^{*})^{1}$	czystość	przed pr.	po proc.	grz. [h]	[cm ⁻³] w 300K	w 300K	w 300K
74	S	As 7N In 6N5	280	bd.	4	2,21 x10 ¹⁶	1,28 x10 ⁻²	21976
75	Р	kr.74	380	bd.	4	2,19 x10 ¹⁶	1,32 x10 ⁻²	21649
97	S	As 7N In 6N5	1020	400	3	2,15 x10 ¹⁶	1,22 x10 ⁻²	23800
98	S	As 7N In 6N5	1020	380	24	2,18 x10 ¹⁶	1,30 x10 ⁻²	21877
99	S	As 7N In 6N5	1350	500	24	2,14 x10 ¹⁶	1,32 x10 ⁻²	22020
100	S	As 7N In 6N5	1350	550	5	2,40 x10 ¹⁶	1,09 x10 ⁻²	23530
101	Р	kr.100	1350	780	5	2,40 x10 ¹⁶	1,08 x10 ⁻²	23997
103	S	As 7N In 6N5	1800	740	5	2,05 x10 ¹⁶	1,29 x10 ⁻²	23790
105	Р	kr.103	1800	1200	5	1,83 x10 ¹⁶	1,41 x10 ⁻²	24130

*)¹ P - proces z wsadu polikrystalicznego, S - zintegrowany proces syntezy i monokrystalizacji.

Analizując wartości parametrów kryształów zamieszczone w Tab. 1 można stwierdzić istotną zależność ruchliwości elektronów od zawartości cząsteczek wody w B₂O₃. W miarę wzrostu wilgotności topnika ruchliwość nośników wzrasta. Stosując takie same materiały wsadowe, podobny sposób prowadzenia procesu (synteza) i podobny czas wygrzewania wsadu stwierdzono wzrost ruchliwości nośników o ~ 2000 cm²/Vs przy zmianie wilgotności topnika z 280 ppm (kryształ nr 74) do 1020 ppm (kryształ nr 97). Szczególnie duże zmiany w wartościach ruchliwości nośników obserwuje się przy zmianie zawartości cząsteczek wody w zakresie do 800 ppm, powyżej 1000 ppm ruchliwość pozostaje na stałym poziomie. Na podstawie otrzymanych wyników określona została zależność ruchliwości nośników w kryształach w funkcji zawartości cząsteczek wody w topniku stosowanym w procesach krystalizacji. Zależność ta została przedstawiona na Rys. 5.



Rys. 5. Zależność ruchliwości elektronów od zawartości H_2O w topniku. 1 - zintegrowane procesy syntezy i monokrystalizacji z krótkim czasem wygrzewania wsadu, 2 - zintegrowane procesy syntezy i monokrystalizacji z długim czasem wygrzewania wsadu, 3 - procesy monokrystalizacji z wsadu polikrystalicznego i krótkim czasem wygrzewania wsadu.

Fig. 5. Electron mobility as a function of H_2O content in the encapsulant. 1 - integrated processes of synthesis and crystallization with short charge annealing time, 2 - integrated processes of synthesis and crystallization with long charge annealing time, 3 - crystallization processes from policrystalline material and short charge annealing time.

Podobne działanie topnika obserwuje się również przy krystalizacji z wsadu polikrystalicznego. Porównując ruchliwości nośników w kryształach nr 74 i nr 75 (kryształ nr 75 otrzymano z kryształu nr 74 z zastosowaniem topnika "suchego" – zawartość H₂O 380 ppm), stwierdzono obniżenie ruchliwości w kryształe nr 75. Przy stosowaniu "mokrego" topnika zaobserwowano zjawisko odwrotne tzn. otrzymano kryształy o wyższej ruchliwości (porównanie parametrów kryształów nr 100 i nr 101 oraz nr 103 i nr 105). Kolejne przetapianie kryształów przy zastosowaniu "mokrego" topnika może być metodą na podwyższenie ruchliwości nośników w kryształach.

Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń można też stwierdzić, że wydłużenie czasu wygrzewania wsadu po jego stopieniu lub po procesie syntezy ma negatywny wpływ na wartość ruchliwości nośników. Porównując parametry kryształów nr 97 i nr 98 otrzymanych w identycznych warunkach ale przy różnym czasie wygrzewania wsadu widać, że wydłużenie czasu wygrzewania z 3 do 24 godzin spowodowało obniżenie ruchliwości o ~2000 cm²/Vs. Podobne zjawisko stwierdzono dla pary kryształów nr 99 i nr 100. Należy przypuszczać, że może to być związane ze zmianą składu chemicznego wsadu oraz autodomieszkowaniem atomami węgla dyfundującymi (w postaci CO) z atmosfery wytworzonej w komorze przez topnik do wsadu oraz krzemem pochodzącym z tygla kwarcowego.

Na Rys. 6 przedstawiona została zależność koncentracji elektronów w funkcji zawartości H_2O w topniku. Wraz ze wzrostem zawartości cząsteczek wody w topniku koncentracja elektronów nieznacznie maleje.



Rys. 6. Zależność koncentracji elektronów od zawartości H_2O w topniku. 1 - zintegrowane procesy syntezy i monokrystalizacji z krótkim czasem wygrzewania wsadu, 2 - zintegrowane procesy syntezy i monokrystalizacji z długim czasem wygrzewania wsadu, 3 - procesy monokrystalizacji z wsadu polikrystalicznego i krótkim czasem wygrzewania wsadu.

Fig. 6. Electron concentration as a function of H_2O content in B_2O_3 . 1 - integrated processes of synthesis and crystallization with short charge annealing time, 2 - integrated processes of synthesis and crystallization with long charge annealing time, 3 - crystallization processes from policrystalline material and short charge annealing time.

Analizując zawartość cząsteczek wody w B_2O_3 zmierzoną przed oraz po procesie krystalizacji można stwierdzić, że w czasie procesu w topniku zmniejsza się zawartość cząsteczek wody. Prawdopodobnie cząsteczki wody są stymulatorem reakcji chemicznych (reakcje (4), (7) i (9)) zachodzących na powierzchni rozdziału stopiony wsad-topnik.

3.2. Analiza zawartości domieszek resztkowych

W celu określenia rzeczywistej zawartości zanieczyszczeń w otrzymanych kryształach w kilku z nich wykonano analizę składu metodą spektrometrii masowej z wyładowaniem jarzeniowym (*Glow Discharge Mass Spectrometry* - GDMS). Badania wykonano na próbkach wyciętych z początków i końców kryształów. Wyniki przedstawione zostały w Tab. 2, w której zamieszczono również zawartości domieszek resztkowych w arsenie i indzie na podstawie atestów producentów.

Z analizy danych zawartych w Tab. 2 widać, że otrzymane w trakcie badań kryształy posiadają wysoki stopień czystości. Szczególnie ważne jest to, że zawierają bardzo mało krzemu 2-7 ppb (1 ppb ~ $5 x 10^{13} \, \text{cm}^{\text{-3}} \sim$ 0,0000001%) pomimo krystalizacji w tyglach kwarcowych. Większa zawartość Ga i P wynika z faktu, że są to pierwiastki towarzyszące (z tej samej grupy) materiałom wejściowym In i As. Porównanie zawartości domieszek na początku i końcu kryształów wskazuje, że w trakcie procesu krystalizacji nie następuje dodatkowe autodomieszkowanie, a różnica zawartości domieszek na początku i końcu kryształów wynika z superpozycji dwóch zjawisk: procesu ekstrakcji wg reakcji (9) i (10) oraz zmiany koncentracji domieszek wynikającej ze współczynnika rozdziału k.

Tabela 2. Zawartość niektórych domieszek resztkowych w otrzymanych monokryształach InAs (w ppb). **Table 2.** Residual impurities content in InAs single crystals (in ppb).

Pierwiastek			Arsen *) ²		Ind *) ²				
chemiczny	98-I	98-II	103 - I	103 - II	105-I	105-II	det.limit		
Si	2	7	2	6	< 2	3	50	-	< 1000
Р	70	28	47	5	120	12	500	-	
S	24	28	30	35	58	73			
Cr	< 1,2	< 1,1	< 0,8	< 0,6	< 0,8	< 0,6	500	-	< 100
Mn	0,7	7	0,6	3	1,5	24	50	-	
Fe	< 0,3	0,6	< 0,4	0,7	< 0,5	1,1	50	-	300
Zn	5	11	4	11	25	85	5000	-	
Ga	< 170	< 400	< 60	< 160	< 200	< 600	500	-	
Se	< 4	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	500	-	
Cd	< 6	< 7	< 7	< 7	< 5	< 5	500	-	< 100
Sb	< 2	3	< 2	5	3	65	500	-	
Te	< 0,9	< 1,1	< 0,8	< 1	< 0,8	< 1,2	500	-	

*)¹ - metoda - GDMS (Glow Discharge Mass Spectrometry) – wykonane w CMK-Słowacja

*)² - metoda – spektrografia emisyjna (*Emission Spectrographic Analysis*) - wykonane przez Indium Corporation of America (dla In) oraz wykonane przez Furukawa Co. Ltd. (dla As).

W otrzymanych monokryształach sumaryczna zawartość domieszek resztkowych typu n (S, Si, Se, Te) wynosi ~40 ppb, co daje koncentrację ~1,5x10¹⁵ cm⁻³ w 300 K. Zmierzona koncentracja elektronów w otrzymanych kryształach jest na poziomie ~2x10¹⁶ cm⁻³. Różnica ta wskazuje, że koncentracja elektronów w paśmie przewodnictwa może być również związana z defektami rodzimymi wprowadzającymi płytkie poziomy donorowe, a także z jonizacją pasmo-pasmo, która w przypadku materialu z wąską przerwą energetyczną (0,35 eV) zaczyna być znacząca. Koncentracja płytkich donorów istotnie wpływa na wartości ruchliwości elektronów.

4. WNIOSKI

Przeprowadzone badania potwierdzają istotny wpływ koncentracji cząsteczek wody zawartej w B_2O_3 stosowanym do hermetyzacji na własno-

ści niedomieszkowanych monokryształów InAs. Na podstawie pomiaru parametrów elektrycznych kryształów oraz pomiaru koncentracji domieszek resztkowych w kryształach można stwierdzić, że intensywność reakcji chemicznych na powierzchni rozdziału stopiony wsad-topnik oraz stopiony wsadtygiel kwarcowy jest znacznie mniejsza w porównaniu do reakcji zachodzących przy otrzymywaniu kryształów GaAs. Może to wynikać z faktu, że temperatura topnienia InAs (942 °C) jest dużo niższa w porównaniu z GaAs (1240 °C).

Szczegółowe wnioski wynikające z przeprowadzonych badań są następujące:

- Stosując w procesie otrzymywania InAs materiały wejściowe o czystości 6N5 In i 7N As oraz topnik o zawartości cząsteczek wody poniżej 400 ppm, otrzymano kryształy o ruchliwości elektronów ~22000 cm²/Vs.
- Zwiększenie zawartości cząsteczek wody w topniku do ~1000 ppm powoduje wzrost ruchliwości elektronów do ~24000 cm²/Vs, przy czym najbardziej intensywny wpływ wilgotności topnika na ruchliwość elektronów obserwuje się do zawartości cząsteczek wody ~800 ppm, powyżej 1000 ppm ruchliwość nie ulega zmianie.
- W procesach monokrystalizacji z wsadu polikrystalicznego stosowanie topnika o zawartości cząsteczek wody poniżej 400 ppm nie powoduje podwyższenia parametrów elektrycznych kryształów. W procesach z zastosowaniem topnika o zawartości H₂O powyżej 1000 ppm stwierdzono zwiększenie ruchliwości nośników.
- 4. Długi czas wygrzewania stopionego wsadu przed procesem wpływa negatywnie na parametry elektryczne otrzymanych kryształów. Wydłużenie czasu wygrzewania powoduje obniżenie ruchliwości nośników, co może być spowodowane autodomieszkowaniem (C, Si) lub zmianą składu chemicznego stopionego wsadu.

LITERATURA

- [1] Orłowski W., Hruban A., Mirowska A., Juszt S., Wolszczak M., Strzelecka S., Gładki A., Materna A., Gola H.: Opracowanie metody otrzymywania monokryształów InAs typu n i p o średnicy 2", Sprawozdanie z pracy statutowej ITME, 1995
- [2] Orłowski W., Hruban A., Mirowska A., Materna A., Strzelecka S., Gładki A.: Badanie przyczyn bliźniakowania monokryształów InAs, *sprawozdanie z pracy statutowej ITME*, 2000
- [3] W.Orlowski, A.Hruban, A.Mirowska, A.Materna, S.Strzelecka, W.Brzozowski, VI Konferencja Naukowa ELTE - 1997, Krynica

- [4] Orłowski W., Strzelecka S., Hruban A., Mirowska A., Piersa M., Materna A., Wegner E., Gładysz M., Budnik J., Dalecki W.: Badanie wpływu wilgotności topnika na własności monokryształów InP, *sprawozdanie z pracy statutowej ITME*, 1999
- [5] W.Orłowski, A.Hruban, A.Mirowska, S.Lendzion, W.Dalecki, S.Strzelecka, E.Wegner, M.Piersa, J.Budnik, L.Wójcik, Z.Gołębiowski, A.Konarski, D.Pudło, E.Rosołowska – Opracowanie warunków otrzymywania monokryształów GaP o wysokim stopniu czystości, sprawozdanie z pracy statutowej ITME, 2006
- [6] J.Korb, T.Flade, M.Jurisch, A.Köhler, T.Reinhold, B.Weinert, Carbon, oxygen, boron, hydrogen and nitrogen in LEC growth of SI GaAs: a thermochemical approach, *Journal of Crystal Growth* 198/199 (1999) 343-348
- [7] J.Nishio, H.Fujita, Ambient gas constituents and segregation of carbon and boron in LEC GaAs single crystals: the role of water in boric oxide encapsulants, *Journal of Crystal Growth* 134 (1993) 97-104
- [8] S.Eichler, A.Seidl, F.Borner, U.Kretzer, B.Weinert, A combined carbon and oxygen segregation model for the LEC growth of SI-GaAs, *Journal of Crystal Growth* 247 (2003) 69-76
- [9] W.Dalecki, W.Orlowski, M.Gładysz, S.Strzelecka, A.Hruban, Trójtlenek boru do krystalizacji materiałów półprzewodnikowych otrzymywanych metodą LEC, *Materiały Elektroniczne* T25 nr 4 (1997) 23-33

THE INFLUENCE OF GROWTH PROCESS PARAMETERS ON PRO-PERTIES OF UNDOPED INAS SIN-GLE CRYSTALS

SUMMARY

The aim of this work was to find out technological conditions that allow obtaining high purity undoped InAs single crystals with carrier concentration below $3x10^{16}$ cm⁻³ and carrier mobility over 22000 cm²/Vs. Synthesis by injection method and Liquid Encapsulated Czochralski (LEC) crystal growth were applied. The influence of water content in B₂O₃ encapsulant (applied during injection synthesis and LEC growth) on electrical properties of InAs crystals and especially on dopants concentration was investigated. The influence of charge annealing duration before crystallization process on InAs crystals properties was also investigated.

Keywords: InAs, LEC, B₂O₃, electrical properties