

WNIOSKI:

- praca pozwoliła na poznanie zjawisk zachodzących podczas transportu gazowego masy arsenku galu,
- umożliwiła dobór optymalnych parametrów procesu dla otrzymania warstw o założonych własnościach strukturalnych,
- wykazała, że w większości przypadków za złą strukturę /duża ilość błędów wzrostu/ otrzymanych warstw odpowiedzialne jest podłoże. Stwierdzono, że jedynie trawienie gazowe płytek podłożowych bezpośrednio w komorze reakcyjnej gwarantuje otrzymanie warstw o minimalnej ilości błędów wzrostu, co spowodowane jest prawdopodobnie usunięciem zanieczyszczeń mechanicznych oraz tlenkowych.
- otrzymywane warstwy były skompensowane, miały ruchliwości nie przekraczające $4000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ przy koncentracji rzędu $10^{10} - 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. Niskie ruchliwości spowodowane były stosowaniem materiałów źródłowych o zbyt małej czystości.

Literatura

1. Seki H.: Jop. J. of Appl. Phys. 7, 11, 1968.
2. Hämerling H.: J. of Cryst. Growth 9, 171-174, 1971.
3. Münch W.: J. of Cryst. Growth 9, 144-148, 1971.
4. Brzozowski W.: Biuletyn Informacyjny Półprzewodniki 5, 1972.

Edward PIETRAS, Andrzej HRUBAN
ONPMP

Materiały półprzewodnikowe dla przyrządów optoelektronicznych

UWAGI WSTĘPNE

Jedną z najszybciej rozwijających się dziedzin elektroniki półprzewodnikowej jest optoelektronika. Przyrządami, które dzięki masowości zastosowań przyczyniły się do znacznego przyspieszenia tempa i rozszerzenia frontu prac badawczych w tej dziedzinie, są diody elektroluminescencyjne emitujące światło widzialne /DELW/ i półprzewodnikowe wskaźniki cyfrowe /PWC/.

Czynnikami, które zadecydowały o dynamicznym wzroście produkcji tych przyrządów, są: bardzo duża trwałość i niezawodność, małe rozmiary i ciężar, duża sprawność świetlna przy prawie monochromatycznym promieniowaniu z możliwością kontroli jego barwy, niskie napięcie zasilania zbliżone do napięć stosowanych w układach scalonych, ogromna /rzędu μs / szybkość działania odpowiadająca szybkości nowoczesnych układów elektronicznych, łatwość modulacji mocy emitowanego promieniowania, pokrewieństwo technologiczne z innymi przyrządami półprzewodnikowymi. Ze względu na powyższe zalety, półprzewodnikowe źródła promieniowania znalazły już zastosowanie w komputerach, kalkulatorach, urządzeniach pomiarowych, kon-

tolnych i sygnalizacyjnych, aparaturze medycznej i wojskowej, telefonii, magnetofonach, odbiornikach radiowych, aparatach fotograficznych i wielu innych nowoczesnych wyrobach.

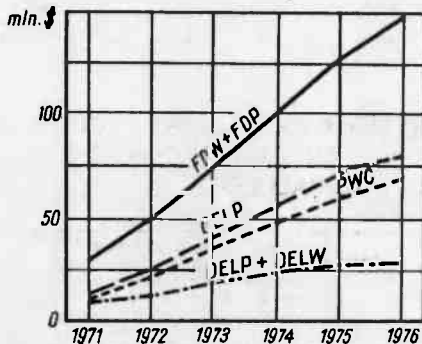
Do grupy półprzewodnikowych źródeł światła niekoherentnego należą także diody elektroluminescencyjne emitujące promieniowanie podczerwone /DELP/. Przyrządami zaś, których skonstruowanie w 1962 r. zapoczątkowało rozwój optoelektroniki półprzewodnikowej, są lasery - źródła promieniowania prawie koherentnego.

Oprócz półprzewodnikowych źródeł promieniowania, które stanowią podstawową grupę półprzewodnikowych przyrządów optoelektronicznych, w skład tych przyrządów wchodzi także: fotodetektory na światło widzialne i bliską podczerwień /FDW/, fotodetektory czułe na dalszą podczerwień /FDP/ i oprtony /OELP/, stanowiące przyrząd funkcjonalny składający się z pary DELP-FDW sprzężonej optycznie.

Rys. 1 przedstawia światowe tendencje rozwojowe produkcji półprzewodnikowych przyrządów optoelektronicznych [1].

Analizując dane zamieszczone na rys. 1 należy zwrócić uwagę, że w krzywej opisującej wzrost produkcji oprtonów /OELP/ zawiera się dodatkowy wzrost produkcji ich elementów składowych - DELP i FDW. Widoczny na wykresie szybki rozwój produkcji fotodetektorów związany jest w zasadniczy sposób z rozwojem produkcji półprzewodnikowych źródeł promieniowania.

Opisane powyżej przyrządy konstruowane są w oparciu o odpowiednie materiały półprzewodnikowe zapewniające dzięki swym własnościom wymagany zakres pracy, określany przede wszystkim długością fali świetlnej. Dla ogólnego rozeznania niezbędne jest podanie zestawień materiałów półprzewodnikowych, które mogą być materiałami wyjściowymi dla przyrządów optoelektronicznych.



Rys. 1. Światowe tendencje rozwoju produkcji półprzewodnikowych przyrządów optoelektronicznych

MATERIAŁY WYJŚCIOWE DLA PÓŁPRZEWODNIKOWYCH PRZYRZĄDÓW OPTOELEKTRONICZNYCH

W tablicach 1-4 zestawiono wykaz materiałów półprzewodnikowych mogących znaleźć zastosowanie, lub już stosowanych, w półprzewodnikowych przyrządach optoelektronicznych [3, 4].

Wykaz półprzewodników, które ze względu na swoją strukturę energetyczną mogą być materiałami wyjściowymi dla produkcji źródeł promieniowania widzialnego oraz podczerwonego DELW, PWC i DELP zestawiono w tablicach 1 i 2. Tablice te zawierają również uzyskiwany praktycznie typ przewodnictwa elektrycznego oraz długości fal odpowiadające szerokości pasma zabronionego wymienionych półprzewodników.

Tablica 1

ZESTAWIENIE WAŻNIEJSZYCH MATERIAŁÓW PÓŁPRZEWODNIKOWYCH WYKAZUJĄCYCH ZJAWISKO ELEKTROLUMINESCENCJI W PASMIE PODCZERWIENI

Materiał	Typ przewodnictwa	ΔE_g / e V /	λ / μm /
1	2	3	4
CdSe	n	1,67	0,743
AlSb	n, p	1,6	0,775
$\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$	n, p	1,5	0,826
$\text{Cd}_{1-x}\text{Hg}_x\text{Te}$	n, p	$\geq 1,44$	$\leq 0,861$
CdTe	n, p	1,44	0,862
GaAs	n, p	1,36	0,91
InP	n, p	1,26	0,985
$\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$	n, p	$\geq 0,12$	$\leq 10,2$
GaSb	n, p	0,7	1,77
InAs	n, p	0,36	3,45
InSb	n, p	0,18	6,9

Tablica 2

ZESTAWIENIE WAŻNIEJSZYCH MATERIAŁÓW PÓŁPRZEWODNIKOWYCH WYKAZUJĄCYCH ZJAWISKO ELEKTROLUMINESCENCJI W ZAKRESIE PROMIENIOWANIA WIDZIALNEGO

Materiał	Typ przewodnic- twa	ΔE_g ^{x/} / eV /	λ / μm /
1	2	3	4
ZnS	n	3,6	0,345
ZnO	n	3,3	0,376
GaN	n, p	3,2	0,388
SiC	n, p	2,2 - 3	0,563 - 0,413
ZnSe	n	2,67	0,46
$\text{ZnTe}_{1-x}\text{Se}_x$	n, p	2,26 - 2,7	0,548 - 0,459
CdS	n	2,41	0,515
$\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$	-	1,8 - 2,5	0,689 - 0,496
AlP	n, p	2,4	0,517
AlAs	-	2,3	0,54
ZnTe	p	2,26	0,549
$\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$	n, p	1,44 - 2,26	0,861 - 0,548
$\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$	n, p	1,42 - 2,26	0,873 - 0,548
GaP	n, p	2,24	0,554
$\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$	n, p	$\leq 2,2$	$\geq 0,57$
$\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$	n, p	1,42 - 2,16	0,873 - 0,574
$\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$	n, p	$\geq 1,44$	$\leq 0,86$

^{x/} Wartości ΔE_g i λ zmierzone w temperaturze pokojowej

W tabelicy 3 podano wykaz półprzewodnikowych materiałów laserowych oraz długość fali odpowiadającej emisji promieniowania w temperaturze ciekłego azotu.

Tablica 3

ZESTAWIENIE WAŻNIEJSZYCH POŁPRZEWODNIKOWYCH MATERIAŁÓW LASEROWYCH, DŁUGOŚĆ FALI ODPOWIADA EMISJI PROMIENIOWANIA W TEMPERATURZE CIEKŁEGO AZOTU

Materiał	Długość fali / μm /
1	2
ZnS	0,325
ZnO	0,376
CdS	0,496
GaSe	0,593
$\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$	0,689 - 0,496
CdSe	0,681
CdTe	0,785
$\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$	0,873 - 0,574
$\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$	0,879 - 1,515
GaAs	0,843
$\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$	0,826
$\text{InP}_x\text{As}_{1-x}$	0,886
InP	0,905
GaSb	1,512
InAs	3,1
InSb	5,39
Te	3,65
$\text{Ag}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$	4,13 - 3,76
PbS	4,27
PbTe	6,52
PbSe	8,55
$\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$	16,53 - 6,52
$\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$	10,2

Niezbędny do przekroczenia progu pobudzenia warunek intensywnej emisji stymulowanej wyklucza stosowanie w technologii laserów półprzewodników o przejściach pośrednich.

W praktyce ze względu na konieczność intensywnej emisji stymulowanej przyrządy te wykonywane są jedynie z GaAs, $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ i $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$, choć jak widać z tabelicy 3, akcję laserową uzyskano w szeregu innych materiałach półprzewodnikowych emitujących promieniowanie w zakresie fal o długości 0,32 μm - 16 μm .

Jak już powiedzieliśmy na wstępie, w skład półprzewodnikowych przyrządów optoelektronicznych wchodzi także fotodetektory. Przyrządy te, niezależnie od podziału w zależności od długości fali świetlnej, można podzielić pod względem zasady działania na fotooporniki oraz fotodetektory złączone, na które składają się fotodiody i fototranzystory.

Półprzewodniki, z których wykonuje się nowoczesne fotodetektory zestawiono w tablicy 4.

Tablica 4

MATERIAŁY POŁPRZEWODNIKOWE STOSOWANE DO WYTWARZANIA FOTODETEKTORÓW

<p>1. Niedomieszkowane fotooporniki z półprzewodników elementarnych i związków międzymetalicznych: $Ge, Si, Ge-Si, InAs, InSb, PbS, PbSe, CdS, GaAs, ZnS$ $Hg_{1-x}Cd_xTe, Pb_{1-x}Sn_xTe, Pb_{1-x}Sn_xSe$</p>
<p>2. Fotooporniki domieszkowane /w nawiasach podano stosowaną domieszkę/: $Si/Sb/, Ge/Ga, B, Au, Sb, Cd, Cu, Zn, Hg/, Ge-Si/Au, Zn/,$ $CdS/Cl, Cu/, CdTe/Hg/, InSb/Au, Ag, Cu/, GaAs/Cu/$</p>
<p>3. Fotodetektory z homozłączem: $Ge, Si, InSb, InAs, InP, GaSb, GaAs, GaP, CdTe$</p>
<p>4. Fotodetektory z heterozłączem: $GeSi, Ge-GaAs, GaAs_{1-x}P_x-GaAs$</p>

Analizując dane zawarte w tablicach 1-4 można stwierdzić, że oprócz klasycznych półprzewodników Ge i Si stosowanych jako materiał na fotodetektory mamy tu do czynienia przede wszystkim ze związkami międzymetalicznymi $A^{III}B^V$ i $A^{II}B^VI$ oraz ze związkami potrójnymi tych grup.

Jednak tylko nieznaczna część wymienionych w tablicach 1-4 związków międzymetalicznych znalazła zastosowanie w przyrządach optoelektronicznych. Wynika to z trudności technologicznych napotykaných bądź przy wytwarzaniu samego materiału bądź przy wykonywaniu przyrządów. Tak więc krzem jest nadal zasadniczym materiałem stosowanym w technologii fotodetektorów. Jeżeli chodzi o przyrządy świecące, to cały szereg związków grupy $A^{II}B^VI$ o niezbyt trudnej technologii wytwarzania, wykazując jednocześnie wydajną luminescencję, ma tylko jeden typ przewodnictwa. Nie pozwala to na otrzymanie złącz p-n, a więc na stworzenie warunków efektywnego wstrzykiwania nośników. Inne materiały tej grupy emitują wydajnie jedynie w niskich temperaturach i z powodu dużej oporności szeregowej wymagają wyższego napięcia zasilania.

Na specjalne omówienie zasługuje węgiel krzemu, związek półprzewodnikowy pierwiastków grupy IV układu okresowego. SiC stosowany jest od dłuższego czasu w przyrządach świecących /np. produkowanych w ZSRR, w USA i Anglii przez General Electric/. Niemniej jednak obecnie w związku z masową produkcją związków podwójnych i potrójnych grup $A^{III}B^V$ trudno uznać materiał ten jako perspektywiczny. Mimo zalet takich jak emisja promieniowania w zakresie fal od nadfioletu do podczerwieni niewrażliwości wykonanych diod na warunki atmosferyczne i ich wielkiej trwałości, zasadniczymi stają się trudności technologii wytwarzania samego materiału i wykonania złącz p-n. Proces monokryształizacji, a następnie dyfuzji wymaga temperatur powyżej 2000°C [5]. Nawet w przypadku epitaksjalnego wy-

tworzenia materiału i złącz p-n metoda krystalizacji z ciekłego krzemu nasyconego węglem, temperatura procesu wynosi 1650°C / 67 /.

Wysokie temperatury procesów, oprócz zrozumiałych trudności natury technicznej, utrudniają zachowanie czystości i doskonałości struktury krystalicznej.

Tak więc zasadniczymi materiałami stosowanymi w półprzewodnikowych przyrządach optoelektronicznych /oprócz Si stosowanego w fotodetektorach/ są związki podwójne i potrójne grupy $A^{III}B^V$.

SPECYFIKA TECHNOLOGII WYTWARZANIA I PARAMETRY ZASADNICZYCH MATERIAŁÓW PÓŁPRZEWODNIKOWYCH DLA PRZYRZĄDÓW OPTOELEKTRONICZNYCH

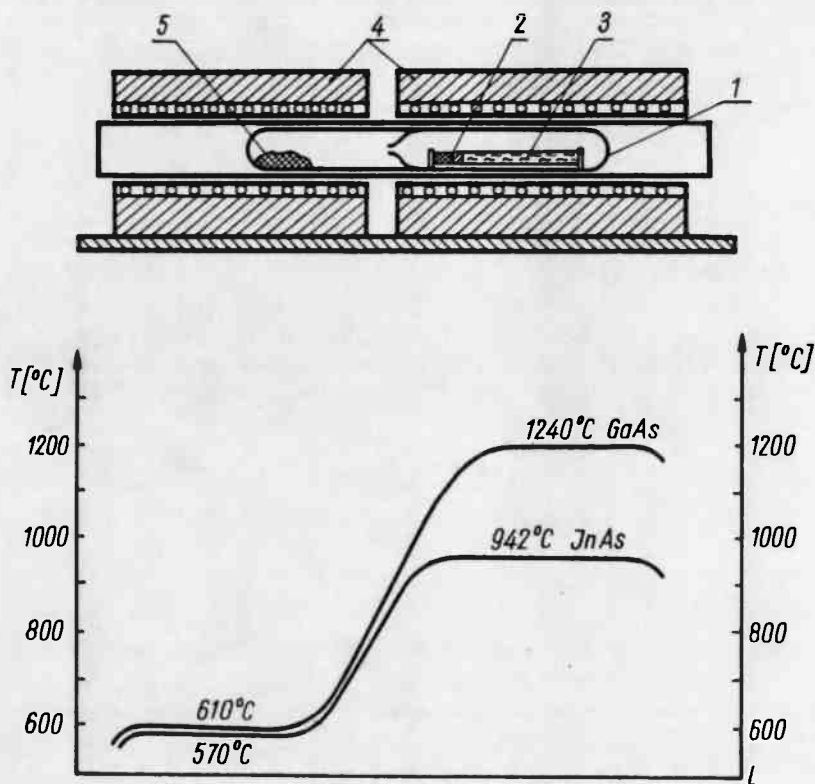
Nie rozpatrując technologii otrzymywania Si dla fotodetektorów, która nie różni się w zasadniczy sposób od technologii otrzymywania tego materiału dla innych przyrządów półprzewodnikowych, przejdziemy do omówienia specyfiki wytwarzania monokrystalicznych związków podwójnych i potrójnych grupy $A^{III}B^V$, stosowanych w półprzewodnikowych przyrządach optoelektronicznych. Należy zaznaczyć, że problemy technologiczne związane z wytwarzaniem związków $A^{III}B^V$ są również aktualne dla związków grupy $A^{II}B^VI$. W obu przypadkach technologia wytwarzania, na przykład monokryształów objętościowych, zależy przede wszystkim od ciśnień cząstkowych nad roztworem ciekłym składników związku w warunkach równowagi fazowej.

Klasyczne metody otrzymywania monokryształów objętościowych materiałów półprzewodnikowych z fazy ciekłej /metoda Bridgmana, Czochralskiego, topienia strumieniowego/, realizowane są w przypadku związków półprzewodnikowych przy zastosowaniu różnych technik, innych dla związków o niskiej prężności par $/10^{-5} - 10^{-2}$ Tr - np. InSb/, innych dla związków o podwyższonej $/10^{-1} - 5 \cdot 10^3$ Tr - np. GaAs/ oraz wysokiej prężności par /powyżej $5 \cdot 10^4$ Tr - np. GaP/.

Metody i techniki wytwarzania związków o niskich prężnościach par są analogiczne do stosowanych w technologii monokrystalizacji germanu i krzemu. Zasadnicze trudności, a w związku z tym i specyfika technologii wytwarzania, istnieją w przypadku związków o znacznych prężnościach par w stanie stopionym. Utrzymanie tego typu związków w fazie ciekłej, w warunkach równowagi fazowej, wymaga wytworzenia nad ich powierzchnią równowagowego ciśnienia par bardziej lotnego składnika. Warunek ten może być spełniony przez zastosowanie tak zwanej "gorącej komory" /hermetycznie zamkniętej objętości/, której temperatura określa prężność par składników związku. Najniższa temperatura takiej komory wynika z wartości ciśnienia par nad ciekłym związkiem w warunkach równowagi fazowej. Dla arsenku galu temperatura ta wynosi 610°C , co odpowiada ciśnieniu par arsenu ok. 0,9 at, dla fosforu galu 600°C , co odpowiada ciśnieniu par fosforu ok. 40 at. / 7 / . Spełnienie powyższych warunków, niezbędnych dla krystalizacji związków w gorącej komorze z cieczą o składzie równym lub bliskim stechiometrycznemu, jest tym trudniejsze, im wyższe są temperatura topnienia i prężność par w tej temperaturze.

Jak już powiedziano, w zależności od wielkości tych parametrów, a głównie od prężności par, stosuje się różne techniki przy otrzymywaniu monokryształów klasycznymi metodami krystalizacji. Dla związków o prężnościach par do około $5 \cdot 10^3$

Tr, zarówno metoda Bridgema, jak i metoda Czochralskiego, mogą być i są realizowane przy zastosowaniu gorącej komory, którą w tym przypadku stanowi zatopiona pod próżnią, grzana oporowo, ampuła kwarcowa mieszcząca wsad /rys. 2 i 3/.



Rys. 2. Schemat urządzenia do syntezy i monokryształizacji związków arsenu z indem lub galem metodą Bridgema

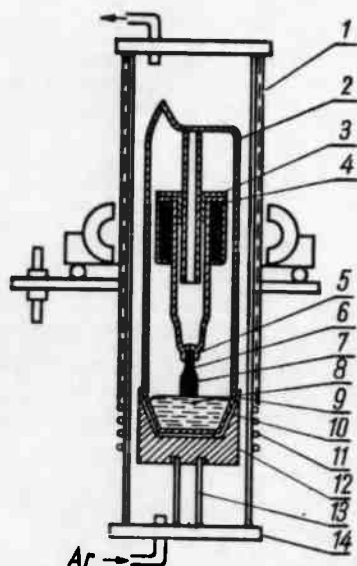
1 - ampuła kwarcowa, 2 - zaródź monokryształiczna, 3 - ciekły związek, 4 - piec oporowy, 5 - arsen

Duże uproszczenie technologii wytwarzania tych związków stanowi zastosowanie w metodzie Czochralskiego techniki hermetyzacji cieczowej. W technice tej stopiony w tyglu związek przykrywany jest warstwą ciekłej niereagującej z nim substancji /np. B_2O_3 /, nad którą wytwarza się ciśnienie gazu ochronnego /Ar, He, N_2 / równe lub nieco wyższe od ciśnienia par lotnego składnika nad związkiem w warunkach równowagi fazowej. Taki sposób hermetyzacji stopionego związku pozwala prowadzić proces monokryształizacji w standardowych urządzeniach stosowanych do otrzymywania monokryształów w metodą Czochralskiego, posiadających metalowe, chłodzone wodą komory robocze. W przypadku takich związków jak GaAs będą to urządzenia używane do wytwarzania monokryształów Ge i Si. Związki o wysokich prężnościach par, jak na przykład GaP, wymagają stosowania urządzeń z komorą ciśnieniową /do ok. 100 at, rys. 4/.

Należy zaznaczyć, że w przypadku związków o prężnościach par do ok. $5 \cdot 10^3$ Tr technika hermetyzacji cieczowej jest jedną z technik ich wytwarzania. W przypadku związków o prężnościach powyżej $5 \cdot 10^3$ Tr / tzn. powyżej ciśnień, jakie

Rys. 3. Schemat urządzenia do otrzymywania monokryształów związków arsenu z indem lub galem metodą Czochralskiego /z magnetycznym podnośnikiem zarodki/

1 - piec, 2 - ampuła, 3 - tuleje grafitowe, 4 - wkładka, 5 - uchwyt, 6 - zarodek, 7 - kryształ, 8 - ciecz, 9 - ekran, 10 - tygiel, 11 - cewka, 12 - nagrzewnik, 13 - podstawka, 14 - pokrywa



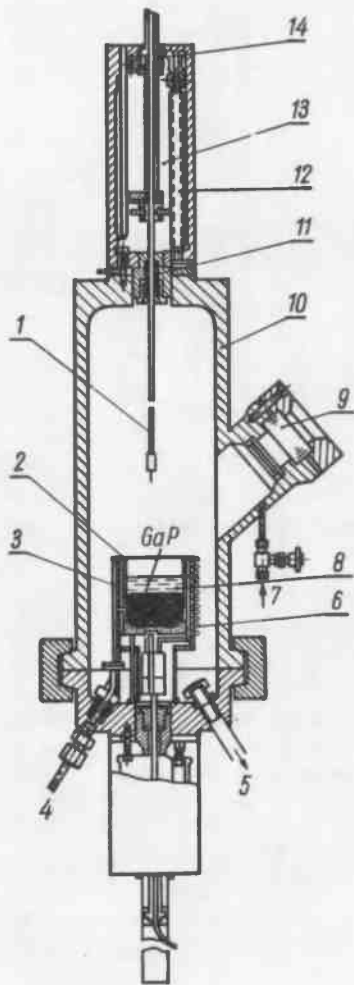
wytrzymują ampuły kwarcowe w warunkach procesu syntezy lub monokryształizacji/ jest to obecnie jedyna technika pozwalająca otrzymywać duże, jednorodne monokryształy takich związków jak GaP [87].

Omówione powyżej dwie metody monokryształizacji - metoda Bridgmana i metoda Czochralskiego - są w chwili obecnej jedynymi stosowanymi w technologii otrzymywania monokryształów związków $A^{III}B^V$ na skalę techniczną. Porównanie tych metod w aspekcie własności otrzymywanych monokryształów /np. dla GaAs/ nie wykazuje przewagi jednej nad drugą. Metody te uzupełniają się w tym sensie, że arsenek galu stosowany bezpośrednio na przyrządy świecące wytwarzany jest przede wszystkim metodą Bridgmana, natomiast materiał na podłoża dla epitaksji - głównie metodą Czochralskiego, przy zastosowaniu techniki hermetyzacji cieczowej. Należy nadmienić, że krystalizacja metodą Czochralskiego z zastosowaniem gorącej komory, ze względu na skomplikowaną aparaturę i trudną technologię wytwarzania monokryształów GaAs na skalę techniczną, nie jest stosowana. Metoda Bridgmana pozwala na otrzymanie monokryształów GaAs o czystości i parametrach elektrycznych równych, a nawet nieco wyższych niż w metodzie Czochralskiego /prowadzenie procesu w atmosferze tlenu/. Ważną zaletą tej metody jest prostota konstrukcji urządzeń w niej stosowanych. Do wad tej metody w porównaniu z metodą Czochralskiego należy zaliczyć większą niejednorodność własności kryształu, spowodowaną brakiem mieszania cieczy w czasie procesu krystalizacji, oraz konieczność stosowania tylko tych materiałów tyglowych, które nie wykazują przyczepności do krzepnącego kryształu.

Omawiając specyfikę technologii wytwarzania związków dla przyrządów świecących należy wspomnieć o takich podstawowych zagadnieniach, jak czystość otrzymywanych monokryształów i perfekcja struktury krystalicznej. Uzyskanie czystego materiału w przypadku związków o znacznych prężnościach par i dużej ich aktywności chemicznej jest szczególnie trudne, ze względu na małą efektywność meta-

lurgicznych metod ich oczyszczania /topienie strefowe/ oraz wprowadzanie znacznych ilości zanieczyszczeń w procesie syntezy i monokryształizacji / 9, 10 /.

W związku z tym konieczne jest stosowanie szczególnie czystych materiałów wyjściowych i tyglowych. O trudności uzyskania odpowiedniej czystości związków międzymetalicznych świadczy fakt, że pomimo stosowania ostrych reżimów technologicznych czystość GaAs, związku grupy $A^{III}B^V$, którego technologia jest najlepiej opanowana, jest o 1-2 rzędy niższa niż germanu i krzemu. Również otrzymanie materiału monokryształicznego o dobrej jakości strukturalnej jest trudne ze względu na niekorzystne warunki krystalizacji, na które składają się trudności w zachowaniu stechiometrii fazy ciekłej /powodujące powstawanie wakansów/ oraz trudności wytworzenia odpowiednich termicznych warunków wzrostu, szczególnie w odniesieniu do metody Czochralskiego.



Trudności powyższe spowodowały, że niezależnie od otrzymywania związków półprzewodnikowych na przyrządy optoelektroniczne w postaci monokryształów objętościowych coraz częściej materiały te wytwarza się w postaci warstw epitaksjalnych. Technologia ta dla tych materiałów jest nie tylko stosowana do otrzymywania złącz p-n, lecz w wielu przypadkach tylko ona pozwala na wytworzenieżądanego związku międzymetalicznego o wymaganych parametrach fizykoelektrycznych. Monokryształy objętościowe stają się w tym przypadku jedynie materiałem podłożowym, który często jest innego rodzaju niż materiał

Rys. 4. Schemat komory roboczej urządzenia do monokryształizacji fosforku galu metodą Czochralskiego z zastosowaniem hermetyzacji ciecowej
 1 - trzpień z zarodkiem, 2 - tygiel grafitowy, 3 - ekran, 4 - doprowadzenie mocy, 5 - wylot argonu, 6 - cewka indukcyjna, 7 - wlot argonu, 8 - topnik, 9 - wziernik, 10 - komora wysokociśnieniowa, 11 - zespół uszczelki wysokociśnieniowych, 12 - mechanizm wyciągania, 13 - komora wyrównawcza, 14 - mechanizm obrotów

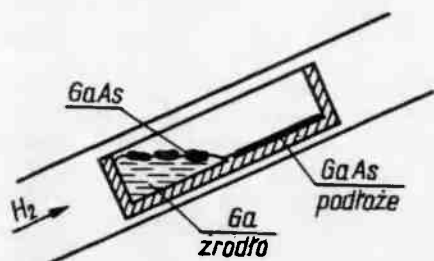
warstwy epitaksjalnej. Na przykład dla wytworzenia związków potrójnych jako podłoże stosuje się odpowiedni związek podwójny o bliskiej wartości stałej sieci krystalicznej. Tak więc dla $GaAs_{1-x}P_x$ i $Ga_{1-x}Al_xAs$ podłożem jest GaAs. Podłoże to często nie odgrywa żadnej roli w konstrukcji przyrządu i może być usunięte w dalszym cyklu obróbki technologicznej.

Należy zaznaczyć, że w półprzewodnikowych przyrządach świecących w zasadzie nie stosuje się epitaksjalnych złącz I-II. Tak więc technologia epitaksjalna

staje się dla materiałów stosowanych w półprzewodnikowych przyrządach optoelektronicznych technologią wytwarzania materiału wyjściowego.

Metody otrzymywania warstw epitaksjalnych związków międzymetalicznych stosowanych w przyrządach optoelektronicznych można podzielić na trzy grupy:

- metody otrzymywania warstw epitaksjalnych w drodze krystalizacji z roztworów ciekłych /rys. 5/,
- metody transportu gazowego /rys. 6/,
- metody naparowywania.



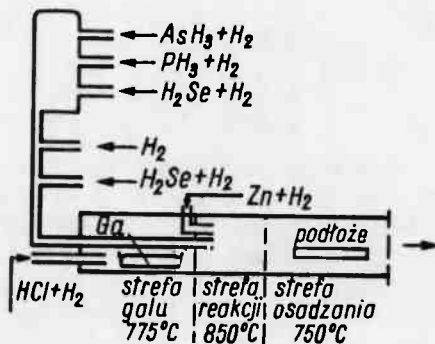
Rys. 5. Schemat aparatury do epitaksji z roztworów

Należy zaznaczyć, że osadzanie warstw metodami naparowania stosuje się przede wszystkim do prac badawczych. Jak dotąd, zgodne są opinie, że metody te nie gwarantują otrzymania w sposób powtarzalny warstw o dobrej strukturze, co dyskwalifikuje je do zastosowania ich na skalę techniczną w przyrządach optoelektronicznych.

Najprostszymi metodami otrzymywania warstw epitaksjalnych związków półprzewodnikowych są metody wzrostu z roztworu. Zaletą tych metod jest prostota aparatury i technologii wytwarzania. Pewne ograniczenia w ich stosowaniu stanowi fakt, że minimalny zakres grubości warstw epitaksjalnych krystalizowanych z roztworów ciekłych ograniczony jest w znacznej mierze gładkością ich powierzchni.

Wzrost epitaksjalny z fazy gazowej jest uprzywilejowany przy wytwarzaniu tych związków półprzewodnikowych, których warstwy epitaksjalne nie mogą być otrzymywane przez krystalizację z roztworu, z powodu istnienia perytektyki lub konieczności prowadzenia procesu przy wysokich temperaturach i ciśnieniach. Metody te stosuje się także, gdy konieczne jest otrzymanie cienkich warstw o dobrej jakości powierzchni.

Specyfika otrzymywania homo- i heteroepitaksjalnych warstw związków międzymetalicznych z fazy gazowej polega na tym, że mamy tu do czynienia z transportem osobno poszczególnych składników związku do strefy osadzania i jego syntezą, co stawia szczególne wymagania w odniesieniu do stabilności warunków procesu wzrostu, temperatury stref, szybkości przepływu gazów, a przede wszystkim czystości stosowanych materiałów. Jednakże przy spełnieniu tych wymagań metody epitaksji z fazy gazowej pozwalają na uzyskanie warstw o najwyższej czystości i jakości struktury. Ich parametry są lepsze zarówno od parametrów materiałów otrzymanych metodą epitaksji z fazy ciekłej, jak też metodami monokrystalizacji obje-



Rys. 6. Schemat aparatury do otrzymywania warstw epitaksjalnych $GaAs_{1-x}P_x$ z fazy gazowej

tościowej /Bridgeman, Czochralski/. Jednocześnie metody epitaksji z fazy gazowej pozwalają na otrzymanie materiału o założonym profilu rozkładu domieszki oraz dla warstw mieszanych - wymaganego składu, stałego lub zmieniającego się wraz z grubością warstwy, a więc na regulację wielkości przerwy energetycznej.

W konstrukcjach wielu przyrządów świecących często mamy do czynienia z wielowarstwowymi strukturami homo- i heteroepitaksjalnymi. Ze względu na stosowanie domieszek amfoterycznych, takich jak na przykład krzem, pozwalających na wytwarzanie z ich pomocą zarówno materiału typu p, jak i typu n, to jest na otrzymywanie - stosując jedną domieszkę, często w jednym procesie - zarówno materiału wyjściowego o odpowiednich parametrach, jak i złącza p-n, niejednokrotnie trudne staje się wydzielenie etapu epitaksjalnego wytwarzania materiału wyjściowego i epitaksjalnego otrzymania złącz p-n.

Rozpatrując zagadnienie technologii struktur wielowarstwowych należy więc mieć na uwadze spójność technologii wytwarzania poszczególnych warstw epitaksjalnych, a także specyfikę pomiaru parametrów i oceny ich jakości. W chwili obecnej trudno jest mianowicie określić takie kryteria oceny dotychczas badanych w materiałach półprzewodnikowych parametrów fizycznych i elektrycznych, których spełnienie zapewniłoby odpowiednie parametry półprzewodnikowych przyrządów świecących. Wobec tego materiał badany jest poprzez sprawdzanie jego świecenia metodami pobudzania optycznego lub elektronowego /foto- lub katodoluminescencja/. Jakość gotowych złącz p-n także sprawdzana jest przez badanie ich świecenia /elektroluminescencja/. Mamy więc do czynienia z badaniem podobnych zjawisk. W obu przypadkach świecenie zależy przede wszystkim od właściwości rekombinacyjnych /poziomów energetycznych przerwy zabronionej/ materiału obszaru czynnego przyrządu /w przypadku przyrządów świecących obszaru, gdzie zachodzi rekombinacja nośników/, które można zmienić zarówno w procesach wytwarzania materiału, jak i złącz p-n.

Z tych wszystkich względów wydaje się celowa ocena kompleksowa, polegająca na analizie spójnego cyklu technologicznego epitaksjalnego wytwarzania wielowarstwowo- struktur homo- i heteroepitaksjalnych.

W chwili obecnej zasadniczymi materiałami stosowanymi w półprzewodnikowych źródłach promieniowania są: GaAs, GaP, GaAs_{1-x}P_x. Materiałami, które należy uznać za perspektywiczne, są przede wszystkim Ga_{1-x}Al_xAs, a także GaN i In_{1-x}Ga_xP. Jak już wspomnieliśmy, w detektorach nadal głównie stosowanym materiałem jest krzem. Tak więc zasadniczymi materiałami optoelektroniki półprzewodnikowej są obecnie, oprócz krzemu, wymienione powyżej związki intermetaliczne stosowane w źródłach promieniowania - GaAs, GaP, GaAs_{1-x}P_x.

W technologii źródeł promieniowania korzysta się zwykle z materiału typu n. o zakresie koncentracji: dla DEL 3 - 6 · 10¹⁷ cm⁻³, a dla laserów ok. 10¹⁸ cm⁻³.

GaAs - W technologii wytwarzania przyrządów świecących z GaAs /źródeł koherentnego i niekoherentnego promieniowania podczerwonego/ stosuje się również materiał w postaci monokryształów objętościowych. Jednocześnie materiał ten stosuje się na podłoże w technologii całego szeregu przyrządów świecących opartych na warstwach epitaksjalnych takich związków potrójnych, jak GaAs_{1-x}P_x lub Ga_{1-x}Al_xAs. Najczęściej materiał stosowany bezpośrednio na przyrządy świecące jest otrzymywany metodą Bridgema, natomiast na podłoże - metodą Czochralskiego, przy zastosowaniu techniki hermetyzacji cieczonej. Podstawowe parametry elektryczne monokryształów GaAs stosowanych w produkcji przyrządów świecących są następujące:

- typ przewodnictwa = n,
- domieszka - Te, Se, Si,
- koncentracja nośników prądu - $3 \cdot 10^{17} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
- ruchliwość nośników prądu - $3500 - 2000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$,
- osiągalny produkcyjnie zakres gęstości dyslokacji - $10^3 - 10^4 \text{ cm}^{-2}$.

GaP - Dla źródeł światła /DEL świecących kolorem czerwonym i zielonym/ stosuje się materiał w postaci warstw epitaksjalnych, wytwarzanych przeważnie z rozтворów lub monokryształów objętościowych. Jako materiał podłoża stosuje się monokryształy fosorku galu otrzymane w wyniku krystalizacji z roztworu lub metodą Czochralskiego, przy zastosowaniu techniki hermetyzacji cieczowej. Należy zaznaczyć, że obecny stan technologii wytwarzania monokryształu GaP nie pozwala na otrzymywanie materiału o odpowiednim stopniu czystości i jakości struktury krystalicznej. Materiał ten zawiera zanieczyszczenia na poziomie 100 ppm /np. Si, Al/ oraz ma gęstość dyslokacji na poziomie $10^5 - 10^7 \text{ cm}^{-2}$. Zakres parametrów typowych monokryształów GaP, przeznaczonych dla przyrządów świecących, przedstawiono w poniższym zestawieniu:

Domieszka	Typ przewodnictwa	Zakres koncentracji nośników prądu / cm^{-3} /	Minimalna ruchliwość / cm^2/Vs
Siarka	n	$5 - 20 \cdot 10^{17}$	100
Tellur	n	$1 - 5 \cdot 10^{17}$	110
Cynk	p	$1 - 10 \cdot 10^{17}$	70
Krzem	n	$1 - 15 \cdot 10^{16}$	70

$\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ - Materiał ten przeznaczony na źródła promieniowania koherentnego i niekoherentnego o barwie czerwonej wytwarzany jest tylko w postaci warstw epitaksjalnych. Jako materiał podłoża stosuje się arsenek galu /parametry podano uprzednio/. Najczęściej stosowaną techniką wytwarzania warstw z arsenofosorku galu jest wzrost epitaksjalny z fazy gazowej w układzie otwartym przy zastosowaniu następujących czynników: $\text{Ga-HCl-H}_2\text{-AsH}_3\text{-PH}_3$ /rys. 6/. Wymagana grubość wytwarzanych warstw jest znaczna i zawiera się w granicach $40 \div 100 \mu\text{m}$. Jest ona spowodowana tym, że ze względu na różnicę parametrów sieci krystalicznej podłoża /GaAs/ i warstwy, w czasie wzrostu powstaje warstwa przejściowo o zakłóconej strukturze. Zakłócenia struktury powodują zwiększenie rekombinacji niepromienistej i dlatego wykorzystywany w przyrządzie obszar czynny materiału musi znajdować się ponad tą warstwą. Maksymalną efektywność świecenia osiąga się przy udziale molowym $x = 0,35 - 0,42$ i dlatego zazwyczaj stosuje się taki zakres składu w związku potrojnego.

Typowe parametry elektryczne warstw z $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ typu n dla przyrządów świecących dla $x = 0,4$ są następujące: koncentracja nośników prądu ok. $3 \cdot 10^{17}$ i ruchliwość nośników ok. $2 \cdot 10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ /domieszka Se/.

Z materiałów uznanych przez nas jako perspektywiczne największa ilość publikacji dotyczy $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$. Materiał ten stosuje się w źródłach światła koherentnego i niekoherentnego o barwie czerwonej. Staje się on coraz szerzej stosowanym materiałem laserowym, często używanym w wielowarstwowych strukturach z heterozłączeniem GaAs - $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$, będących źródłem promieniowania podczerwonego, charak-

teryzujących się niską gęstością prądu progowego i wysoką wydajnością kwantową. Związek ten otrzymuje się zasadniczo technologią wzrostu epitaksjalnego z fazy ciekłej. Typowymi parametrami $Ga_{1-x}Al_xAs$, przy stosowanym w źródłach światła ułamku molowym $Al - x = 0,2 - 0,3$ /przy $x > 0,33$ związek ten staje się półprzewodnikiem o przejściach pośrednich/, dla materiału typu n domieszkowanego Te są: koncentracja $- 3 \cdot 10^{17} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ i ruchliwość nośników ok. $2 - 1,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Lukę w zakresie barwy emitowanego promieniowania mogą zapełnić GaN i $In_{1-x}Ga_xP$, pozwalające na skonstruowanie źródeł światła o barwach odpowiednio niebieskiej i żółto-zielonej.

Znaczne trudności przy otrzymywaniu objętościowych kryształów GaN wynikają z trudności kontrolowanego ich domieszkowania ze względu na efekty elektryczne związane z odchyleniami od stechiometrii. Na przykład niedomieszkowany GaN , będąc typu n, ma zawsze wysoką koncentrację $/ \geq 10^{19} \text{ cm}^{-3} /$, prawdopodobnie ze względu na aktywne elektrycznie wakansy azotowe lub międzywęzłowe atomy galu. Dlatego ze względu na trudności kontrolowanego domieszkowania w czasie monokrystalizacji objętościowej, materiał ten otrzymuje się metodami wzrostu epitaksjalnego, przede wszystkim z fazy gazowej, na szafirze, krzemie lub węgliku krzemu. Typowymi parametrami warstw typu n, o grubości $10 - 80 \mu\text{m}$, są: ruchliwość $30 - 80 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ oraz koncentracja nośników prądu $1 - 6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

$In_{1-x}Ga_xP$ jest związkiem zapewniającym spełnienie warunku optymalnej widoczności emitowanego promieniowania. Charakteryzuje się on bowiem dużymi wartościami iloczynu wydajności świetlnej i wydajności kwantowej. Dla $x \leq 0,8$ jest on półprzewodnikiem o przejściach pośrednich. Zasadniczo związek ten otrzymuje się metodą wzrostu epitaksjalnego.

ZAKOŃCZENIE

Rzeczywisty rozwój zastosowań półprzewodnikowych przyrządów świecących stanowi olbrzymią szarzę dla prac nad technologią związków półprzewodnikowych. Przyrządy te są obecnie jedynym naprawdę masowym zastosowaniem półprzewodnikowych materiałów tego typu. Tak więc, dzięki szerokiemu zakresowi prac badawczych i wdrożeniowych, powstały warunki sprzyjające polepszeniu jakości materiału wyjściowego, a także szansa opanowania technologii produkcji przyrządów półprzewodnikowych w stopniu zbliżonym do poziomu reprezentowanego przez klasyczne półprzewodniki. Zaistniała możliwość wyrównania poziomu technologii, który, mimo często niezaprzeczalnej przewadze i uniwersalności własności związków półprzewodnikowych, decydował dotychczas o stosowaniu krzemu w przyrządach półprzewodnikowych.

Należy zdawać sobie sprawę z nieporównywalnie wyższego stopnia trudności technologii związków międzymetalicznych w porównaniu z technologią klasycznych półprzewodników. Jednak w przyszłości trudności technologii wytwarzania związków międzymetalicznych powinny raczej decydować o cenie materiału niż o jego czystości, jakości strukturalnej i odtwarzalności parametrów.

Rozpatrując problematykę dalszego rozwoju prac badawczych i wdrożeniowych w dziedzinie materiałów półprzewodnikowych dla przyrządów świecących należy mieć na uwadze zarówno specyfikę technologii wytwarzania związków międzymetalicznych, jak i specyfikę pracy tych przyrządów. Większe niż w innych przyrządach

półprzewodnikowych powiązanie zagadnień wytwarzania materiału i otrzymywania przyrządów narzuca konieczność kompleksowego prowadzenia prac badawczych i kompleksowej oceny wszystkich etapów obróbki technologicznej. Tak więc konieczne jest zbadanie zmian własności rekombinacyjnych materiału w obszarze czynnym przyrządu w ramach całego cyklu produkcyjnego. Zagadnienie to dotyczy nie tylko poziomów energetycznych domieszek, ale i poziomów aktywnych elektrycznie defektów, a więc problemów badań zmian jakości strukturalnej materiału w obszarze czynnym przyrządu. Uważa się bowiem, że decydujący wpływ na rekombinację niepromienistą mają kompleksy atomów domieszek z defektami sieci krystalicznej, dające wielokrotne głębokie poziomy energetyczne. W chwili obecnej nie określono jeszcze dostatecznie wyczerpująco charakteru tych kompleksów oraz przyczyn, które decydują o ich powstawaniu. Jest więc rzeczą oczywistą, że w przypadku przyrządów świecących, w większym stopniu niż w innych przyrządach półprzewodnikowych, o parametrach materiału obszaru czynnego będą decydować wszystkie etapy cyklu technologicznego - od wytwarzania materiału do ostatniej obróbki termicznej.

Zasadniczym problemem rozszerzenia rodziny półprzewodnikowych materiałów optoelektronicznych o związki grupy $AlIbVI$ jest rozwiązanie zagadnienia samokompensacji związanej z elektrycznie aktywnymi defektami siatki krystalicznej. Zagadnienie to jest także węzłowe dla monokryształizacji objętościowej GaN. Tylko jego rozwiązanie może pozwolić na kontrolowane domieszkowanie tego materiału w czasie monokryształizacji objętościowej.

Tak więc dla rozwiązania problemów otrzymywania na szeroką skalę omawianych w niniejszym artykule związków półprzewodnikowych dla przyrządów optoelektronicznych konieczne jest rozszerzenie i pogłębienie badań w zakresie termodynamiki procesów domieszkowania oraz kinetyki wzrostu monokryształów objętościowych i warstw epitaksjalnych tych materiałów.

Literatura

1. Altman L.: Electronics 44, 23, 61, 1971.
2. Mroziewicz B.: Synteza programu rozwoju krajowej produkcji półprzewodnikowych źródeł promieniowania, ze szczególnym uwzględnieniem wskaźników cyfrowych, ITE CEMI, 1972.
3. Mroziewicz B.: Nowoczesne materiały i przyrządy półprzewodnikowe, nr 49, PWN Warszawa, 1972.
4. Chu T.L.: Electrochem. Soc. 118, 7, 1200, 1971.
5. Petter R.M., Blank J.M., Addomiano A.: J. Appl. Phys., 40, 2253, 1969.
6. Brander R.W.: Proc. IRE 116, 3, 329, 1969.
7. Bass S.J., Oliver P.E.: J. of Crystal Growth 3, 4, 286, 1968.
8. Nygren S.F., Ringel C.M., Verleur H.W.: J. Electrochem. Soc. Solid State El. Science, Febr. 306, 1971.
9. Kem W.: J. Electrochem. Soc. 109, 700, 1962.
10. Weiner M.E., Lassota D.T., Schwartz B.: J. Electrochem. Soc. Solid State El. Science, Febr. 301, 1971.
11. Brzozowski W.: Biuletyn Informacyjny - Półprzewodniki 7, 5, 3, 1971.
12. Bergh A.A., Dean P.I.: Proc. IEEE, 60, 2, 156, 1972.