

Waldemar BRZOZOWSKI
Aleksander HALAK
Paweł KAMIŃSKI
Edward PIETRAS
ONPMP

Warstwy epitaksjalne $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ dla przyrządów świecących

WSTĘP

W ostatnich latach jedną z najszybciej rozwijających się dziedzin elektroniki półprzewodnikowej jest optoelektronika. Szybkie wdrożenie do produkcji masowej najszerzej stosowanych przyrządów optoelektronicznych – diod elektroluminescencyjnych emitujących światło widzialne /DEL/ i półprzewodnikowych wskaźników cyfrowych /PWC/ wymaga w pierwszym rzędzie opracowania technologii wyjściowych materiałów półprzewodnikowych, tak podłożowych – w postaci monokryształów objętościowych, jak i warstw epitaksjalnych.

Najczęściej stosowane są półprzewodnikowe źródła światła emitujące światło czerwone. Materiałami półprzewodnikowymi dla emiterów światła czerwonego są przede wszystkim arsenofosforek galu / $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ / i fosforek galu /GaP/. W przypadku DEL z GaP dla otrzymania struktury przyrządu zazwyczaj stosuje się wielokrotną epitaksję z fazy ciekłej, podczas gdy w przypadku DEL z $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ epitaksję z fazy gazowej i dyfuzję dla uformowania złącz p-n o odpowiedniej konfiguracji. Zalety epitaksji z fazy gazowej przesądzają, przynajmniej w chwili obecnej, o większej przydatności arsenofosorku galu do produkcji masowej DEL i PWC, pomimo że wydajność kwantowa źródła światła z fosforu galu jest znacznie wyższa. Epitaksja gazowa pozwala bowiem na konstrukcję urządzeń technologicznych w pełni produkcyjnych – o dużej wydajności /załadunek do 300 cm^2 / dobrej kontroli parametrów warstwy, łatwej automatyzacji i możliwości ich komputeryzacji.

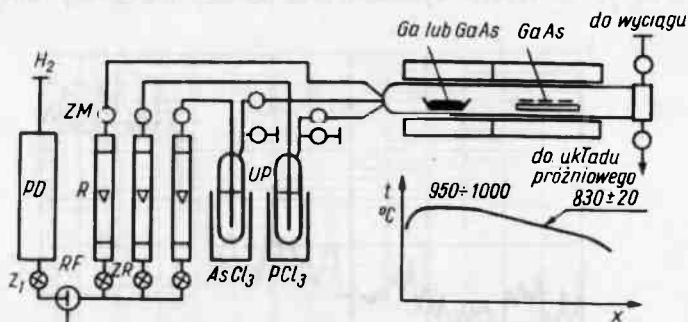
Specyfiką technologii przyrządów świecących jest fakt, że zestaw parametrów pozwalających na pełną ocenę jakości klasycznych materiałów półprzewodnikowych nie wystarcza dla oceny jakości materiałów elektroluminescencyjnych. Dlatego przy produkcji masowej stosuje się aplikacyjną ocenę jakości materiału wyjściowego poprzez wykonanie i badanie parametrów testowych przyrządów. Takie badania pozwalają nie tylko na kompleksową ocenę jakości materiału i optymalizację jego parametrów, z punktu widzenia zastosowań w przyrządach półprzewodnikowych, lecz także na ocenę prawidłowości przeprowadzanych obróbek w cyklu technologicznym z punktu widzenia niekorzystnych zmian parametrów materiału wyjściowego.

Tak więc celem rozpoczętych w ONPMP, a przedstawionych obecnie prac było:
- opracowanie metody otrzymywania na podłożu GaAs własnej produkcji warstw

- epitaksjalnych $GaAs_{1-x}P_x$ przydatnych do produkcji półprzewodnikowych źródeł światła,
 - opracowanie metodyki badań aplikacyjnych jakości warstw epitaksjalnych $GaAs_{1-x}P_x$.

TECHNOLOGIA WYTWARZANIA WARSTW EPITAKSJALNYCH $GaAs_{1-x}P_x$ I ICH PARAMETRY

Materiałem podłożowym był monokrystaliczny arsenek galu domieszkowany tellurem wytwarzany w ONPMP metodą Czochralskiego z zastosowaniem hermetyzacji cieczowej /LEC/. Kierunek wzrostu monokryształów [111]. Typowe parametry materiału podłożowego były następujące: koncentracja dónorów $N_D = 1 \div 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, ruchliwość nośników $\mu_n \geq 1700 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, gęstość dyslokacji $N_D < 5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$. Epitaksję $GaAs$ $GaAs_{1-x}P_x$ prowadzono na płytkach zorientowanych w kierunku [100].



Rys. 1. Schemat aparatury do otrzymywania warstw epitaksjalnych w układzie otwartym $Ga-PCl_3-AsCl_3-H_2$

PD - dyfuzor palladowy, Z1 - zawór odcinający, ZR - zawory regulacyjne, ZM - zawory magnetyczne, RF - regulator ciśnienia, R - przepływomierze, UP - ultratermostaty półprzewodnikowe

Jednym z podstawowych problemów technologii otrzymywania warstw epitaksjalnych $GaAs_{1-x}P_x$ jest taki dobór warunków osadzania, który pozwala na otrzymanie warstw posiadających minimalną ilość błędów wzrostu. W wyniku prac dobrano parametry procesu zapewniające otrzymanie warstw o lustrzanej powierzchni bez błędów wzrostu /rys. 2/.

W przypadku osadzania $GaAs_{1-x}P_x$ na $GaAs$ na skutek niedopasowania sieci zarodkowanie jest utrudnione i struktura warstwy wzrastającej w początkowej fazie procesu jest zbliżona do polikrystalicznej, a uporządkowanie wzrasta w miarę narastania /rys. 3/.

Silnie zdefektowany obszar warstwy przejściowej pokazano na rys. 4.

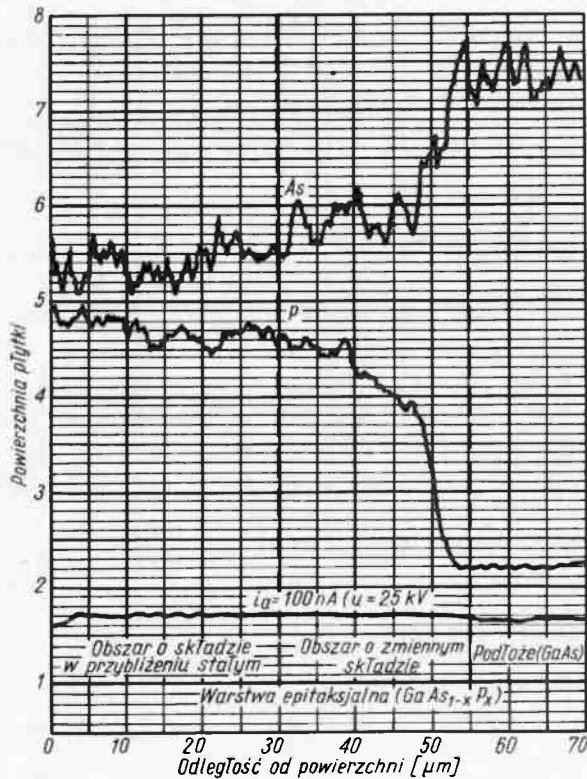
Stopień zdefektowania warstwy epitaksjalnej $GaAs_{1-x}P_x$ zależy głównie od gradientu zawartości fosforu w obszarze, w którym ustala się skład warstwy. W przypadku, gdy obszar o zmiennym składzie związany był tylko z wzajemną dyfuzją atomów arsenu i fosforu i szerokość jego była mała /do 5 μm /, naprężenia mechaniczne wynikały

z dużego gradientu zawartości fosforu często powodowały odkształcenie płytki. Szerokość tego obszaru zwiększano zmniejszając szybkość wzrostu warstwy w pierwszym etapie procesu poprzez zmianę temperatury osadzania i stężenia $\text{AsCl}_3 + \text{PCl}_3$ w wodorze. Powodowało to zmniejszenie naprężeń w warstwie przejściowej.

Rys. 5 przedstawia przełom z ujawnioną strukturą wielowarstwową. Na podłożu osadzona jest warstwa epitaksjalna GaAs o grubości ok. 10 μm , potem warstwa o stopniowanym składzie od $x = 0$ do końcowego $x \approx 0,4$ o grubości ok. 30 μm i następnie warstwa o stałym składzie $x \approx 0,4$ o grubości ok. 35 μm .

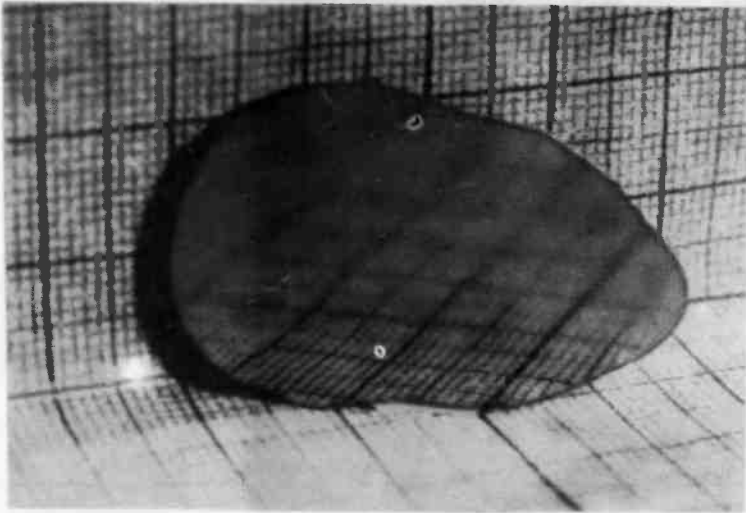
Rozpoczęcie procesu od osadzania GaAs eliminuje naprężenie w momencie zarodkowania, a kontrolowana zmiana składu zapewnia dobrą strukturę w obszarze warstwy o stałym składzie.

Rozkład zawartości fosforu i arsenu w przekroju prostopadłym do powierzchni płytki przedstawiono na rys. 6. Wykres wykonano przy pomocy mikrosondy rentgenowskiej.

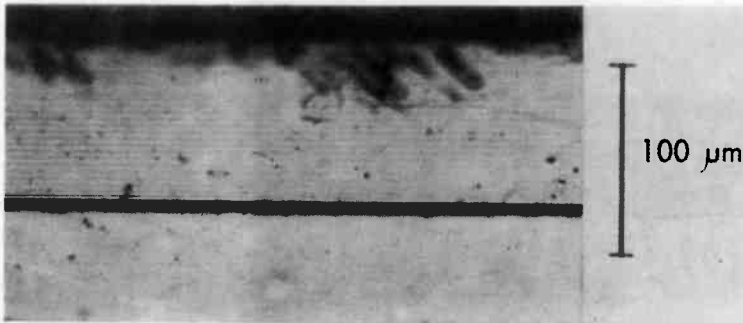


Rys. 6. Otrzymane przy pomocy mikrosondy rentgenowskiej rozkłady, fosforu i arsenu w warstwie epitaksjalnej w przekroju prostopadłym do powierzchni płytki

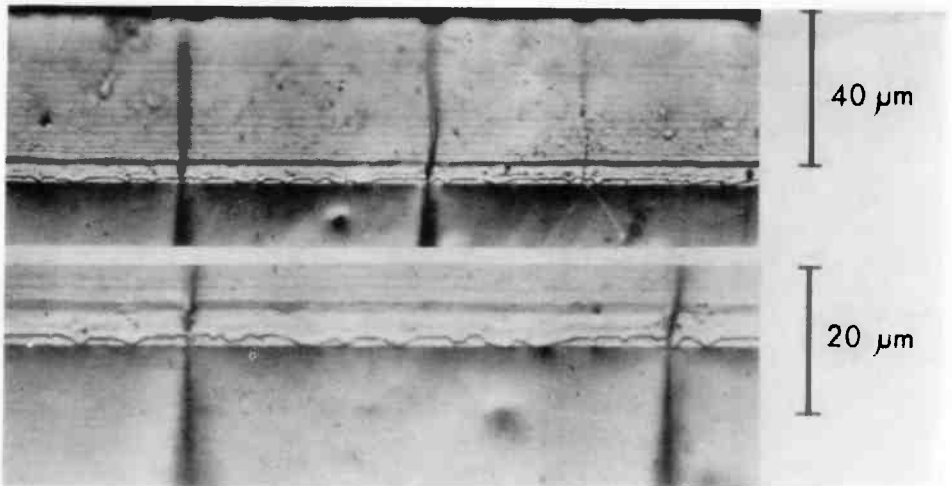
Pomiary parametrów elektrycznych warstw epitaksjalnych $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ przeprowadzono na warstwach osadzonych na półizolacyjnym podłożu. Badane w niniejszej pracy warstwy domieszkowane Te miały koncentrację nośników prądu $1 \div 3 / 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ przy ruchliwości $1100 \div 1200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.



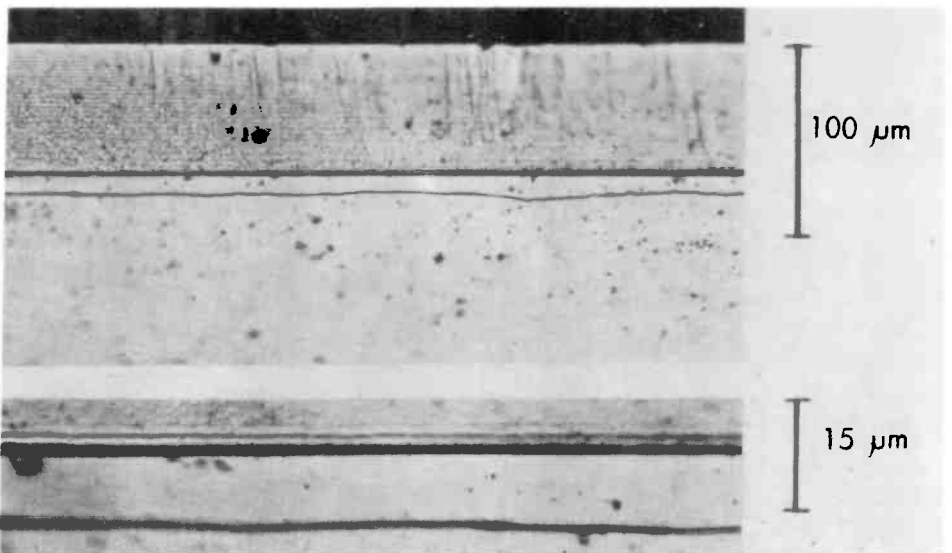
Rys. 2. Wygląd powierzchni warstwy epitaksjalnej $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ osadzonej na płytce z GaAs



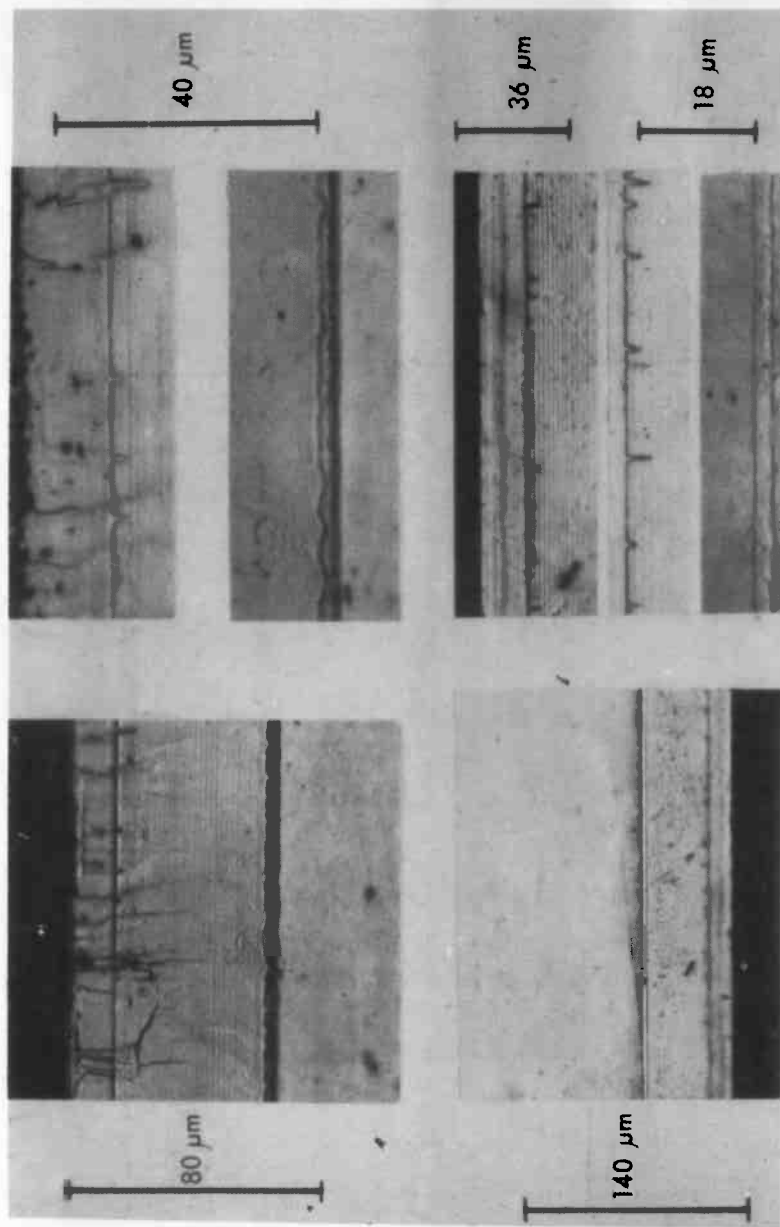
Rys. 3. Przełom warstwy epitaksjalnej $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ z ujawnioną warstwą przejściową



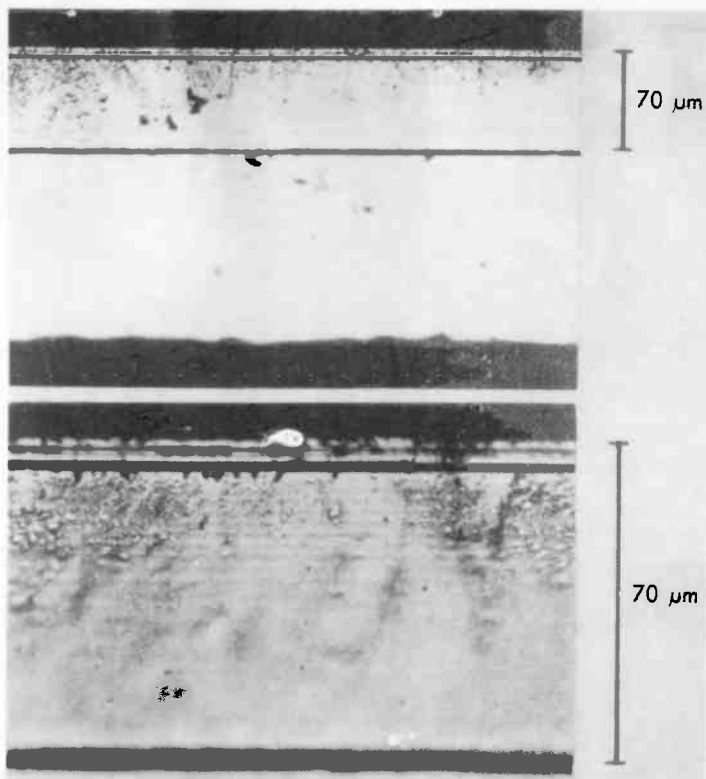
Rys. 4. Przełom warstwy epitaksjalnej $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ z ujawnioną warstwą przejściową



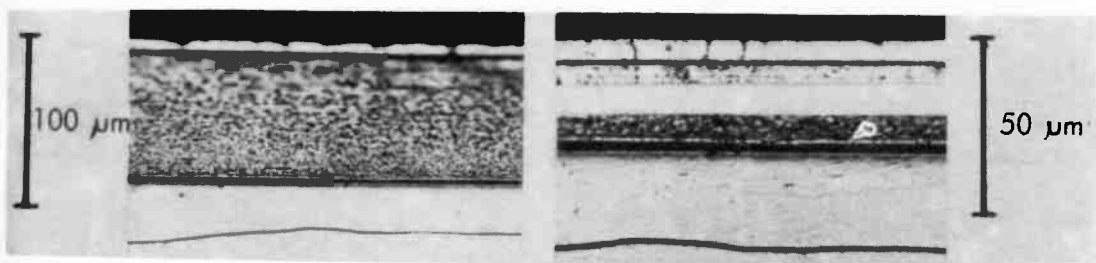
Rys. 5. Przełom warstwy epitaksjalnej $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ z ujawnioną warstwą przejściową. Epitaksję $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ prowadzono na osadzonej w pierwszej fazie procesu warstwie epitaksjalnej GaAs zmieniając skład do $x = 0$ do $x \approx 0,4$ na obszarze ok. $30 \mu\text{m}$



Rys. 7. Przelomny warstw epitaksjalnych $\text{GaAs}_{1-x}\text{F}_x$ z ujawnionym złączem p-n i warstwą przejściową. Widoczne silne naruszenia płaskorównoległości złącza p-n / "spikes". Epitaksję $\text{GaAs}_{1-x}\text{F}_x$ prowadzono bezpośrednio na GaAs przy nieznacznym obszarze o zmiennym składzie związanym z dyfuzją fosforu i arsenu.



Rys. 8. Przełom warstwy epitaksjalnej $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ z ujawnionym złączem. Widoczne nieznaczne naruszenia linii złącza p-n. Epitaksję $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ prowadzono bezpośrednio na GaAs uzyskując poszerzony obszar o zmiennym składzie poprzez zwiększoną dyfuzję fosforu i arsenu



Rys. 9. Przełom warstwy epitaksjalnej $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ z ujawnionym złączem p-n i warstwą przejściową. Epitaksję $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ prowadzono na osadzonej w pierwszej fazie procesu warstwie epitaksjalnej GaAs zmieniając skład do $x \approx 0,4$ na obszarze ok. $30 \mu\text{m}$.

OCENA JAKOŚCI WARSTW EPITAKSJALNYCH

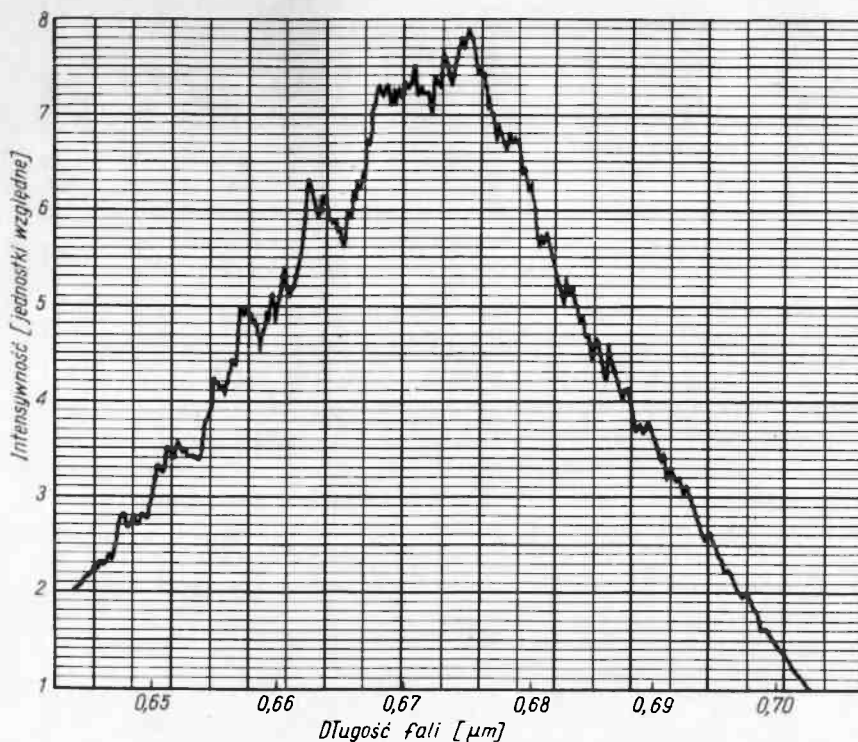
W celu oceny przydatności otrzymanych warstw epitaksjalnych $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ do wytwarzania przyrządów świecących przeprowadzono badania na modelowych strukturach złączowych. Złącza p-n w otrzymanych warstwach $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ wytwarzano przeprowadzając dyfuzję cynku. Zastosowano źródło wieloskładnikowe złożone z odważek galu, fosforu, fosforu galu oraz cynku. Dyfuzję przeprowadzono w temperaturze 850°C w zatopionej, uprzednio odpompowanej ampule kwarcowej /próżnia $10^{-6}\text{Tr}/$. Głębokość otrzymanych złącz p-n zależnie od czasu trwania procesu dyfuzji wynosiła odpowiednio od $5\ \mu\text{m}$ do $14\ \mu\text{m}$. Złącza p-n ujawniono na przełomach poprzez trawienie w roztworze: $8\text{g K}_3\text{Fe/CN}/6 + 12\text{g KOH} + 100\text{g H}_2\text{O}$.

Rys. 7,8,9 przedstawiają przełomy z ujawnionym w warstwie epitaksjalnej dyfuzyjnym złączem p-n. Stopień zdefektowania warstwy epitaksjalnej, uzależniony od technologii jej wytwarzania, w zasadniczy sposób wpływa na naruszenie geometrii złącz p-n. Złącza p-n o najbardziej naruszonej płaskorównoległości z charakterystycznymi defektami typu "spikes" obserwowano w warstwach epitaksjalnych, w których obszar o zmiennym składzie był największy /rys. 7/. W warstwach epitaksjalnych $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ otrzymywanych na osadzonej w pierwszej fazie procesu warstwie GaAs, w których obszar o zmiennym składzie fosforu wynosił ok. $30\ \mu\text{m}$, zaobserwowano najmniejsze naruszenia płaskorównoległości złącz p-n, co świadczy o ich najlepszej perfekcji strukturalnej /rys. 9/. Problem powiązań defektów złącz p-n z defektami i technologią otrzymywania warstw epitaksjalnych $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ wymaga dalszych badań.

Po procesie dyfuzji cynku na obie strony płytki nanoszono kontakty omowe. Po stronie warstwy dyfuzyjnej metodą fotolitograficzną wytrawiono część kontaktu tak, że powstało okno o szerokości paska metalizacji $50\ \mu\text{m}$. Tak przygotowaną płytkę dzielono na struktury o powierzchni ok. $0,25\ \text{mm}^2$ i pastą przewodzącą mocowano na przepuście TO-18, po czym wykonywano termokompresję. Bezpośrednia termokompresja do materiału typu "p" bez kontaktu omowego nie dała oczekiwanych rezultatów. Pomiar parametów elektrycznych badanych złącz p-n wykazały, że koncentracja donorów w warstwach epitaksjalnych $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ zawiera się w przedziale $1\text{--}5 \cdot 10^{17}\text{cm}^{-3}$.

Otrzymane wartości koncentracji donorów w warstwie potwierdza szerokość połowkowa widma elektroluminescencji badanych złącz p-n - $\Delta\lambda = 0,03\ \mu\text{m}$. Widmo elektroluminescencji było zarejestrowane metodą detekcji fazoczułej /rys. 10/. Wartość ułamka molowego odpowiadającego długości fali $\lambda = 0,67\ \mu\text{m}$ wynosi ok. 0,4. Pomiar mocy promieniowania struktur $\text{GaAs}_{0,6}\text{P}_{0,4}$ prowadzono przy użyciu fotoogniwa BPYP-01 o średnicy 20 mm i czułości $0,38\ \text{A/W}$ dla $\lambda = 0,9\ \mu\text{m}$.

Wartości wydajności mocowej dla badanych struktur zawierały się w przedziale $/0,9 \div 2,2/ \cdot 10^{-4}$. W przybliżeniu można przyjąć, że otrzymane wartości odpowiadają wartościom zewnętrznej wydajności kwantowej badanych złącz p-n. Zewnętrzna wydajność kwantowa produkowanych obecnie diod świecących z $\text{GaAs}_{0,6}\text{P}_{0,4}$ jest o około rząd wyższa. Dla osiągnięcia takiej wydajności kwantowej konieczne jest obniżenie koncentracji donorów w otrzymywanych warstwach epitaksjalnych do ok. 10^{17}cm^{-3} , oraz zmniejszenie koncentracji zanieczyszczeń dających głębokie poziomy energetyczne powodujące rekombinację niepromienistą. Praca nad tymi zagadnieniami są w toku i otrzymano już warstwy o koncentracjach $/2 \div 5/ \cdot 10^{17}\text{cm}^{-3}$ i ruchliwościach rzędu $1500\ \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.



Rys. 10. Typowy rozkład widmowy promieniowania badanych dyfuzyjnych diod z $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$.

PODSUMOWANIE

1. Opracowano metodę otrzymywania warstw epitaksjalnych $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ przydatnych do masowej produkcji emiterów światła o kolorze czerwonym / $\lambda \approx 0,67 \mu\text{m}$ /.

2. Pozytywnie oceniono jakość podłożowego arsenku galu i jego obróbkę mechaniczno-chemiczną. Materiał opracowano i wyprodukowano w ONPMP.

3. Opracowano metodykę badań aplikacyjnych jakości warstw epitaksjalnych $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$.

4. Przeprowadzone badania struktur złączowych wykazały, że najkorzystniejsza jest epitaksja $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ przeprowadzona ze stopniowym składem na osadzonej w pierwszej fazie procesu warstwie epitaksjalnej GaAs. Obserwowano wówczas najlepszą geometrię złącz p-n, a parametry badanych diod były najlepsze. Niemniej jednak problem powiązań defektorów złącz p-n z defektami i technologią otrzymywania warstw epitaksjalnych $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ wymaga dalszych badań.

5. Dla podwyższenia wydajności kwantowej konieczna jest optymalizacja parametrów otrzymywanych warstw epitaksjalnych $\text{GaAs}_{0,6}\text{P}_{0,4}$ - obniżenie koncentracji donorów do ok. $2 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ oraz zmniejszenie koncentracji zanieczyszczeń powodujących rekombinację niepromienistą. Prace takie są w toku.