

**OSRODEK
NAUKOWO-
PRODUKCYJNY
MATERIAŁÓW
PÓŁPRZEWODNIKOWYCH
WARSZAWA**

PRACE ONPMP

**PROBLEMY
ZWIĄZANE Z JAKOŚCIĄ ARSENKU GALU
W TECHNOLOGII DYFUZYJNYCH DIOD
ELEKTROLUMINESCENCYJNYCH**

1977

Zeszyt 15

PODZIĘKOWANIE

Autorzy pragną podziękować A. Hrubanowi za dostarczenie arsenku galu, który wykorzystano w badaniach opisanych w niniejszej pracy, M. Pawłowskiej, J. Sassowi i A. Toruniowi za przeprowadzenie oceny jakości strukturalnej materiału przy użyciu mikroskopii rentgenowskiej i elektronowej oraz Z. Patryasowi za wykonanie analizy zanieczyszczeń, jak również kolegom z Zakładu Aplikacji za pomoc w pracach eksperymentalnych i analizie ich wyników.

OŚRODEK NAUKOWO-PRODUKCYJNY
MATERIAŁÓW PÓŁPRZEWODNIKOWYCH

Edward PIETRAS
Paweł KAMIŃSKI
Jerzy KOWALSKI

PROBLEMY ZWIĄZANE Z JAKOŚCIĄ ARSENKU GALU
W TECHNOLOGII DYFUZYJNYCH DIOD
ELEKTROLUMINESCENCYJNYCH

Wydawnictwa Przemysłu Maszynowego WEMA

<http://rcin.org.pl>

KOLEGIUM REDAKCYJNE

Redaktor Naczelny: Bolesław Jakowlew
Z-ca Redaktora Naczelnego: Paweł Drzewiecki

Redaktorzy Działowi:

Jan Bekisz
Bohdan Ciszewski
Zenon Horubała
Andrzej Hruban
Czesław Jaworski
Edward Szabelski
Andrzej Taczanowski
Władysław Włosiński

Sekretarz Redakcji: Katarzyna Adamiak-Lenartowicz

Adres Redakcji:

ul. Konstruktorska 6, 02-673 Warszawa
tel. 43-74-61, 43-54-24

Do użytku służbowego

WSTĘP

Podstawowym problemem technologii wytwarzania dyfuzyjnych diod elektroluminescencyjnych /DEL/ z arsenku galu jest właściwy dobór materiału wyjściowego, umożliwiający wytwarzanie przyrządów o maksymalnej sprawności przemiany energii elektrycznej w promienistą.

Do produkcji dyfuzyjnych DEL z GaAs stosuje się jako materiał wyjściowy arsenek galu typu "n", otrzymany w wyniku monokrystalizacji objętościowej. Złącza p-n są wytwarzane poprzez dyfuzję domieszki akceptorowej - cynku - zarówno ze względu na znaczną szybkość dyfuzji Zn w GaAs oraz jego dużą rozpuszczalność, jak i ze względu na możliwość regulacji warunkami procesu rozkładu domieszki w warstwie dyfuzyjnej oraz płaskorównoległości złącza p-n.

Mechanizm pracy elektroluminescencyjnego złącza p-n zależy od charakteru samego złącza. W typowych, dyfuzyjnych diodach elektroluminescencyjnych z GaAs o dostatecznie dużej szerokości obszaru ładunku przestrzennego $[W/o / > 0,1 \mu m]$, w temperaturze pokojowej, mechanizm ten polega na wstrzykiwaniu elektronów do warstwy dyfuzyjnej, a następnie na ich rekombinacji w tym obszarze. Dzieje się to tak, ponieważ w GaAs, ze względu na znacznie mniejszą masę efektywną elektronów w porównaniu

z masą efektywną dziur $\frac{m^*_p}{m^*_n} \cong 7/$, w prądzie dyfuzyjnym złącza p-n przeważa skła-

dowa elektronowa. Tak więc obszarem, w którym zachodzi quasi-krawędziowa rekombinacja promienista wstrzykiwanych elektronów z pasma donorowego z dziurami w pasmie akceptorowym /w zakresie wysokich koncentracji domieszek pasma te zlewają się odpowiednio z pasmami przewodnictwa i walencyjnym/, jest warstwa dyfuzyjna.

Jej własności luminescencyjne zależą zarówno od materiału wyjściowego, jak i od procesu dyfuzji. Ten ostatni, stanowiący obróbkę wysokotemperaturową, w czasie której jest wprowadzona znaczna koncentracja domieszki akceptorowej, może w zasadniczy sposób wpływać na jakość materiału wyjściowego. Niezależnie od stosowanej domieszki donorowej, Te, Si, Sn, Se, badania wydajności kwantowej dyfuzyjnych DEL z GaAs [1] - [4] wskazują, że optymalna koncentracja elektronów w materiale wyjściowym zawiera się w przedziale $3 \cdot 10^{17} \div 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Najlepsze rezultaty dawało domieszkowanie Si [4] bądź Sn [3], najgorsze zaś Se [4]. Podobnie badania foto- [5], [6] i katodoluminescencji [7] potwierdzają, że w ww. zakresie koncentracji, własności luminescencyjne arsenku galu typu n są optymalne. Niemniej jednak zastosowanie materiału wyjściowego o wskazanej koncentracji elektronów nie jest warunkiem dostatecznym dla osiągnięcia wysokiej wydajności kwantowej. Różnica mocy promieniowania złącz p-n, wytworzonych w tym samym procesie dyfuzji może sięgać dwóch

rzędów wielkości [8] dla materiałów o zbliżonych parametrach atestowych /koncentracji elektronów, ruchliwości, gęstości dyslokacji/. W wielu przypadkach także pomiary foto- i katodoluminescencji nie wystarczają dla oceny sprawności elektroluminescencji złącz p-n wytworzonych z badanych materiałów. Wynika to z różnych transformacji defektów wzrostowych w procesie dyfuzji. Innym problemem łączącym jakość materiału wyjściowego z mocą promieniowania diod elektroluminescencyjnych jest w przypadku emisji promieniowania przez podłoże, jego absorpcja, która zależy nie tylko od koncentracji domieszki, lecz także od defektów strukturalnych i zawartości zanieczyszczeń [9] - [11] .

Celem niniejszej pracy jest przedstawienie problematyki jakości arsenku galu wykorzystywanego do wytwarzania dyfuzyjnych diod elektroluminescencyjnych. Materiał służący do prezentacji powyższej tematyki stanowią wyniki przeprowadzonej analizy warunków elektroluminescencji w dyfuzyjnych złączach p-n z arsenku galu oraz wyniki badań nad zależnościami pomiędzy parametrami fizykoelektrycznymi wyjściowego arsenku galu, zmianami jego jakości w czasie wytwarzania złącz p-n oraz ich parametrami elektrycznymi i elektroluminescencyjnymi.

1. ANALIZA WARUNKÓW ELEKTROLUMINESCENCJI W DYFUZYJNYCH ZŁĄCZACH p-n Z ARSENKU GALU

Warunki elektroluminescencji w złączu p-n są określane zarówno przez mechanizm jego pracy, jak i własności obszaru czynnego, w którym konkurujące mechanizmy rekombinacji promienistej i niepromienistej decydują o sprawności przemiany energii elektrycznej w energię promienistą.

1.1. Mechanizm pracy dyfuzyjnych złącz p-n w arsenku galu

Mechanizm pracy dyfuzyjnych złącz p-n w arsenku galu zależy od koncentracji domieszki w materiale wyjściowym i od temperatury otoczenia. Dla "wąskich" złącz p-n, wytworzonych w materiale o koncentracji donorów większej niż 10^{18} cm^{-3} , charakteryzujących się szerokością warstwy ładunku przestrzennego $W/o < 0,1 \mu\text{m}$, szczególnie w zakresie niskich temperatur, dominującym mechanizmem transportu nośników jest tunelowanie [12], z ewentualną ich rekombinacją promienistą [13]. Dla "szerokich" złącz p-n, wytworzonych w materiale o niskiej koncentracji donorów, całkowity prąd w kierunku przewodzenia można zapisać w postaci [14]:

$$J = J_{01} e^{qU/\beta_1 kT} + J_{02} e^{qU/\beta_2 kT} + J_{03} e^{qU/\beta_3 kT} \quad (1)$$

Pierwsza składowa w wyrażeniu (1), dominująca w zakresie niskich napięć polaryzacji, jest związana ze stanem powierzchni w odstępionych obszarach złącza p-n. Prądy upływności zawsze pojawiają się w temperaturach niższych od pokojowej. Nie obserwuje się ich w zakresie wyższych temperatur, we właściwie przygotowanych złączach p-n. Dla temperatur pokojowych współczynnik $\beta_1 = 2,5 - 4$ [14].

Druga składowa w zależności (1), jest związana z rekombinacją nośników w warstwie ładunku przestrzennego. Zgodnie z teorią Shockley'a-Noyce'a-Saha [15], niezależnie od temperatury współczynnik $\beta_2 = 2$.

Współczynnik I_{02} , zgodnie z [15], opisuje wyrażenie

$$I_{02} = \frac{2k T n_i}{E_m / U \cdot \tau} \quad (2)$$

gdzie: E_m / U - maksymalne natężenie pola elektrycznego w warstwie ładunku przestrzennego przy napięciu polaryzacyjnym U

τ - efektywny czas życia nośników mniejszościowych,

k - stała Boltzmanna,

T - temperatura /K/,

n_i - koncentracja samoistna.

Prąd rekombinacji w warstwie ładunku przestrzennego dominuje w zakresie średnich napięć polaryzacji. Należy podkreślić, że w teorii Shockley'a-Noyce'a-Saha przyjęto wiele założeń upraszczających. Między innymi założono istnienie tylko jednego typu jednorodnie rozłożonych w warstwie ładunku przestrzennego centrów defektowych, opisywanych pojedynczym poziomem energetycznym, którego położenie odpowiada poziomowi Fermiego w półprzewodniku samoistnym.

Dla nieco innego modelu [6] są możliwe i inne wartości współczynnika β_2 , zależne od koncentracji centrów defektowych, ich energii aktywacji i przekrojów czynnych.

Trzecią składową w wyrażeniu [1] jest dyfuzyjny prąd nośników mniejszościowych rekombinujących w przyłączonych obszarach typu p i n, charakteryzujący się dla małego poziomu wstrzykiwania współczynnikiem $\beta_3 = 1$. Dla dużego poziomu wstrzykiwania $\beta_3 = 2$ [17]. W zakresie dużych gęstości prądu coraz większą rolę zaczyna odgrywać spadek napięcia na oporności szeregowej diody R_s / U , co powoduje, iż coraz mniejsza część napięcia polaryzacji przypada na warstwę ładunku przestrzennego. W rezultacie charakterystyka I/U odzwierciedla nie mechanizm pracy złącza p-n, a charakterystykę R_s / U , którą w przybliżeniu można traktować jako liniową.

Typowe dyfuzyjne DEL mają zazwyczaj średnio szerokie warstwy ładunku przestrzennego [$W_o / \geq 0,1 \mu m$], a ponieważ pracują w temperaturze pokojowej w zakresie dużych prądów /100 mA/ dominującą składową prądu będzie prąd dyfuzyjny. Niemniej, ze względu na liczne założenia upraszczające oraz fakt, że koncentracja elektronów w materiale wyjściowym dyfuzyjnych DEL z GaAs nie jest niska lecz zawiera się raczej w zakresie pogranicza pomiędzy koncentracjami średnimi i wysokimi $/3 \cdot 10^{17} \div 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}/$, przedstawiona powyżej analiza jest tylko pewnym przybliżeniem stanu rzeczywistego. Prace eksperymentalne [14], [18] wskazują, że wartość współczynnika β_2 w dyfuzyjnych złączach p-n w GaAs zawiera się w zakresie $2 < \beta_2 < 3$. Obserwowane w [20] odchylenia tłumaczy się znacznym poziomem zanieczyszczeń metalicznych, w tym dużą zawartością miedzi. W pracy [19] otrzymano wartości β_2 i I_{02} zależne od warunków chłodzenia ampuły po procesie dyfuzji. W [21] pokazano, że złącza p-n w GaAs z dużą zawartością miedzi mają strukturę p-n-n oraz współczynniki β_2 i β_3 większe od 2.

Prąd dyfuzyjny składa się z prądu elektronów wstrzykiwanych w warstwę dyfuzyjną i prądu dziur wstrzykiwanych do bazy diody. Określmy współczynnik wstrzykiwania elektronów. Zgodnie z (1)

$$\eta_i = \frac{I_d^n}{I_d^n + I_d^p + I_1 + I_2} = \frac{1}{1 + I_d^p/I_d^n + I_1/I_d^n + I_2/I_d^n} \quad (3)$$

Ponieważ w zakresie napięć pracy DEL składowe prądu upływności I_1 oraz prądu rekombinacji w warstwie ładunku przestrzennego I_2 możemy pominąć, a zgodnie z teorią dyfuzyjną złącza p-n:

$$I_d^n = \frac{q n_{po} D_n}{L_n} \left\{ \exp \left/ \frac{qU}{kT} - 1 \right/ \right\} \quad (4)$$

$$I_d^p = \frac{q p_{po} D_p}{L_p} \left\{ \exp \left/ \frac{qU}{kT} - 1 \right/ \right\} \quad (5)$$

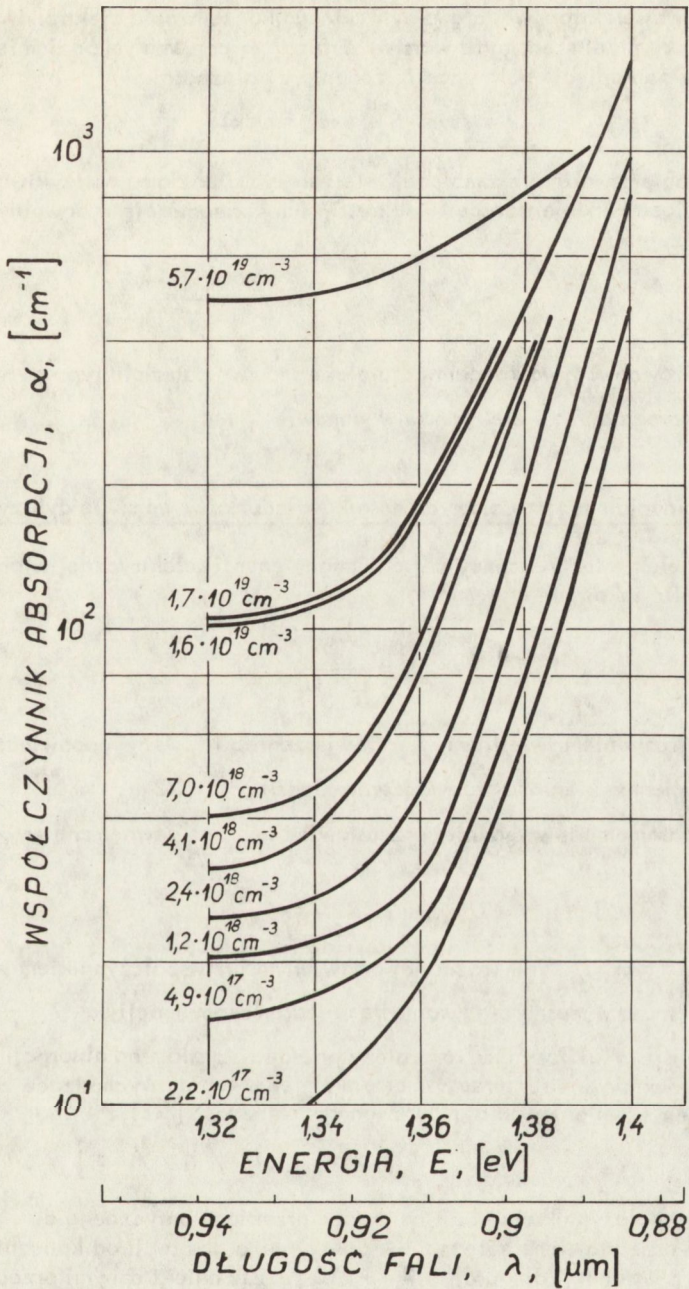
gdzie: $L_{n,p} = \sqrt{D_{n,p} \tau_{n,p}}$
 oraz przyjmując $p_{no} \cdot \tau_n = n_{po} \cdot \tau_p$ i korzystając z zależności Einsteina - $D_{n,p} = \mu_{n,p} kT/q$
 otrzymamy dla złącz liniowych $p_{po} = n_{no} = \frac{\sigma W/o}{2}$ /:

$$\eta_i = \frac{1}{1 + \sqrt{\mu_p/\mu_n}} \cong 1 - \sqrt{\mu_p/\mu_n} \quad (6)$$

Dla złącz skokowych $p_{po} = N_A, n_{no} = N_D$ /:

$$\eta_i = \frac{1}{1 + \sqrt{N_A \cdot \mu_p / N_D \cdot \mu_n}} \quad (7)$$

$D_{n,p}, L_{n,p}, \tau_{n,p}$ i $\mu_{n,p}$ oznaczają odpowiednio współczynniki i długości dróg dyfuzji oraz czas życia i ruchliwość odpowiednio dla elektronów i dziur, a n_{no} i p_{no} są koncentracjami równowagowymi elektronów i dziur odpowiednio w materiale typu n i p. Dlatego też, o czym już wspominaliśmy na wstępie, ze względu na różnicę mas efektywnych elektronów i dziur w arsenku galu, a więc i ruchliwości, składowa elektronowa przeważa w prądzie dyfuzyjnym. Rekombinacja promienista wstrzykiwanych nośników będzie odbywać się przede wszystkim w warstwie dyfuzyjnej. Rekombinacja promienista wstrzykiwanych dziur w materiał typu n będzie dawać promieniowanie o wyższej energii fotonów, które ze względu na znacznie silniejsze pochłanianie nie odgrywa roli w mocy promieniowania diody.



Rys. 1. Zależności współczynnika absorpcji GaAs typu p od energii promieniowania dla różnych koncentracji cynku [9], [10]

Dla składowej elektronowej prądu dyfuzyjnego koncentracja elektronów na granicy obszaru ładunku przestrzennego i warstwy dyfuzyjnej przy małym poziomie wstrzykiwania zależy od napięcia polaryzacji, zgodnie z zależnością:

$$n_p/o/ = n_{po} \exp /qU/kT/, \quad (8)$$

a prawdopodobieństwo ich rekombinacji nie zależy od poziomu wstrzykiwania. Pozwala to, rozwiązując równanie transportu, określić ich koncentrację w dowolnym punkcie x warstwy dyfuzyjnej:

$$n_p/x/ = n_p/o/ \exp / - \frac{x}{L_n} / \quad (9)$$

gdzie: n_{po} - równowagowa koncentracja elektronów w materiale typu p
 L_n - droga dyfuzji elektronów w warstwie

1.2. Rekombinacja mniejszościowych nośników ładunku w warstwie dyfuzyjnej

Sprawność elektroluminescencyjnej przemiany energii elektrycznej w promienistą możemy określić jako:

$$\eta = \frac{F/A}{I_F \cdot U_F} \quad (10)$$

gdzie F jest strumieniem świetlnym, A - powierzchnią i I_F, U_F - odpowiednio gęstością prądu i napięciem w kierunku przewodzenia złącza p-n [22] .

Niemniej parametr ten wygodniej przedstawiać poprzez zewnętrzną wydajność kwantową złącza p-n:

$$\eta_z = \eta_i \cdot \eta_w \cdot \eta_o \quad (11)$$

W wyrażeniu tym η_i jest wcześniej omawianym już współczynnikiem wstrzykiwania, η_w - wewnętrzną wydajnością kwantową obszaru rekombinacji, a η_o - współczynnikiem transmisji. Współczynnik ten zależy przede wszystkim od absorpcji generowanego promieniowania w strukturze, Widmo promieniowania, wychodzące ze struktury wiąże z widmem promieniowania generowanego zależność [22] :

$$I_z / h\nu / = I_w / h\nu / \exp [- \alpha / h\nu / d] \quad (12)$$

gdzie: α - współczynnik absorpcji na drodze przebiegu optycznego d.

Na rysunku 1 przedstawiono zależność współczynnika absorpcji od koncentracji dziur w GaAs typu p w funkcji długości fali [9, 10] . Zgodnie z danymi przedstawionymi na rys. 1 współczynnik absorpcji w warstwie dyfuzyjnej jest tym większy im wyższa jest koncentracja dziur, przy czym dla długości fali odpowiadającej emisji quasi-ka-wędziowej $/E \cong 1,4 \text{ eV}/$ wpływ ten jest najmniejszy. Niemniej dla różnej koncentracji elektronów w materiale wyjściowym, określającej koncentrację dziur w obszarze przy-złączowym warstwy dyfuzyjnej, współczynnik absorpcji w tym obszarze będzie wyższy dla materiałów wyjściowych o wyższej koncentracji elektronów, co spowoduje większą samoabsorpcję promieniowania w obszarze generacji.

Współczynnik η reprezentuje także zależność „wyprowadzanego” promieniowania od współczynnika załamania GaAs / powietrze i jego pochłanianie przez kontakty omowe itp. Wewnętrzna wydajność kwantowa, reprezentowana w zależności [11] poprzez η_w może być określona jako stosunek prędkości rekombinacji promienistej do całkowitej prędkości rekombinacji nadmiarowych nośników ładunku. W przypadku dyfuzyjnego złącza p-n nośnikami tymi będą wstrzykiwane elektrony. Prędkość rekombinacji promienistej w warstwie dyfuzyjnej można określić jako ilość elektronów rekombinujących promieniście w jednostce czasu, tzn.:

$$R_r = A \int_0^d R_r/x/ dx = A \int_0^d \frac{n_p/x/}{\tau_r/x/} dx \quad (13)$$

gdzie: A - powierzchnia złącza p-n,
 $n_p/x/$ - koncentracja wstrzykiwanych elektronów,
 $\tau_r/x/$ - promienisty czas życia elektronów,
d - grubość warstwy dyfuzyjnej;

Analogicznie całkowitą prędkość rekombinacji elektronów w warstwie dyfuzyjnej możemy przedstawić jako:

$$R = A \int_0^d R/x/ dx = A \int_0^d \frac{n_p/x/}{\tau/x/} dx \quad (14)$$

gdzie: $\tau/x/$ - całkowity czas życia elektronów.

W elemencie objętości warstwy dyfuzyjnej wewnętrzną wydajność kwantową możemy więc zapisać jako:

$$\eta_w/x/ = \frac{\tau_r/x/}{\tau/x/} \quad (15)$$

Czasy życia elektronów - całkowity i promienisty - są wzajemnie powiązane poprzez ich związek z niepromienistym czasem życia elektronów w warstwie dyfuzyjnej:

$$\frac{1}{\tau/x/} = \frac{1}{\tau_r/x/} + \frac{1}{\tau_{nr}/x/} \quad (16)$$

i w związku z tym zależność (15) możemy przedstawić w postaci:

$$\eta_w/x/ = \frac{1}{1 + \frac{\tau_r/x/}{\tau_{nr}/x/}} \quad (17)$$

Wyrażając promienisty czas życia elektronów poprzez współczynnik rekombinacji promienistej B, określony jako wartość iloczynu przekroju czynnego na promienisty wychwyty elektronu i jego średniej prędkości termicznej $B = \sigma_r v_n$, zależność (17) możemy przedstawić w postaci:

$$\eta_w / x = \frac{1}{1 + \frac{1}{\tau_{nr} B p / x}} \quad (18)$$

Niepromienisty czas życia elektronów w warstwie dyfuzyjnej można przedstawić w postaci:

$$\frac{1}{\tau_{nr} / x} = \alpha / T + \beta / p / x + \sum_k \delta_{nk} v_n p_k / T + \frac{1}{\tau_{A/x}} \quad (19)$$

W zależności (19) pierwsza składowa jest związana z procesami fononowymi jakie występowałyby w idealnym strukturalnie materiale niedomieszkowanym. Jest ona związana z temperaturą poprzez gęstość fononów. Druga składowa przedstawia wpływ obecności domieszek na niepromienisty czas życia elektronów. Dla warstwy dyfuzyjnej będzie to przede wszystkim wpływ domieszkowego pasma cynkowego. Im niższa będzie koncentracja cynku, tym wyższy niepromienisty czas życia elektronów. Wynika to z faktu, że wraz z obniżaniem koncentracji dziur pasmo akceptorowe ulega zwężeniu, a poziom quasi-Fermiego przesuwa się w kierunku jego wierzchołka, powodując zmniejszenie gęstości nieobsadzonych stanów. Kompensacja związana z obecnością domieszki donorowej, powodując pewną zmianę koncentracji dziur $p/x = N_A/x - N_D$

w obszarze przyłączowym, przesuwa dodatkowo poziom quasi-Fermiego w głąb cynkowego pasma domieszkowego. Efekt ten będzie jednak nieznacznie wpływał na niepromienisty czas życia elektronów, ponieważ w obszarze przyłączowym, gdzie koncentracja dziur jest niska, dominować będzie składowa trzecia zależności (19), reprezentująca wpływ centrów defektowych rekombinacji niepromienistej. W zależności (19) wpływ ten opisuje wyrażenie $\sum_k \delta_{nk} v_n p_k / T$, gdzie δ_{nk} jest przekrojem czynnym na wychwytywanie elektronu przez k-ty poziom któregoś z centrów defektowych, a p_k jest zależną od temperatury koncentracją dziur na k-tym poziomie.

Ostatni czynnik przedstawia wpływ rekombinacji Augera - procesu, w wyniku którego energia tracona przez rekombinujący elektron jest absorbowana przez inny elektron, który następnie traci uzyskaną energię poprzez emisję fotonów.

Składowa niepromienistego czasu życia elektronów α / T , dla koncentracji dziur w warstwach dyfuzyjnych zazwyczaj wyższych od $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, jest całkowicie do pominięcia w porównaniu z innymi mechanizmami reprezentowanymi przez pozostałe składowe wyrażenia (19). Rekombinacja Augera dominuje w zakresie koncentracji p/x większych od ok. $6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [23]. Tak więc dla zakresu koncentracji dziur znacznie mniejszy od $6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ o niepromienistym czasie życia elektronów w warstwie dyfuzyjnej decydować będą składowe druga i trzecia. W zakresie niskich koncentracji p/x składowa trzecia będzie przeważać. W rezultacie otrzymamy w obszarze przyłączowym:

$$\eta_w / x = \frac{1}{\sum_k \delta_{nk} v_n p_k / T + 1 + \frac{1}{B \cdot p / x}} \quad (20)$$

W tym obszarze wewnętrzna wydajność kwantowa rośnie więc wraz ze wzrostem koncentracji dziur w miarę oddalania się od złącza p-n.

Dla zakresu średnich koncentracji dziur $p/x/ < 6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ w materiale o niezbyt wysokiej zawartości centrów defektowych rekombinacji niepromienistej dominującą będzie składowa druga i w rezultacie:

$$\eta_w / x/ = \frac{1}{1 + \frac{\beta / \tau /}{B}} \quad (21)$$

Oznacza to, że w tym zakresie koncentracji dziur wewnętrzna wydajność kwantowa warstwy dyfuzyjnej osiąga maksimum. Szerokość obszaru o maksymalnej /w przybliżeniu stałej/ wewnętrznej wydajności kwantowej zależy z jednej strony od koncentracji i parametrów centrów rekombinacji niepromienistej, a z drugiej - od rozkładu atomów wdyfundowanego cynku, a przede wszystkim od wartości koncentracji powierzchniowej cynku. Od strony wysokich koncentracji dziur, rekombinację elektronów w warstwie dyfuzyjnej determinuje bowiem mechanizm rekombinacji Augera, dominujący, jak już było powiedziane, dla $p/x/ \geq 6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Dla złącza p-n o koncentracji powierzchniowej cynku mniejszej od ok. $6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, wewnętrzna wydajność kwantowa w warstwie dyfuzyjnej będzie w przybliżeniu stałą poza obszarem przyzłączeniowym i obszarem bliskim kontaktu omowego, gdzie zaczyna odgrywać dużą rolę niepromienista rekombinacja powierzchniowa. Zazwyczaj przyjmuje się [17], że obszar jej wpływu jest od półtora do trzech razy większy od wartości drogi dyfuzji elektronów w obszarze kontaktu omowego.

Moc promieniowania diody w obszarze o szerokości dx , położonym w odległości x od płaszczyzny wstrzykiwania elektronów /złącza p-n/, określa prędkość rekombinacji promienistej

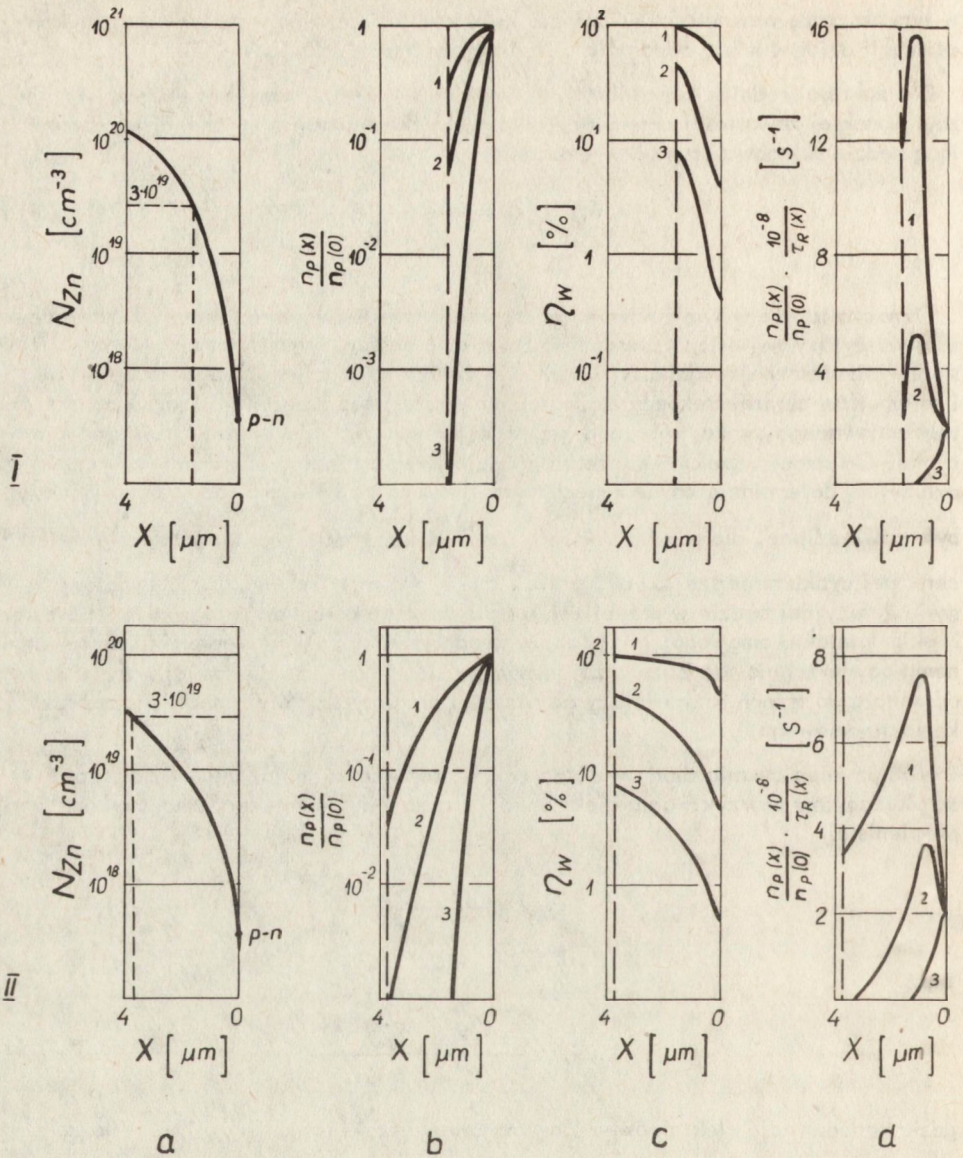
$$R_r / x/ = \frac{n_p / x/}{\tau_r / x/} \quad (22)$$

będą

$$R_r / x/ = \frac{n_p / x/}{n_p / o/} \cdot \frac{n_p / o/}{\tau_r / x/} \quad (23)$$

gdzie koncentrację elektronów w płaszczyźnie wstrzykiwania, $n_p / o/$, określa zależność (8). Tak więc dla ustalonego napięcia polaryzacji

$$R_r / x/ \Big|_{U=\text{const}} \sim \frac{n_p / x/}{n_p / o/ \tau_r / x/} \quad (24)$$



Rys. 2. Rozkłady dla dyfuzji z pary nasyconej /I/ i nienasyconej /II/ koncentracji wdyfundowanego cynku /a/, znormalizowanej koncentracji wstrzykiwanych elektronów /b/, wewnętrznej wydajności kwantowej /c/ oraz prędkości rekombinacji promienistej /d/;
 krzywa 1 - $\tau_{nr} = 4 \cdot 10^{-9}$ s; krzywa 2 - $\tau_{nr} = 2,1 \cdot 10^{-10}$ s; krzywa 3 - $\tau_{nr} = 2 \cdot 10^{-11}$ s

Stosunek $\frac{n_p/x/}{n_p/o/}$ możemy wyrazić za pomocą długości drogi dyfuzji elektronów

$L_n/x/$ w warstwie dyfuzyjnej, którą przyjmowaliśmy jako pewną stałą, średnią wartość dla danej warstwy dyfuzyjnej w zależności (9). Jest to zgodne z wynikami badań eksperymentalnych [24]. Niemniej długość drogi dyfuzji elektronów w warstwie dyfuzyjnej zmienia się wraz ze zmianą koncentracji dziur, zależąc jednocześnie zarówno od promienistego $\tau_p/x/$, jak i niepromienistego $\tau_{nr}/x/$ czasu życia. W obszarze bliskim złącza p-n, zgodnie z przeprowadzoną wcześniej analizą zależności (19), $\tau_{nr}/x/$ jest wielkością stałą, zależną jedynie od centrów rekombinacji niepromienistej. Szerokość obszaru, w którym warunek ten jest spełniony, będzie tym większa, im większy będzie przekrój czynny centrów defektowych na wychwyty elektronów $\sigma_{nk}/$ i ich koncentracja $N_k \cong p_k/$.

Tak więc znając zależność $\tau_p/x/$ i przyjmując określone wartości τ_{nr} możemy wyznaczyć $\tau/x/$, a zatem $L_n/x/$.

Stosunek $\frac{n_p/x/}{n_p/o/}$ w n-tym przedziale Δx_k warstwy dyfuzyjnej możemy przedstawić jako:

$$\frac{n_p/x/}{n_p/o/} = \exp \left[- \sum_k \frac{\Delta x_k}{L_k} \right] \quad (25)$$

Na rysunku 2 przedstawiono przyjęte rozkłady wdyfundowanego cynku oraz rozkłady $\frac{n_p/x/}{n_p/o/}$, $\eta_w/x/$ i $R_p/x/$ dla trzech wartości niepromienistych czasów życia elektronów:

$2 \cdot 10^{-11}$, $2,1 \cdot 10^{-10}$, $4 \cdot 10^{-9}$ s dla warstw dyfuzyjnych, w których rozkład koncentracji odpowiada typowym rozkładom cynku otrzymywanym w wyniku dyfuzji z pary nasyconej i nienasyconej. W obliczeniach skorzystano z zależności (20) i (24) oraz z przedstawionych w pracy [11] zależności promienistego czasu życia elektronów od koncentracji dziur w arsenku galu typu p, obliczając jednocześnie z zależności Eisteina współczynnik dyfuzji elektronów dla określonej koncentracji dziur. Ich ruchliwość jako nośników mniejszościowych w materiale typu p może być nieco niższa dla materiału typu n, nie przewyższając jednak nigdy tych ostatnich [3]. Przyjęto początkowe wartości ruchliwości dla $p=5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ i dla niepromienistych czasów życia elektronów $2 \cdot 10^{-11}$, $2,1 \cdot 10^{-10}$, $4 \cdot 10^{-9}$ s/ odpowiednio - 3200, 2500 i $1500 \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Załadając, że rekombinacja niepromienista elektronów w warstwie dyfuzyjnej jest związana z obecnością jednego typu centrów defektowych, opisywanych modelem SRH, przy założeniu przekroju czynnego na wychwyty elektronów $\sigma_n = 10^{-14} \text{ cm}^2$, otrzymamy dla niepromienistych czasów życia $2 \cdot 10^{-11}$, $2,1 \cdot 10^{-10}$ i $4 \cdot 10^{-9}$ s, koncentracje centrów defektowych $5 \cdot 10^{17}$, $4,76 \cdot 10^{16}$, $2,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Wielkości te świadczą,

że założone wartości τ_{nr} objęły przypadki skrajne. Mamy bowiem dla $\tau_{nr} = 2 \cdot 10^{-11}$ s koncentrację centrów rekombinacji niepromienistej porównywalną z koncentracją donorów w materiale wyjściowym, a dla $\tau_{nr} = 4 \cdot 10^{-9}$ s w obszarze przyzłączowym $\eta_w = 50\%$. Taką wewnętrzną wydajność kwantową uzyskiwano tylko w najlepszych dyfuzyjnych diodach z GaAs $\eta_z \cong 1\%$.

Zgodnie z danymi przedstawionymi na rys. 2 rozkład wewnętrznej wydajności kwantowej ma kształt paraboli, która osiąga maksimum przy $p \cong 3 \cdot 10^{19}$ cm⁻³. Koncentracja ta odpowiada w przybliżeniu koncentracji cynku, przy której w warstwach dyfuzyjnych typowych DEL obserwuje się złącze $p^+ - p$.

Należy podkreślić, że otrzymany kształt przebiegu $\eta_w/x/$ jest tym bardziej zbliżony do rzeczywistego, im silniejszy jest wpływ defektowych centrów rekombinacji niepromienistej /opisywanych przez składową trzecią w zależności (19)/ na niepromienisty czas życia elektronów w warstwie dyfuzyjnej. Ewentualny wpływ składowej drugiej w zależności (19) w przypadku materiałów o dobrych własnościach luminescencyjnych może bardziej różnicować wartości η_w w obszarze maksimum.

Stosunek maksymalnej wydajności kwantowej rys. 2 do minimalnej jest tym większy, im mniejszy jest niepromienisty czas życia elektronów. Jednocześnie wraz z pogarszaniem się własności luminescencyjnych materiału maleje maksymalna wewnętrzna wydajność kwantowa, możliwa do osiągnięcia w warstwie dyfuzyjnej. Pole pod krzywą określającą prędkość rekombinacji promienistej odpowiada całkowitej prędkości rekombinacji promienistej w warstwie dyfuzyjnej. Do niej proporcjonalna jest moc promieniowania DEL /zależność (13) /.

Niezwykle silny spadek koncentracji wstrzykiwanych elektronów /rys. 2/ wynika ze spadku długości drogi dyfuzji wraz ze wzrostem koncentracji dziur /zależność (25) /. W przypadku naszego modelu jest on związany ze spadkiem promienistego czasu życia elektronów i ich ruchliwości wraz ze wzrostem koncentracji dziur. Ponieważ parametrem jest tutaj niepromienisty czas życia elektronów /zależność (19) /, spadek ten jest tym szybszy, im gorsze są własności luminescencyjne materiału. W przypadku granicznym całkowity czas życia elektronów będzie równy czasowi niepromienistemu, gdyż wpływ czasu promienistego, a także jego zmian wraz ze zmianą koncentracji dziur, będzie możliwy do pominięcia. Odpowiada to krzywym 3 na rys. 2. Dla koncentracji dziur, przy której wewnętrzna wydajność kwantowa osiąga maksimum, spadek koncentracji wstrzykniętych elektronów jest znacznie słabszy w przypadku mniejszej odległości złącz $p^+ - p - n$, tzn. mniejszej drogi przebiegu wstrzykniętych elektronów. Można to zauważyć porównując rozkłady $\frac{n_p/x/}{n_p/o/}$ dla dyfuzji z pracy nasyczonej /I/ i nienasyczonej /II/.

Dla dyfuzji z pary nasyczonej koncentracja powierzchniowa cynku jest zazwyczaj wyższa od $6 \cdot 10^{19}$ cm⁻³, przewyższając nawet 10^{20} cm⁻³. Dlatego znaczna część warstwy dyfuzyjnej ma niską wydajność kwantową ze względu na dominujący wpływ rekombinacji niepromienistej Augera.

O mocy promieniowania DEL otrzymanych w wyniku dyfuzji z pary nasyconej decyduje więc obszar warstwy dyfuzyjnej, w którym niepromienista rekombinacja Augera jest możliwa do pominięcia. Możemy przyjąć, że szerokość tego obszaru jest równa odległości złącz p^+p-pn . Rozpatrzmy wpływ szerokości tego obszaru na moc promieniowania DEL, uzyskanych w wyniku dyfuzji z pary nasyconej. Zasadniczym parametrem jest tutaj długość drogi dyfuzji elektronów w obszarze przyłączonym warstwy dyfuzyjnej, która będzie decydującą o spadku koncentracji wstrzykiwanych elektronów. Zależy on zarówno od niepromienistego czasu życia jak i od koncentracji donorów w materiale wyjściowym. Tak więc dla materiałów o dobrych własnościach luminescencyjnych i niskiej koncentracji donorów pole pod krzywą

$$\frac{n_p/x/}{n_p/o/} \cdot \frac{1}{\tau_r}$$
 będzie

większe dla większych odległości złącz p^+p-pn , mimo silniejszego spadku koncentracji wstrzykiwanych elektronów, a zatem mniejszej maksymalnej wartości prędkości rekombinacji promienistej osiągniętej w tego typu warstwach dyfuzyjnych. Dla materiałów o natych niepromienistych czasach życia i wysokiej koncentracji donorów zmniejszenie szerokości tego obszaru osłabiając szybkość spadku koncentracji wstrzykiwanych elektronów może spowodować wzrost mocy promieniowania DEL.

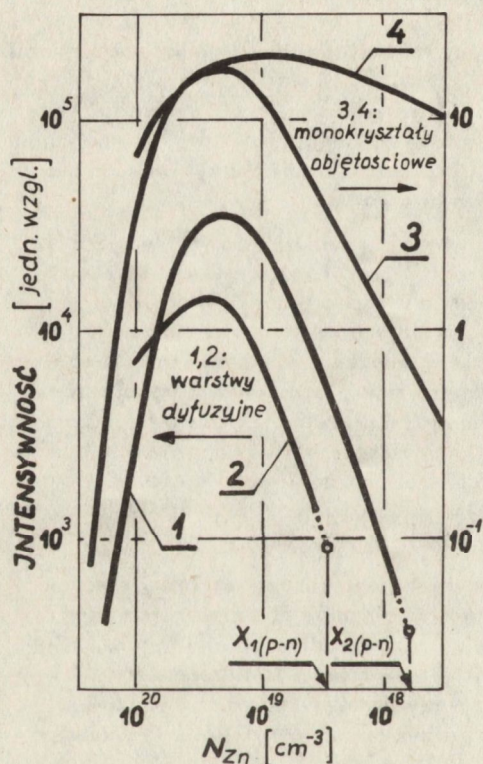
W warstwach dyfuzyjnych DEL, uzyskanych w wyniku dyfuzji z pary nienasyconej, koncentracja powierzchniowa cynku wynosi $2-6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Obszar ewentualnego wpływu rekombinacji Augera znajdować się będzie w tym przypadku w obszarze wpływu przykontaktowej rekombinacji powierzchniowej i dlatego mechanizm rekombinacji Augera można pominąć w analizie. Ze względu na znacznie większą szerokość obszaru p^+p-pn , bądź nawet brak złącza p^+p , trudno mówić o wpływie szerokości tego obszaru na moc promieniowania DEL. Niemniej optymalizacja rozkładu wdyfundowanego cynku będzie związana także z własnościami luminescencyjnymi i koncentracją donorów materiału wyjściowego. Zasadniczym parametrem może być tutaj głębokość położenia złącza $p-n$, określająca, przy ustalonej temperaturze procesu dyfuzji i koncentracji powierzchniowej cynku, jego rozkład w obszarze przyłączonym.

Niezależnie od rozkładu wdyfundowanego cynku i jego koncentracji powierzchniowej, poprawę wewnętrznej wydajności kwantowej w obszarze przyłączonym daje zastosowanie materiału wyjściowego o możliwie dużej koncentracji elektronów, o ile nie będzie to znacznie pogarszać jednocześnie jego własności luminescencyjnych. W przypadku spełnienia tego warunku, wzrost wewnętrznej wydajności kwantowej będzie tym silniejszy, im gorsze są własności luminescencyjne materiału wyjściowego /*r.s.* 2/.

Rezultaty przeprowadzonej wyżej analizy są potwierdzone przez wyniki badań rozkładu promieniowania elektroluminescencyjnego w warstwie dyfuzyjnej [1], [26] oraz wyniki badań jej własności luminescencyjnych [27].

W przypadku dyfuzji z pary nasyconej obszar efektywnej elektroluminescencji znajduje się pomiędzy złączami p^+p-pn , przy czym rozszerzenie tego obszaru polepsza moc promieniowania złącz $p-n$ dla materiałów o dobrych własnościach luminescencyjnych i niskiej koncentracji donorów w materiale wyjściowym $/3,4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}/$ [1]. Ponieważ jest to równoważne ze zmniejszeniem gradientu domieszki w obszarze złącza $p-n$, także w ten sposób można polepszyć wydajność kwantową złącz $p-n$, uzyskanych w wyniku dyfuzji z pary nasyconej, co zgodne jest z wynikami prac eksperymentalnych [28]. Jednocześnie, zgodnie z [26], rozkład intensywności generowanego promieniowania elektroluminescencyjnego jest zgodny z rozkładem prędkości rekombinacji promienistej, uzyskanym w wyniku przeprowadzonej analizy teoretycznej.

Podobnie wyniki badań foto- [27], [30] i katodoluminescencji [29] arsenku galu typu p /rys. 3/ wskazują, że wewnętrzna wydajność kwantowa osiąga maksimum przy koncentracji dziur ok. $2 \div 3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Dotyczy to zarówno monokryształów objętościowych, otrzymywanych za pomocą krystalizacji w łożdce cieczy o składzie stechiometrycznym w temperaturze równej temperaturze topnienia arsenku galu /krzywa 3 [29] / lub za pomocą wzrostu z roztworu przy temperaturze znacznie niższej od temperatury topnienia GaAs /krzywa 4 [27] /, jak i warstw dyfuzyjnych /krzywe 1 i 2 [30] /.



Rys. 3. Zależności intensywności luminescencji od koncentracji cynku w GaAs typu p:

krzywe 1,2 - warstwy dyfuzyjne /na rysunku zaznaczono położenie złącz p-n [30] /; krzywa 3 - materiał otrzymany poprzez krystalizację w $T=1238^{\circ}\text{C}$; krzywa 4 - materiał otrzymany poprzez krystalizację w $T=1000^{\circ}\text{C}$ [27]

Wpływ własności luminescencyjnych materiału, a więc zgodnie z zaproponowanym modelem, szybszy bądź wolniejszy spadek wydajności kwantowej wraz z obniżaniem koncentracji cynku, daje się łatwo wytłumaczyć, gdy porówna się własności analizowanych materiałów.

Nieznaczny, w zakresie prawie dwóch rzędów koncentracji cynku, spadek intensywności fotoluminescencji /krzywa 4/ obserwowano w materiale otrzymanym poprzez wzrost z roztworu w temperaturze 1000°C , a więc znacznie niższej od temperatury topnienia arsenku galu. Szybciej spada intensywność fotoluminescencji /krzywa 3/ dla materiału otrzymanego poprzez krystalizację w łożdce w temperaturze topnienia GaAs / 1238°C /, który, jak wiadomo, zawiera znacznie większą gęstość defektów punktowych.

Decydującą rolę gra tutaj temperatura monokryształizacji, określająca koncentrację defektów punktowych [27], [31], wśród których szczególnie zawartość luk galowych zmniejszać będzie niepromienisty czas życia elektronów.

Najszybciej spada intensywność fotoluminescencji dla warstw dyfuzyjnych /krzywe 3,4/. Uzyskano je przez dyfuzję z pary nasyconej w temperaturze aż 1000°C [30].

Porównując spadek intensywności fotoluminescencji poprzez stosunek wartości maksymalnej, występującej w przybliżeniu przy jednakowej koncentracji cynku dla wszystkich analizowanych materiałów do wartości intensywności fotoluminescencji przy np.: $N_{zn} = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, otrzymamy odpowiednio dla krzywych 1:4 wielkości spadku 15x, 7x, 4,5x, 1,1x. Świadczy to o dużej zawartości wydajnych centrów rekombinacji niepromienistej, przede wszystkim w warstwach dyfuzyjnych. Mogą być one związane ze zmianą jakości materiału wyjściowego jaka miała miejsce w czasie procesu dyfuzji. Porównując koncentracje donorów w materiale wyjściowym analizowanych warstw dyfuzyjnych, łatwo zauważyć, że wraz z jej wzrostem rośnie zawartość głębokich centrów rekombinacji niepromienistej. Mimo to obszar przyłączony warstwy dyfuzyjnej, uzyskanej w materiale o koncentracji elektronów $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, ma wyższą wydajność kwantową niż ten sam obszar warstwy dyfuzyjnej, otrzymanej w materiale o koncentracji elektronów $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

1.3. Rekombinacja niepromienista na dyslokacjach

Dyslokacje w materiałach półprzewodnikowych są najlepiej zbadanym typem defektów strukturalnych. Osiągają one gęstość 10^8 cm^{-2} , co ze względu na ich jednowymiarowy charakter odpowiada średniej odległości między dyslokacjami $l = 1 \mu\text{m} / l = N_d^{-1/2}$.

Dlatego ogólnie rzecz ujmując będą one wpływać słabiej na rekombinację nadmiarowych nośników ładunku niż defekty punktowe, będące defektami zerowymiarowymi, dla których średnia odległość $l = N_d^{-1/3}$, na przykład przy koncentracji 10^{15} cm^{-3} wynosi 0,1 μm . Niemniej ze względu na stabilność dyslokacji jako defektów strukturalnych oraz ze względu na łatwość ich ujawniania, gęstość dyslokacji jest jednym z podstawowych parametrów atestowych półprzewodnikowych materiałów optoelektronicznych. Powodują one następujące zaburzenia w strukturze krystalicznej.

1/ powstanie pól lokalnych naprężeń sprężystych wokół dyslokacji; powoduje to lokalną zmianę szerokości przerwy zabronionej;

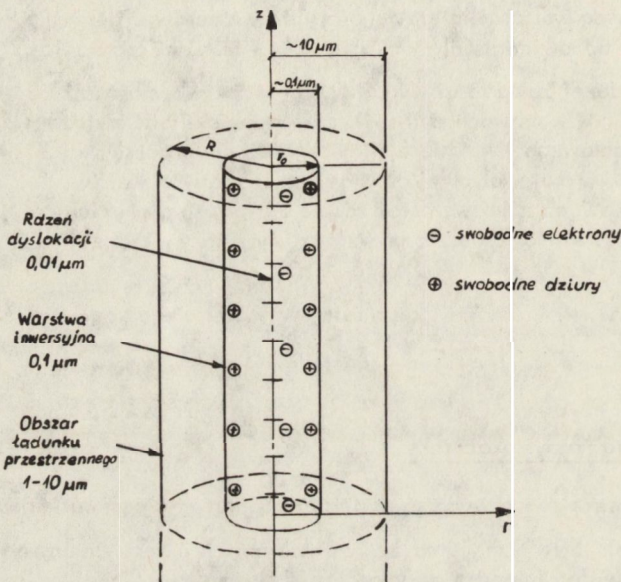
2/ rozerwanie wiązań międzyatomowych i związane z tym powstawanie obszarów ładunku przestrzennego i poziomów energetycznych. Obszary ładunku przestrzennego ograniczone są powierzchnią o kształcie walca /rys. 4/.

Dla przedstawionego na rys. 4 modelu dyslokacji krawędziowej prędkość rekombinacji niepromienistej w rdzeniu dyslokacji, którego średnica wynosi 0,01 μm , jest niskończenie duża. Oznacza to, że dyslokacja stanowi efektywny kanał rekombinacyjny, a sam proces spadku koncentracji nadmiarowych nośników ładunku w obszarze dyslokacji ma charakter dyfuzyjny. Wartość niepromienistego czasu życia w obszarach poza dyslokacjami jest wielkością stałą.

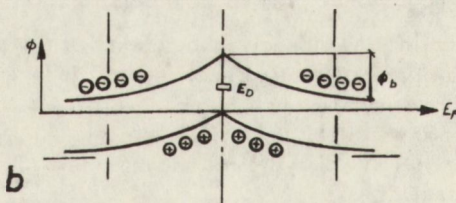
Promień warstwy ładunku przestrzennego /dla przykładu pokazanego na rys. 4
 $R = 1 - 10 \mu\text{m}$ / zależy od koncentracji domieszek w badanym materiale [32] :

$$R \sim \sqrt{N_D - N_A}^{-1/2} \quad (26)$$

Świadczy to, że wraz ze wzrostem koncentracji nośników ładunku zmniejsza się wpływ dyslokacji na właściwości rekombinacyjne materiału.



a



b

Rys. 4. Model linii dyslokacyjnej dla dyslokacji krawędziowej w półprzewodniku typu n [32] :
 a - rozkład ładunku przestrzennego; b - model pasmowy:
 ϕ_b - potencjał bariery, E_D - zlokalizowane poziomy energetyczne wprowadzane przez dyslokację, E_F - poziom Fermiego

W przypadku arsenku galu, który jest związkem $A^{III}B^V$, mamy do czynienia z dyslokacjami 60° i krawędziowymi typu α i β , których półpłaszczyzny są zakończone odpowiednio atomami galu, bądź arsenu. Ładunek rdzenia dyslokacji może być różny dla obu tych przypadków. Dyslokacje typu α przyciągają elektrony w materiale typu n, tworząc naładowany ujemnie rdzeń i naładowaną dodatnio warstwę inwersyjną. Dyslokacje te w materiale typu p przyciągają dziury, co świadczy o donorowym charakterze rdzenia. Dyslokacje typu β [32], niezależnie od typu przewodnictwa materiału, mają charakter donorowy dla typowego zakresu koncentracji domieszek.

○ wpływie dyslokacji na rekombinację nadmiarowych nośników ładunku świadczą wyniki badań katodoluminescencyjnych GaAs typu n / np. 7 /, w których na odwzorowaniach katodoluminescencyjnych obraz dyslokacji stanowi ciemną plamkę, otoczoną jaśniejszym obszarem o nieco podwyższonej wydajności kwantowej.

Średnica ciemnej plamki wynosiła 6-20 μm , a średnica obszaru o podwyższonej wydajności kwantowej była równa 25 - 100 μm [7]. Obecność tego ostatniego wyniku z geterującego oddziaływania dyslokacji na defekty punktowe, co prowadzi do tworzenia się wokół dyslokacji tzw. atmosfery Cottrela.

Domieszki, w zależności od stosunku ich promienia atomowego do promienia atomowego odpowiedniego atomu w podsieciach GaAs /Ga lub As/, będą skupiały się bądź w obszarach występowania naprężeń ściskających, bądź naprężeń rozciągających. Decydować to będzie o różnym oddziaływaniu dyslokacji α i β na domieszki $r_{\text{Ga}} = 1,26 \text{ \AA}$, $r_{\text{As}} = 1,18 \text{ \AA}$, a więc o ich różnych atmosferach Cottrella.

Podobne rezultaty uzyskano w badaniach fotoluminescencyjnych [33], [34]. Wprowadzone poprzez deformację plastyczną dyslokacje 60° [33] powodują silne osłabienie intensywności emisji krawędziowej w widmie fotoluminescencyjnym. Dla ich gęstości $2 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ spadek intensywności fotoluminescencji w przypadku dyslokacji typu α w GaAs typu n był ponad 20-krotny, a w przypadku dyslokacji typu β - ponad 10-krotny [33]. W arsenku galu typu p [34], w zakresie gęstości dyslokacji wzrastających $10^4 - 10^6 \text{ cm}^{-2}$, wprowadzanych w procesie epitaksji z fazy ciekłej, stwierdzono ich słaby wpływ na intensywność fotoluminescencji. Silny wpływ zauważono dla gęstości dyslokacji $4 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$. Niemniej w całym badanym zakresie gęstości dyslokacji zwiększenie ich gęstości powoduje spadek długości drogi dyfuzji elektronów, a także obniżenie mocy promieniowania DEL. Gdy długość drogi dyfuzji staje się porównywalna ze średnią odległością pomiędzy dyslokacjami (1), uwidacznia się ich silny wpływ na własności luminescencyjne materiału. W warunkach podanych w pracy [34] odpowiada to właśnie gęstości dyslokacji $4 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$.

Wpływ długości drogi dyfuzji elektronów na zależność wewnętrznej wydajności kwantowej materiału od gęstości dyslokacji staje się zrozumiałą, gdy przeprowadzimy postą analizę promienistego i niepromienistego czasu życia. Zgodnie z zależnością (15) wewnętrzną wydajność kwantową możemy przedstawić jako:

$$\eta_w = \frac{L^2}{D \tau_r} \quad (27)$$

oznaczając jako

$$\frac{1}{\tau^*} = \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_{nr/o/}} \quad (28)$$

oaz

$$\frac{1}{\tau_{nr}} = \frac{1}{\tau_{nr/o/}} + \frac{1}{nr/d/} \quad (29)$$

gdzie: $\tau_{nr/d/}$ - niepromienisty czas życia związany z obecnością dyslokacji,
 $\tau_{nr/o/}$ - niepromienisty czas życia związany z obecnością innych centrów rekombinacji niepromienistej,

zależność (27) możemy przedstawić w postaci:

$$\eta_w = \frac{L^2}{D} \left[\frac{1}{\tau^*} - \frac{1}{\tau_{nr/d/}} \right] \quad (30)$$

Niepromienisty czas życia związany z obecnością dyslokacji możemy określić jako:

$$\frac{1}{\tau_{nr/d/}} = \nu \delta_d \cdot N_{T/d/} \quad (31)$$

gdzie: δ_d - przekrój czynny na wychwytywanie elektronów,

$N_{T/d/}$ - objętościowa gęstość stanów dyslokacyjnych, którą można powiązać z gęstością dyslokacji następującą zależnością:

$$N_{T/d/} = \frac{N_d}{c} \quad (32)$$

W zależności (32) $\frac{1}{c}$ jest liniową gęstością stanów dyslokacyjnych przypadających na jedną linię dyslokacyjną $/c$ -odpowiada odległości pomiędzy rozerwanymi wiązaniami rdzenia dyslokacji/. Tak więc

$$\eta_w = \frac{L^2}{D} \left[\frac{1}{\tau^*} - \frac{\nu \delta_d N_d}{c} \right] \quad (33)$$

Podobne zależności otrzymali autorzy pracy [35], rozwiązując w przypadku Ga⁺ jednowymiarowe, czasowo zależne równanie dyfuzji dla rekombinacji niepromienistej na linii dyslokacyjnej, potwierdzając je badaniami eksperymentalnymi fotoluminescencji. Analogiczne wyniki uzyskali autorzy pracy [36], gdzie analizowano wpływ dyslokacji na wydajność kwantową DEL z GaP.

W świetle przeprowadzonej analizy jasnym staje się silniejszy wpływ zmiany gęstości dyslokacji na intensywność fotoluminescencji w zakresie ich znacznej gęstości [34]. Rozpoczyna się on bowiem wówczas, gdy niepromienisty czas życia związany z dyslokacjami $\tau_{nr/d/}$ staje się znaczącym w stosunku do τ^* . Parametrem jest tutaj długość drogi dyfuzji nośników mniejszościowych. Przedstawiony model ma prostą interpretację fizyczną. Wpływ dyslokacji na rekombinację nadmiarowych nośników ładunku będzie silniejszy w materiałach o lepszych własnościach luminescencyjnych, a więc mniejszej zawartości konkurencyjnych w stosunku do dyslokacji centrów rekombinacji, bądź w materiałach o niższej koncentracji domieszki, czyli i w jednym i w drugim przypadku w materiałach o dłuższej drodze dyfuzji nadmiarowych nośników ładunku.

Niezależnie od różnego wpływu na wewnętrzną wydajność kwantową dyslokacji 60° typu α i β w GaAs [33], będą miały one różne własności elektronowe, w zależności od metody ich wprowadzenia, co wpływa również na ich atmosfery Cottrella. Tak więc nie wygrzewane świeżo wprowadzone przez deformację plastyczną dyslokacje obniżają intensywność emisji krawędziowej widma fotoluminescencji 200-krotnie silniej niż dyslokacje wzrostowe [37]. Obróbka termiczna w temperaturze 600°C zmniejsza ten stosunek do sześciu, wpływając jedynie na niepromienisty czas życia związany z dyslokacjami świeżo wprowadzonymi.

Jednocześnie, nie wygrzewane, świeżo wprowadzone dyslokacje obniżają około 10-krotnie intensywność rekombinacji związanej z kompleksami luka-domieszka. Należy także wspomnieć, że inne własności elektronowe będą miały dyslokacje zakotwiczone, a inne ruchome, wprowadzone na przykład w czasie dyfuzji cynku. Wpływ tych ostatnich będzie silniejszy.

Wpływ dyslokacji na moc promieniowania dyfuzyjnych złącz p-n w GaAs był analizowany w pracach [38] i [4]. W pracy [38] badano dyfuzyjne lasery złączowe otrzymane w wyniku dyfuzji z pary nasyconej cynku. Stwierdzono, podobnie jak w przypadku badań wpływu dyslokacji na intensywność luminescencji [33], różny wpływ wprowadzanych poprzez deformację plastyczną dyslokacji α i β na charakterystyki mocowo-prądowe. Nie bez znaczenia była także orientacja dyslokacji w stosunku do płaszczyzny złącza p-n, tzn. czy były one prostopadłe czy równoległe do płaszczyzny złącza. Dla gęstości dyslokacji 10^5 - 10^6 cm⁻² dyslokacje typu β /szczególnie β_{\perp} /obniżają moc promieniowania DEL, podczas gdy dyslokacje typu α_{\perp} mogą nawet doprowadzić do zwiększenia mocy promieniowania, co autorzy pracy [38] tłumaczą przyspieszeniem dyfuzji Zn i zmniejszeniem jego gradientu w obszarze złącza p-n, a więc rozszerzeniem obszaru p⁺p-n. Dyslokacje typu β w zakresie gęstości do 10^6 cm⁻² obniżają szybkość dyfuzji i zwiększają gradient cynku w obszarze złącza p-n. Można przypuszczać, że zjawisko spowolnienia dyfuzji Zn w GaAs, zawierającym dyslokacje typu β , jest związane zgodnie z wcześniej przedstawioną analizą, z jego uprzywilejowanym wydzielaniem się na dyslokacjach typu β . W przypadku dyslokacji typu α mamy do czynienia z typowym wzrostem szybkości dyfuzji cynku wzdłuż dyslokacji. Gdy gęstość dyslokacji przekracza 10^6 cm⁻², zarówno dyslokacje α jak i β zwiększają szybkość dyfuzji Zn i głębokość położenia złącza p-n. Niezależnie od orientacji w stosunku do płaszczyzny złącza p-n, wzrost gęstości dyslokacji w tym zakresie pogarsza parametry elektroluminescencyjne złącz p-n. Autorzy pracy [38] najwyższą moc promieniowania uzyskiwali przy gęstości dyslokacji $\alpha_{\perp} 5 \cdot 10^5$ - 10^6 cm⁻², a dyslokacji $\beta_{\parallel} - 10^6$ cm⁻³.

Odmienne rezultaty przedstawiono w pracy [4]. Dla gęstości dyslokacji większej niż 10^3 cm⁻² obserwowano niekorzystny wpływ dyslokacji na moc promieniowania DEL. Zastosowanie w ukazanych w [4] badaniach materiału bezdyslokacyjnego spowodowało jednak pogorszenie się zewnętrznej wydajności kwantowej diod. Należy podkreślić, że w doświadczeniach przedstawionych [4] stosowano dyfuzję z pary nienasyconej cynku. Uzyskane rezultaty świadczą, że maksymalna gęstość wygenerowanych dyslokacji niedopasowania była mniejsza niż 10^3 cm⁻².

Tak więc analiza wpływu dyslokacji na moc promieniowania dyfuzyjnych złącz p-n w arsenku galu jest problemem nader skomplikowanym. Można tym tłumaczyć różnice pomiędzy wynikami prezentowanych badań [4], [34], [38]. W żadnej z prac nie rozróżniono dyslokacji wzrostowych i generowanych w czasie procesu dyfuzji, co może /szczególnie w przypadku dyfuzji z pary nasyconej/ nie tylko wpływać na wartość średniej gęstości dyslokacji, lecz także ze względu na ich różne własności elektronowe, zaciemniać obraz badań. Nie bez znaczenia są też jakość badanego materiału wyjściowego i koncentracja domieszki. Parametry te będą bowiem determinować długość drogi dyfuzji elektronów w warstwie dyfuzyjnej, oraz wartość czasu życia τ^* , a zatem zgodnie z przedstawioną analizą, określać stopień wpływu gęstości dyslokacji na jej własności luminescencyjne.

2. OPIS TECHNIKI DOŚWIADCZALNEJ

Do badań wykorzystano płytki typu n wycięte w płaszczyznach krystalograficznych $\{111\}$ i $\{100\}$ z monokryształów arsenku galu, otrzymanych metodą Czochralskiego pod osłoną topnika B_2O_3 /LEC/ oraz metodami krystalizacji poziomej - metodą

Bridgmana i metodą gradientu temperatury /gradient freeze/. Dyfuzję cynku przeprowadzono w odpompowanej ampule kwarcowej w temperaturze $850 \pm 0,5^\circ C$.

Ocenę ciśnienia par arsenu i koncentracji cynku w parze przeprowadzono w sposób podany przez autorów pracy [39]. Po zeszlifowaniu warstwy typu p z jednej strony płytki obustronnie nanoszono i wtapiano kontakty omowe /oporność kontaktów $10^{-3} - 10^{-4} \Omega \text{ cm}^{-2}$ /.

Badania jakości strukturalnej przeprowadzono metodami metalograficznymi, rentgenowskimi /anomalna transmisja promieni x/, a także przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego. Stężenie zanieczyszczeń w badanych monokryształach GaAs określono przy wykorzystaniu spektrometru mas. Współczynnik absorpcji mierzono za pomocą dwuwiązkowego spektrofotometru /szerokość spektralna szczeliny wynosiła 3 nm, źródłem była lampa halogenowa, a detektorem PbS/.

Parametry elektryczne złącz p-n określono na podstawie analizy charakterystyk prądowo-napięciowych I/U/ i charakterystyk pojemnościowo-napięciowych C/U/ wg opisanej w [40] metodyki. Charakterystyki I/U/ mierzono "punkt po punkcie" w próżni 10^{-3} Tr, wykorzystując miernik parametrów statycznych diod i tranzystorów typu M-136. Charakterystyki C/U/ mierzono mostkiem do pomiaru pojemności p-n z wyjściem analogowym MF-309 /amplituda sygnału pomiarowego 15 mV, częstotliwość 1 MHz/.

Ocenę właściwości elektroluminescencyjnych złącz p-n przeprowadzono, wykonując pomiary mocy promieniowania, emitowanego z krawędzi struktury testowej o wymiarach $0,5 \times 0,5 \text{ mm}^2$. Średnią moc promieniowania określano na podstawie pomiarów 10 struktur /gęstości prądu 20 i 40 A/cm^2 /, po każdym procesie dyfuzji i dla każdego monokryształu GaAs. Jako fotodetektor użyto fotodiodę krzemową BPYP-01 o czułości $F_p = 0,38 \text{ A/W}$ dla $\lambda = 0,9 \mu\text{m}$.

Rozkład spektralny emitowanego promieniowania analizowano wykorzystując monochromator SPM-2 oraz fotopowielacz z fotokatodą typu S-1. Złącza p-n, których charakterystyki przedstawiono w pracy, posiadają moce promieniowania najbliższe wartościom średnim dla danego punktu badań.

3. OCENA JAKOŚCI MATERIAŁU WYJŚCIOWEGO

W tabelicy 1 zebrano parametry fizykoelektryczne badanych materiałów, z uwzględnieniem oceny ich jakości strukturalnej. Na rysunku 5 przedstawiono topogramy rentgenowskie, a na rys. 6 obrazy defektów uzyskane w badanych próbkach za pomocą elektronowego mikroskopu transmisyjnego. W tabelicy 2 zestawiono wyniki analizy zawartości zanieczyszczeń, a na rys. 7 zależności współczynnika absorpcji badanych materiałów od długości fali promieniowania dla zakresu $\lambda = 0,89 - 0,94 \mu\text{m}$.

Tablica 1

Nr mono- kryształu Domieszka Orientacja	Metoda otrzymywania	Parametry fizykoelektryczne materiału				Ocena jakości strukturalnej metodą rentgenowską i elektronowej mikro- skopii prześwietleniowej
		n cm^{-3}	S $\Omega \cdot \text{cm}$	μ $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$	Gęstość dyslokacji N_D cm^{-2}	
201 Si 111	gradientu temperatury	$5,4 \cdot 10^{17}$	$3 \cdot 10^{-3}$	3600	$0,7 \cdot 10^4$	przezroczysty. Mała gęstość defektów. Jednorodny rozkład dyslokacji /ok. 10^3 cm^{-2} /
203 Si 111	gradientu temperatury	$9,0 \cdot 10^{17}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	2200	$5,0 \cdot 10^4$	przezroczysty. Jednorodny /ok. 10^4 cm^{-2} /
205 Te 100	Bridgmana	$4,8 \cdot 10^{17}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$	3000	$0,7 \cdot 10^4$	przezroczysty. Jednorodny rozkład dyslokacji /ok. 10^3 cm^{-2} /
349 Si 100	Czochralskiego spod topnika	$4,3 \cdot 10^{17}$	$5,1 \cdot 10^{-3}$	2600	$1 \div 100 / 10^4$	bardzo duża gęstość defektów. Zanik anomalnej transmisji. Naprężenia. Brak wydzielen
355 Te 111	Czochralskiego spod topnika	$3,0 \cdot 10^{17}$	$1 \cdot 10^{-2}$	3100	$1 \div 20 / 10^4$	przezroczysty. Duża gęstość defektów. Drobne wydzielenia, granice niskokąt- towe i zblźniaczenia
390 Te 111	Czochralskiego spod topnika	10^{18}	$2 \cdot 10^{-3}$	1250	$3 \div 10 / 10^4$	częściowy zanik anomalnej transmisji. Duża gęstość defektów. Wydzielenia prawdopodobnie Ga_2Te_3 /0,16-0,8 μm /, 10^3 cm^{-2}
443 Te 111	Czochralskiego spod topnika	$9,5 \cdot 10^{17}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	1880	$1 \div 10 / 10^4$	
472 Te 111	Czochralskiego spod topnika	$4,2 \cdot 10^{17}$	$6,6 \cdot 10^{-3}$	2230	$0,8 \div 6,5 /$ $\cdot 10^4$	

Zestawienie wykrytych za pomocą spektrometru mas zanieczyszczeń w badanych monokryształach arsenku galu

Tablica 2

Nr monokryształu	Pierwiastek chemiczny													
	Cu	Ni	Fe	Cr	Ca	K	P	Si	Al	Mg	Na	Li	B	Zn
201 /Si/	0,43	0,37	0,95	0,17	0,18	1,02	0,92	54,70	0,24	0,1	x	0,01	-	-
205 /Te/	1,64	-	0,24	0,06	0,58	0,91	0,80	1,82	0,19	0,12	4,46	-	-	0,07
349 /Si/	0,25	4,92	0,86	0,11	0,30	0,74	2,04	72,00	-	0,19	0,30	-	217	-
355 /Te/	0,13	-	0,54	-	0,20	0,06	1,49	1,98	0,22	0,30	x	-	3,53	0,27
390 /Te/	-	0,61	0,92	0,29	0,52	0,74	2,30	1,90	1,09	0,24	x	-	6,78	10,50
472 /Te/	-	-	1,33	0,02	0,01	0,07	0,07	0,08	0,01	-	x	-	0,78	5,02

x/ Nie oznaczono H, C, N, O, Ta oraz gazów szlachetnych. Symbol "x" - niemożliwe oznaczenie ilościowe.

Symbol "-" - zanieczyszczenia nie wykryte; granica wykrywalności 0,01 ppm

Mono-
krysz-
tał
nr 201



Mono-
krysz-
tał
nr 390



Mono-
krysz-
tał
nr 355

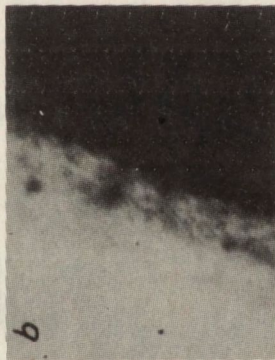


Mono-
krysz-
tał
nr 349

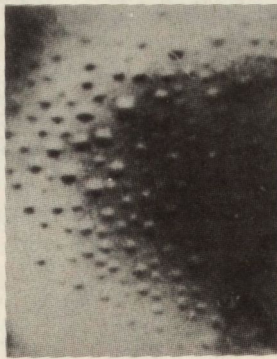


Rs. 5. Topogramy rentgenowskie monokryształów arsenku galu

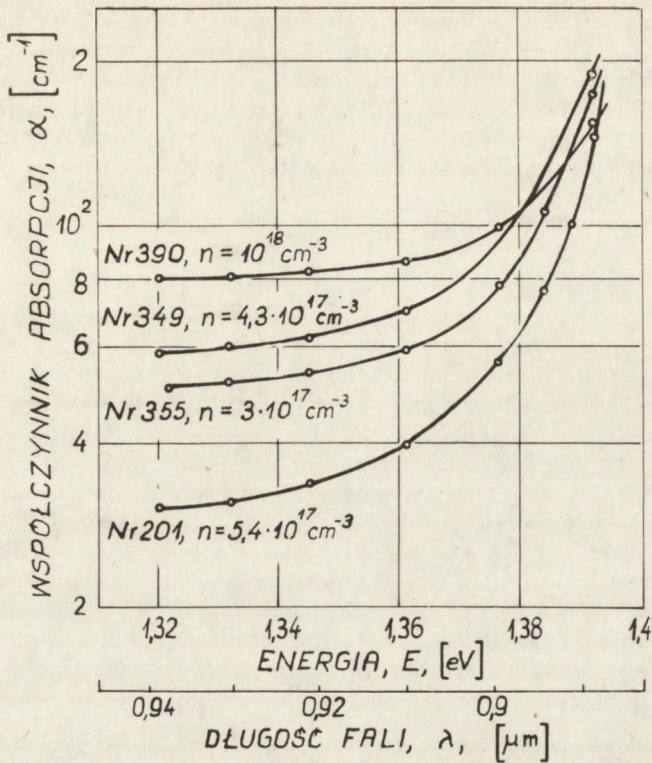
mono-
krysz-
tał
nr355



mono-
krysz-
tał
nr390



Rys. 6. Obrazy defektów w monokryształach arsenku galu otrzymane za pomocą elektronowego mikroskopu transmisyjnego: monokryształ 355: a/ wydzielenia okrągłe /pow. x18 400/, b/ drobne wydzielenia /pow. x31 200/, c/ wydzielenia płytkowe, bliźniak, granica niskokątowa /pow. x31 200/, d/ wydzielenia płytkowe /pow. x31 200/; monokryształ 390: a/, b/ wydzielienia okrągłe /pow. x13 700/, c/ granica niskokątowa /pow. x25 500/, d/ obszar bez wydzieleń /pow. x9600/



Rys. 7. Zależności współczynnika absorpcji badanych monokryształów arsenku galu od długości fali promieniowania

Tak więc do badań wybrano monokryształy GaAs o koncentracjach elektronów $/n=3 \cdot 10^{17} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}/$, zawierających się w zakresie uznanym [1] - [7] za optymalny, różniące się metodą otrzymywania i parametrami fizykoelektrycznymi. Były one wyprodukowane przez różnych producentów.

3.1. Ruchliwość elektronów

Dla porównywalnych koncentracji elektronów ich ruchliwość w badanych monokryształach otrzymanych metodami krystalizacji poziomej /zarówno metodą Bridgmana jak i metodą gradient temperatury/ była o około 30% większa niż w monokryształach otrzymanych metodą Czochralskiego pod osłoną topnika /tabl. 1/. Daje się zauważyć kompensujący wpływ cynku, obniżającego ruchliwość elektronów monokryształów 390 i 472 otrzymanych metodą Czochralskiego /tabl. 1 i 2/. W przypadku materiałów domieszkowanych krzemem dają się zaobserwować jego właściwości amfoteryczne. W monokryształach 349, otrzymanym metodą Czochralskiego, zawartość krzemu wynosi

72 ppm, co oznacza, że jego koncentracja wynosi ok. $2,9 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Koncentracja elektronów zaś, zgodnie z wynikami pomiarów hollowskich, wynosi $4,3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Monokryształ ten ma, mimo niższej od monokryształu 201 koncentracji elektronów, znacznie niższą ruchliwość, co świadczy o wyższym stopniu kompensacji. Monokryształ nr 201, także domieszkowany krzemem lecz otrzymany metodą gradientu temperatury, ma przy zawartości krzemu ok. $2,2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ koncentrację elektronów $5,4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

3.2. Jakość strukturalna

W monokryształach otrzymywanych metodą Bridgmana obserwowano znacznie mniejszą /o ponad rząd wielkości/ gęstość dyslokacji. Badane monokryształy otrzymane metodą Czochralskiego pod osłoną topnika miały bardzo nierównomierny rozkład dyslokacji wzdłuż średnicy. Na płytkach wyciętych z tych monokryształów obserwowano skupiska dyslokacji /gęstość rzędu 10^6 cm^{-2} /, a także obszary, w których gęstość dyslokacji wynosiła 10^4 cm^{-2} . Wszystkie badane monokryształy otrzymywane metodą Bridgmana charakteryzowały się równomiernym rozkładem dyslokacji prawie na całej powierzchni płytek. Jedynie w obszarze leżącym w pobliżu brzegu płytki, który w procesie wzrostu kryształu przylegał do dna łódki, obserwowano zwiększoną gęstość dyslokacji / 10^5 cm^{-2} /, a w niektórych przypadkach nawet mozaikę. Szerokość tego obszaru nie przekraczała jednak $2 \pm 4 \text{ mm}$. Gęstość dyslokacji podana w atencie producenta pokrywała się z gęstością ujawnionych przez nas jamek dyslokacyjnych, która z kolei była zgodna z gęstością dyslokacji oszacowaną na podstawie badań rentgenowskich.

Wszystkie badane monokryształy otrzymane metodą Bridgmana były przezroczyste dla anomalnej transmisji promieni X. Na topogramie rentgenowskim monokryształu nr 390 otrzymanego metodą Czochralskiego pod osłoną topnika i domieszkowanego tellurem /rys. 5/ są widoczne obszary zaniku anomalnej transmisji spowodowane nie tylko dużą gęstością dyslokacji, lecz także naprężeniami mechanicznymi i wydzieleniami. W przypadku monokryształu 349 domieszkowanego krzemem jest obserwowany prawie całkowity zanik anomalnej transmisji. Można przypuszczać, że prawie całkowity zanik anomalnej transmisji jest związany z dużą gęstością dyslokacji, osiągniętą w pewnych obszarach gęstość 10^6 cm^{-2} , oraz wysokim poziomem naprężeń mechanicznych. Należy zwrócić uwagę, że monokryształ ten zawiera także znaczną ilość zanieczyszczeń, przede wszystkim atomów boru i niklu. Duża koncentracja boru, którego źródłem jest topnik / B_2O_3 /, może wskutek różnicy pomiędzy promieniami tetraedrycznymi boru / $0,88 \text{ \AA}$ / i galu / $1,26 \text{ \AA}$ / wprowadzić znaczne naprężenia mechaniczne.

Badania przeprowadzone przy wykorzystaniu elektronowego mikroskopu transmisyjnego nie wykazały w monokryształe nr 349 wydzieleni bądź innych defektów poza dyslokacjami. W monokryształe nr 390 otrzymanym metodą Czochralskiego zaobserwowano duże wydzielenia o średnicy $0,16 \pm 0,18 \text{ \mu m}$ /rys. 6/. Przypuszcza się, że stanowią one fazę Ga_2Te_3 . Średnia gęstość wydzieleni w polu widzenia wynosiła 10^9 cm^{-2} . W kryształe 355 także otrzymanym metodą Czochralskiego lecz słabiej domieszkowanym tellurem obserwowane wydzielenia były bardzo drobne /średnica mniejsza od $0,05 \text{ \mu m}$ /. W kryształe tym zaobserwowano także granice niskokątowe i zbliźniczenia.

3.3. Współczynnik absorpcji

Przeprowadzone badania /rys. 7/ wykazały eksponencjalną zależność krawędzi absorpcji od energii promieniowania, związanej z istnieniem ogonów gęstości stanów. Dale się także zaobserwować zależność współczynnika absorpcji badanych materiałów od ich jakości strukturalnej i zawartości zanieczyszczeń.

Największym współczynnikiem absorpcji charakteryzuje się silnie domieszkowany $T\epsilon/n=10^{18} \text{ cm}^{-3}$ /monokryształ nr 390, otrzymany metodą Czochralskiego. Jak już wspomniano, w kryształach tym zaobserwowano jednocześnie duże wydzielania koherentne, prawdopodobnie Ga_2Te_3 /rys. 6/. Drobne wydzielania /rys. 6/, wykryte w kryształach 355 także otrzymanym metodą Czochralskiego lecz słabiej domieszkowanym $T\epsilon/n=3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ /wpływają prawdopodobnie także na współczynnik absorpcji. Pomimo mniejszej koncentracji nośników ładunku współczynnik absorpcji tego kryształu jest około 1,5 raza większy od współczynnika absorpcji kryształu nr 201 otrzymanego metodą Bridgmana i domieszkowanego $\text{Si}/n=5,4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ /. Można przypuszczać, że duża wartość współczynnika absorpcji kryształu 349 domieszkowanego krzemem, otrzymanego metodą Czochralskiego, jest spowodowana dużym stężeniem boru i niklu /tabl. 2/ oraz dużą gęstością dyslokacji i wysokim poziomem mechanicznym naprężeń /prawie całkowity zanik anomalnej transmisji promieni X/, co powoduje powstawanie ogonów pasmowych o dużej gęstości stanów. Dla quasi-krawędziowej rekombinacji pomiennej, charakteryzującej się energią fotonów ok. 1,4 eV, wartość współczynnika absorpcji będzie różnić się nieznacznie dla wszystkich badanych materiałów. Niemniej dla struktur powierzchniowych, w których promieniowanie wyprowadzane jest przez materiał wyjściowy, pewną rolę odgrywa także wartość współczynnika absorpcji poza jej krawędzią. W tym obszarze w zależności od jakości materiału wyjściowego wartości współczynnika absorpcji znacznie różnią się od siebie /rys. 7/. Dla materiałów o wyższym współczynniku absorpcji, będzie więc słabsze przesunięcie maksimum widma elektroluminescencji w kierunku dłuższych fal i większe jego osłabienie w stosunku do intensywności generowanego promieniowania quasi-krawędziowego.

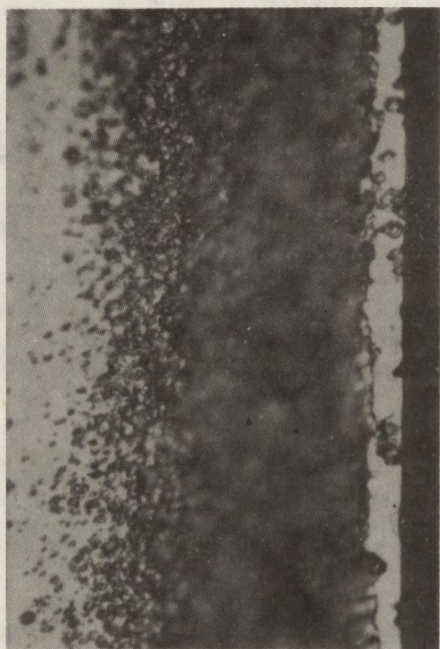
4 BADANIE ZMIAN JAKOŚCI MATERIAŁU WYJŚCIOWEGO, ZACHODZĄCYCH W WYNIKU DYFUZJI Zn DO GaAs

Zgodnie z analizą opisaną w pkt. 1, 2, własności luminescencyjne obszaru rekombinacji promiennej, znajdującego się w warstwie dyfuzyjnej, są związane zarówno z koncentracją i rozkładem atomów cynku, jak i z defektywnymi centrami rekombinacji niepromiennej, istniejącymi w materiale wyjściowym bądź wprowadzonymi w czasie procesu dyfuzji. Rozpatrzmy mechanizmy, które mogą być przyczyną wprowadzenia w czasie dyfuzji cynku centrów rekombinacji niepromiennej, a więc mogą zmieniać jakość materiału wyjściowego. Dla uproszczenia analizy oddzielnie przebadamy dwa z nich, zasadniczo wpływające na strukturalne defekty materiału wyjściowego: generację dyslokacji niedopasowania, wynikającą z różnic promieni atomowych dyfundowanego cynku i zastępowanego w sieci krystalicznej GaAs galu oraz wpływ wysokotemperaturowej obróbki termicznej mającej miejsce w czasie procesu dyfuzji.

Badania te przeprowadzono na tych płytkach z monokryształów nr 355 i 390 /tabl.1/, w których gęstość dyslokacji wzrostowych nie przekraczała $3 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$.

4.1. Generacja dyslokacji niedopasowania w czasie dyfuzji Zn do GaAs

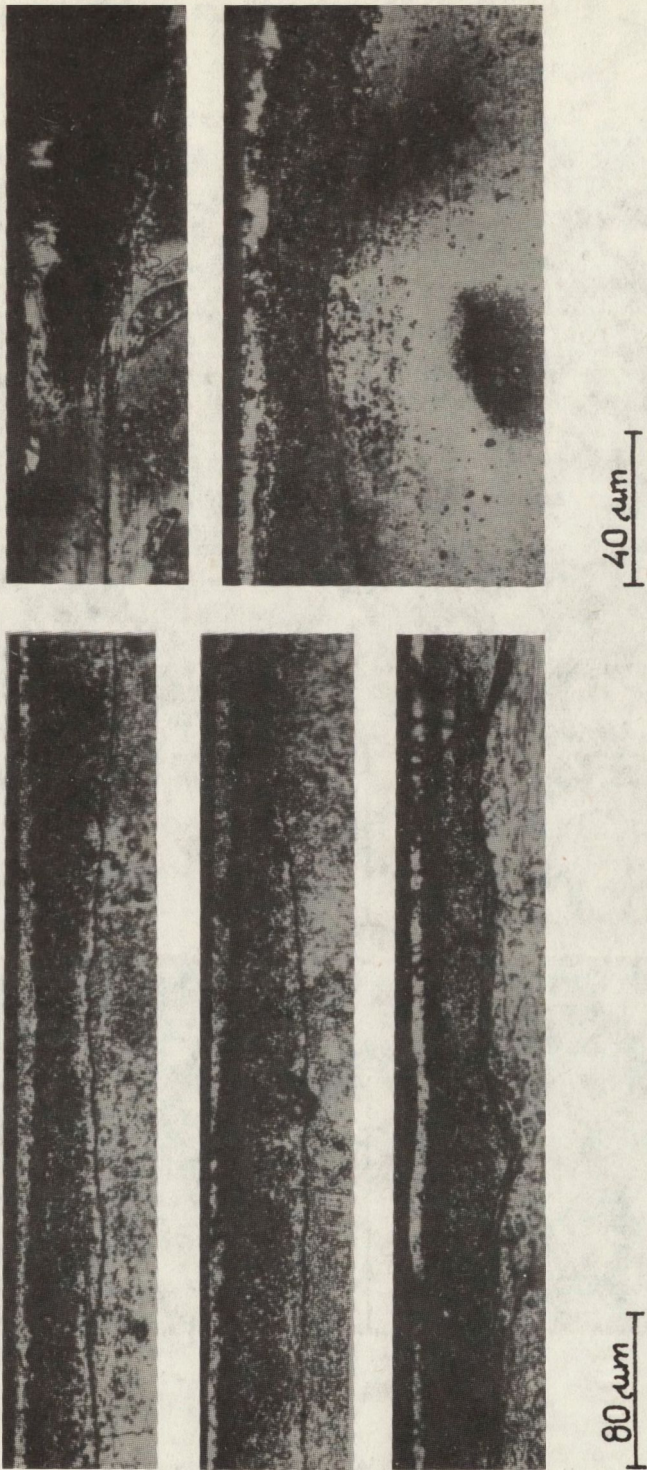
Domieszkowanie cynkiem arsenku galu, znajdującego się w fazie ciekłej aż do koncentracji rzędu 10^{20} cm^{-3} , nie powoduje generacji dyslokacji niedopasowania bądź powstawania wydzielen [27]. Inaczej proces ten przebiega w czasie dyfuzji cynku, gdy jest on wprowadzany z fazy gazowej w fazę stałą. Jak wykazały przeprowadzone badania [41], [42], zasadniczymi defektami cynkowych warstw dyfuzyjnych w arsenku galu są dyslokacje niedopasowania, których generacja jest związana z krytyczną koncentracją powierzchniową cynku, a ich rozkład w warstwie dyfuzyjnej - z rozkładem wdyfundowanej domieszki. Mechanizm procesu generacji dyslokacji niedopasowania w czasie dyfuzji Zn do GaAs może być opisany za pomocą modelu Prussina opracowanego dla Si [43].



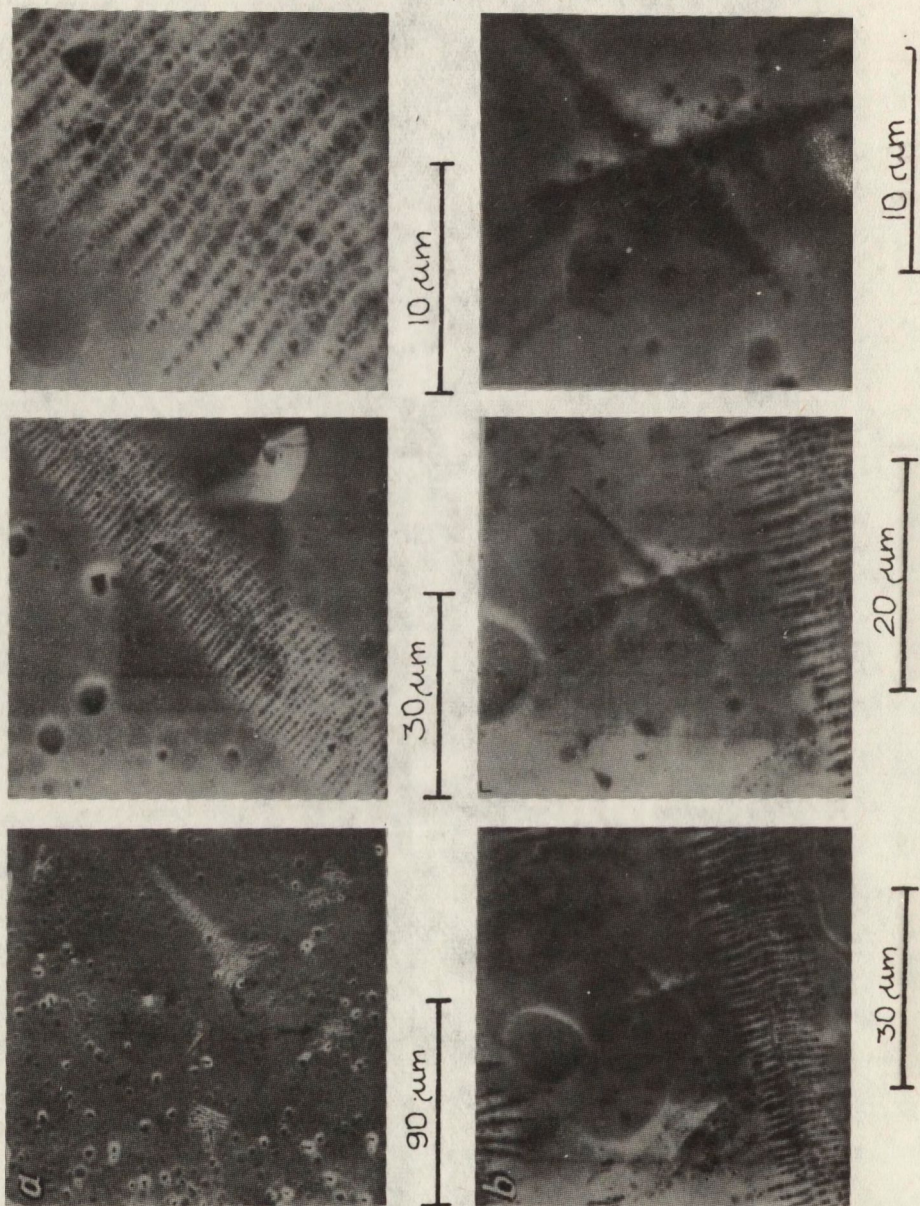
40 μm

Rys. 8. Obraz defektów w warstwach dyfuzyjnych GaAs {111B} ujawnione na przełomie; dyfuzja z pary nasyconej $\text{Zn:p}_{\text{As}_4} = 10^{-5}$ Tr, 5 h

Trawienie selektywne warstw dyfuzyjnych otrzymanych w badanych materiałach poprzez dyfuzję cynku z pary nasyconej wykazało obecność dużej ilości jamek trawienia, których gęstość w zależności od ciśnienia par arsenu i czasu procesu dyfuzji o rząd lub nawet więcej przewyższała gęstość dyslokacji wzrostowych. Szczególnie duża gęstość wygenerowanych defektów występowała w przypadku głębokich warstw dyfuzyjnych, otrzymanych w wyniku dyfuzji z pary nasyconej cynku przy dysocjacyjnym ciśnieniu par arsenu /rys. 8/; są one rozłożone niejednorodnie w warstwie dyfuzyjnej, a gęstość ich jest największa w okolicy złącza p⁺p. Generowane defekty w zasadniczy sposób wpływają na płaskorównoległość złącza p-n /rys. 9/, którego głębokość w obszarze generacji defektów może wzrosnąć nawet o 50%. Defekty wzrostowe materiału wyjściowego, wpływają zarówno na generację defektów w czasie dyfuzji, jak i na proces dyfuzji /rys. 9/. Defekty generowane w czasie dyfuzji często rozprzestrzeniają się poza linię złącza p-n. W niektórych przypadkach w czasie trawienia przełomów ujawniły się także, znajdujące się poniżej linii złącza p-n, linie lub linie naprężeń mechanicznych /tzw. strain line/ [44].



Rys. 9. Defekty warstw dyfuzyjnych {111B} ujawnione na przełamach Zn: $p_{As_4} = 10^{-5}$ Tr, 1 h



Rys. 10. Defekty warstwy dyfuzyjnej {111B} obserwowane przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego; dyfuzja z pary nasyconej Zn: PAs₄ Tr, 5 h

Gęstość jamek trawienia w przypadku głębokiej dyfuzji z pary nasyconej przy dysocjacyjnym ciśnieniu par arsenu przekraczała 10^7 cm^{-2} . W przypadku tak dużej gęstości jamek trawienia trudna jest ich identyfikacja. Do tego typu dyfuzji, w warstwach dyfuzyjnych $\{111\text{B}\}$ obserwowano także defekty /rys. 10/ podobne do dekorowanych dyslokacji opisanych w [45], a także obrazy trawienia tzw. gwiazdy naprężeń /star stress figure/. Dla dyfuzji z pary nasyconej cynku przy dysocjacyjnym ciśnieniu par arsenu zmniejszenie głębokości położenia złącza p-n obniża gęstość generowanych dyslokacji.

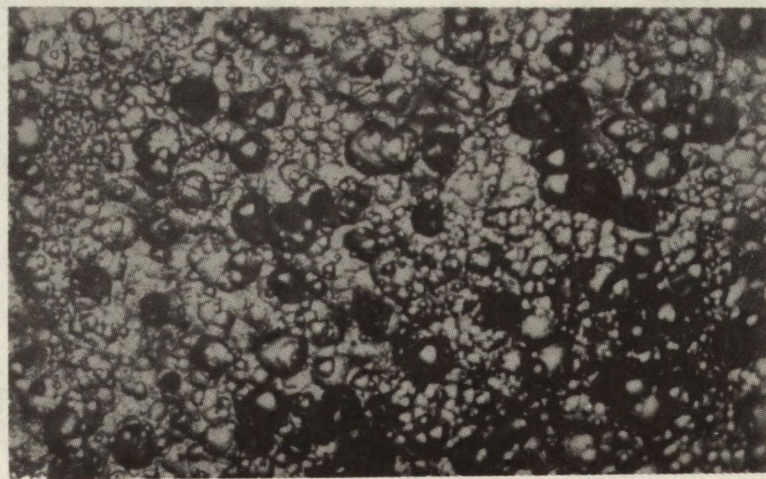
Badania charakteru rozkładu defektów generowanych przeprowadzano na szlifach skośnych i poprzez trawienie warstwowe warstw dyfuzyjnych otrzymanych w czasie dyfuzji Zn przy dużym nadmiarowym ciśnieniu par arsenu /1,5 atm/. Rysunki 11-12 przedstawiają wyniki badań trawienia szlifów skośnych głębokich warstw dyfuzyjnych, uzyskanych w wyniku długotrwałej dyfuzji przy wysokim ciśnieniu nadmiarowych par arsenu. Kształt jamek trawienia potwierdza, że ujawnionymi defektami są dyslokacje. Typowy ich rozkład w warstwie dyfuzyjnej, uzyskany przez jej trawienie warstwowe pokazuje rys. 12c. Maksymalna gęstość ujawnianych dyslokacji była w przypadku tego typu dyfuzji, tzn. dyfuzji w obecności nadmiarowych par arsenu, niższa /około $2 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$ / niż w przypadku głębokich dyfuzji przeprowadzonych przy dysocjacyjnym ciśnieniu par arsenu /około 10^7 cm^{-2} /. Obszar o maksymalnej gęstości dyslokacji dla dyfuzji przeprowadzanych w obecności nadmiarowych par arsenu, znajdował się w okolicy złącza p⁺p, tak jak to obserwowaliśmy przy badaniu przełomów warstw dyfuzyjnych uzyskanych poprzez dyfuzję przy równowagowym ciśnieniu par arsenu.



Rys. 11.1. Jamki trawienia ujawnione na szlifie skośnym warstwy dyfuzyjnej $\{111\text{B}\}$. Dyfuzja z pary nasyconej Zn: $p_{\text{As}_4} = 1,5 \text{ atm}$, 48 h.

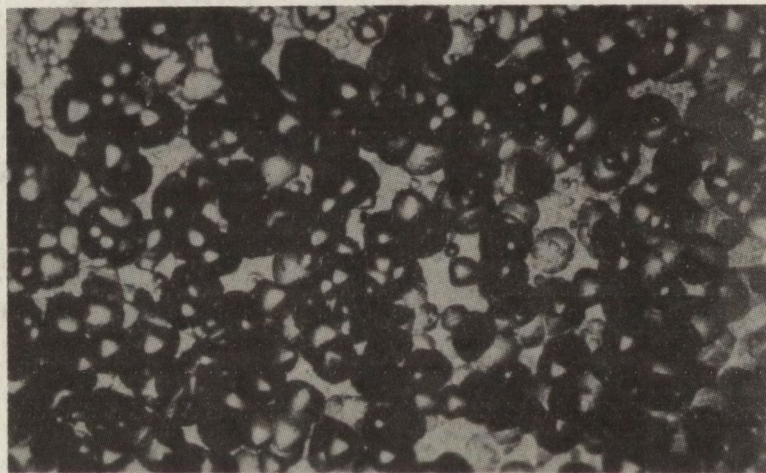
Gęstość dyslokacji w materiale wyjściowym $8 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-2}$; obraz jamek trawienia na szlifie skośnym

800 μm



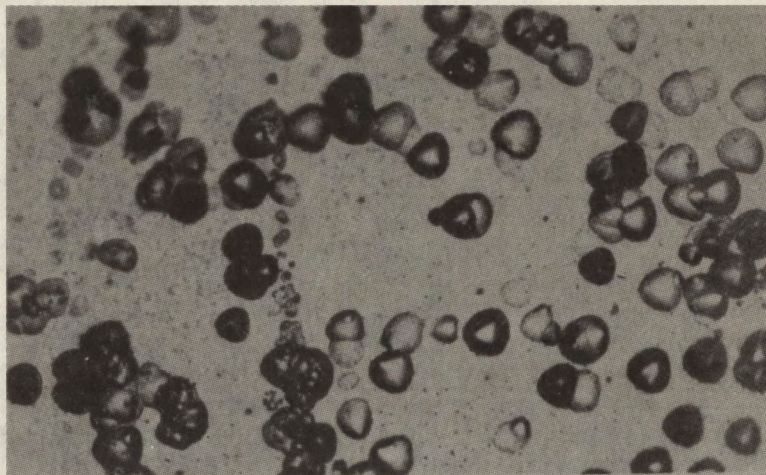
a

40 μm



b

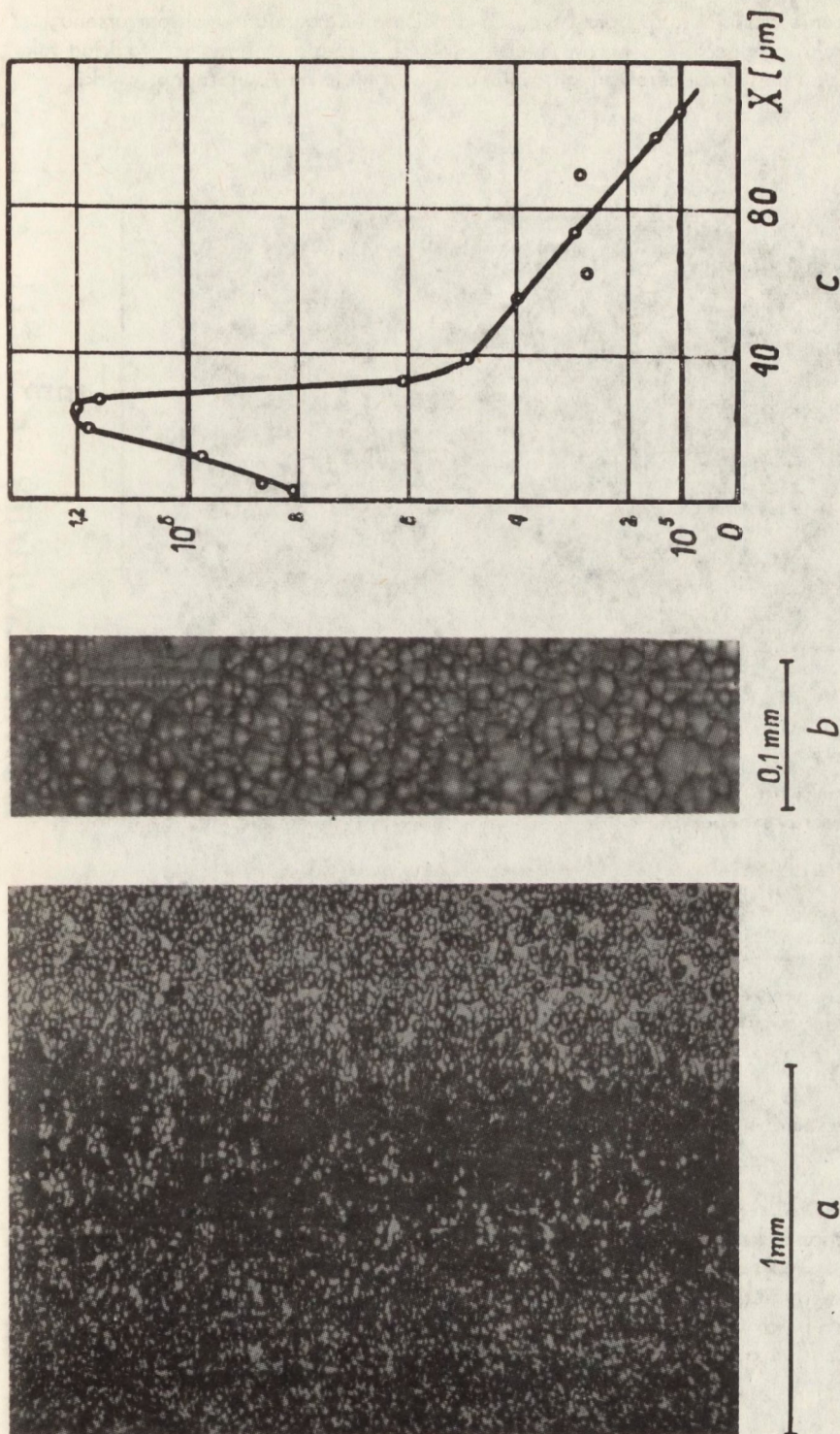
40 μm



c

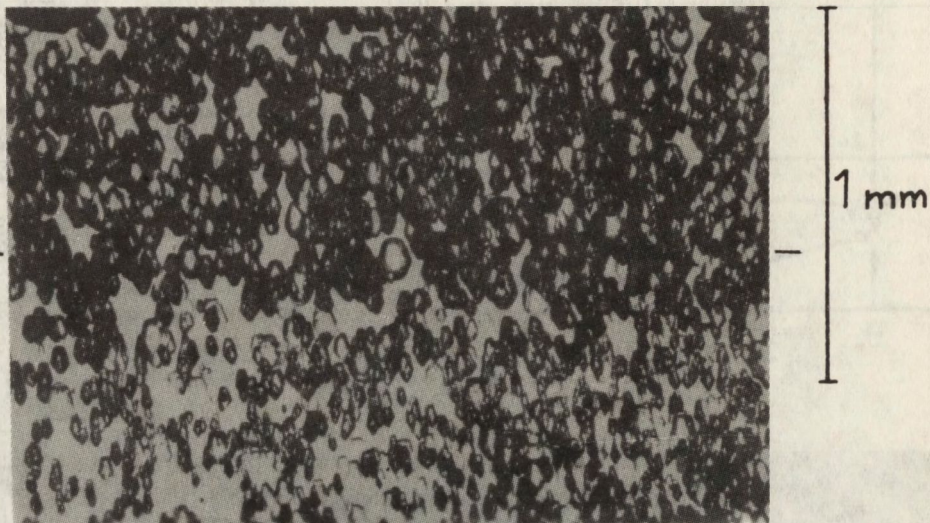
40 μm

Rys. 11.2. Jamki trawienia ujawnione na szlifie skośnym warstwy dyfuzyjnej {111B} . Dyfuzja z pary nienasyconej Zn: $PAs = 1,5 \text{ atm}$, 48 h. Gęstość dyslokacji w materiale wyjściowym $8 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-2}$; obraz jamek trawienia w poszczególnych obszarach szlif u skośnego: a/ powierzchnia płytki, b/ obszar maksymalnej gęstości dyslokacji, c/ obszar w okolicy złącza p-n



Rys. 12. Jamki trawienia ujawnione na szlifie skośnym warstwy dyfuzyjnej $\{100\}$; dyfuzja z pary nasyconej Zn: $P_{As_4} = 1,5$ atm, 48 h; gęstość dyslokacji w materiale wyjściowym $- 7 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-2}$: a/ powierzchnia szlif skośnego, b/ obszar maksymalnej gęstości generowanych dyslokacji, c/ rozkład gęstości dyslokacji, uzyskanej metodą trawienia warstwowego

Zmniejszenie czasu dyfuzji, przy tym samym ciśnieniu nadmiarowych par arsenu, obniża kilkakrotnie gęstość generowanych dyslokacji i często zmienia ich rozkład tak, że maksymalna gęstość generowanych dyslokacji występuje na powierzchni płytki /rys. 13/.



Rys. 13. Jamki trawienia ujawnione na szlifie skośnym warstwy dyfuzyjnej $\{100\}$; dyfuzja z pary nasyconej Zn: $p_{As_4} = 1,5 \text{ atm}$, 5 h /na rysunku zaznaczono granicę: powierzchnia płytki - powierzchnia szlifu/

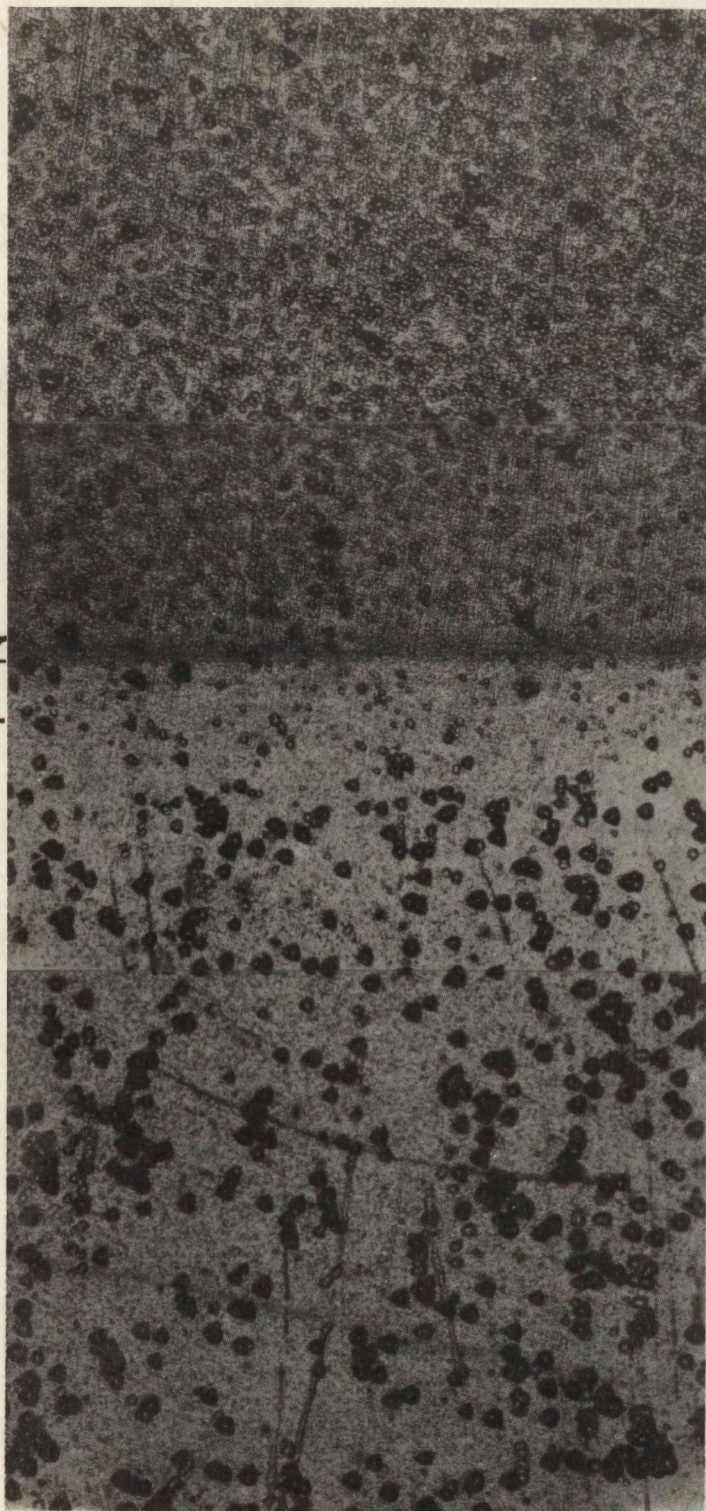
Przedstawione wyniki dotyczyły warstw otrzymanych w rezultacie dyfuzji cynku z pary nasyconej. Koncentrację powierzchniową cynku możemy przy ustalonej temperaturze dyfuzji i ciśnieniu par arsenu obniżyć poprzez obniżenie jego koncentracji w parze, np. poprzez prowadzenie dyfuzji z pary nienasyconej. Rezultat trawienia szlifem skośnym warstwy dyfuzyjnej, uzyskanej w wyniku takiej dyfuzji, przedstawiono na rys. 14. Mimo długotrwałej dyfuzji /24 godziny/ gęstość generowanych dyslokacji ok. 10^4 cm^{-2} jest o ponad rząd niższa niż w przypadku dyfuzji z pary nasyconej cynku. Przewyższa ona tylko nieznacznie gęstość dyslokacji w materiale wyjściowym / $6 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-2}$ /. Maksymalną gęstość dyslokacji obserwuje się na powierzchni płytki.

W przypadku warstw dyfuzyjnych uzyskanych w wyniku dyfuzji przeprowadzonej z pary o tej samej koncentracji cynku, lecz przy znacznie niższym ciśnieniu nadmiarowych par arsenu, nie ujawniono generowanych dyslokacji, zarówno na szlifach skośnych jak i w wyniku trawienia warstwowego /rys. 15, 16/. Gęstość ujawnionych w warstwach dyfuzyjnych dyslokacji nie różniła się od gęstości dyslokacji w materiale wyjściowym. Koncentracja powierzchniowa cynku w tego typu warstwach wynosiła około $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

POWIERZCHNIA PŁYTKI

POWIERZCHNIA SZLIFU SKOŚNEGO

P-N



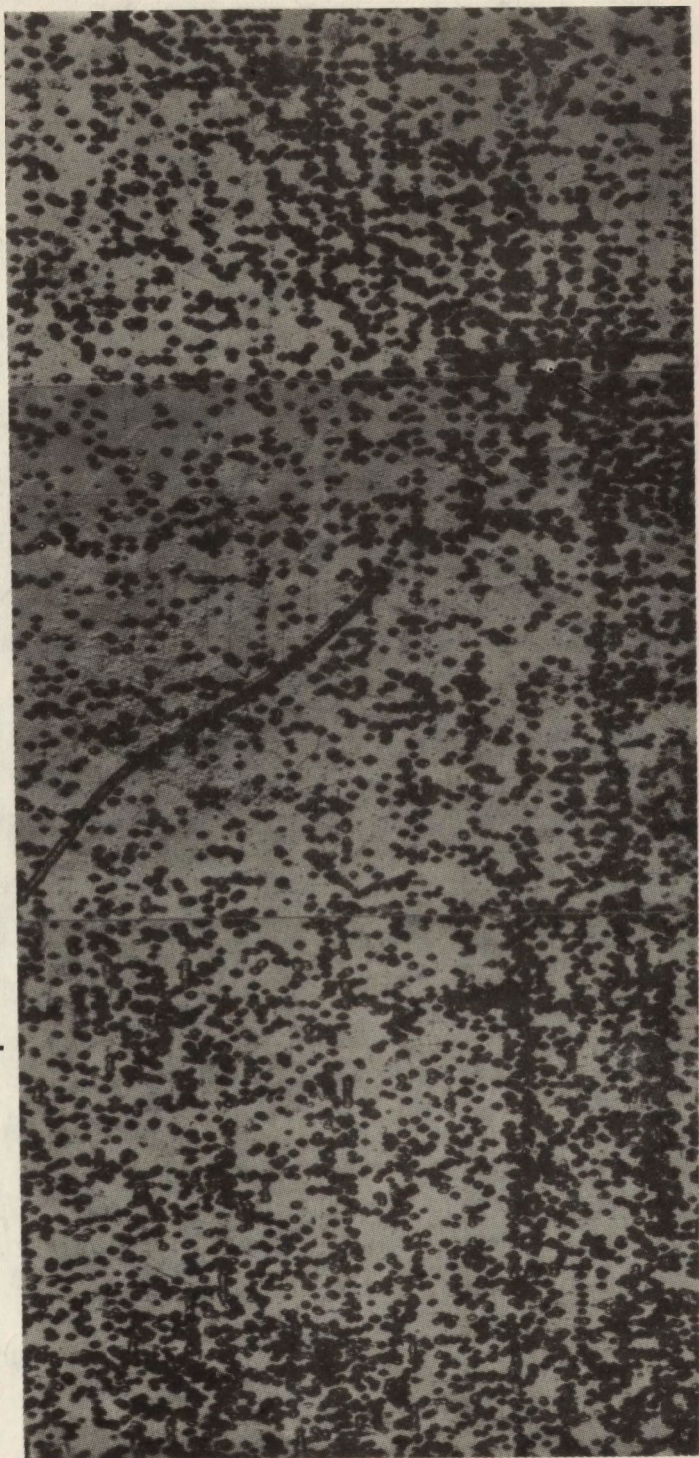
2 mm

Rys. 14. Jamki trawienia ujawnione na szlifie skośnym warstwy dyfuzyjnej {111B} ; dyfuzja z pary nienasyconej cynku:

$C_{Zn} = 1,3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $P_{As} = 1,5 \text{ atm}$, 24 h /na rysunku zaznaczono granicę: powierzchnia płytki – powierzchnia szlifu oraz ujawnione złącze p-n/

POWIERZCHNIA
PŁYTKI

POWIERZCHNIA SZLIFU SKOŚNEGO

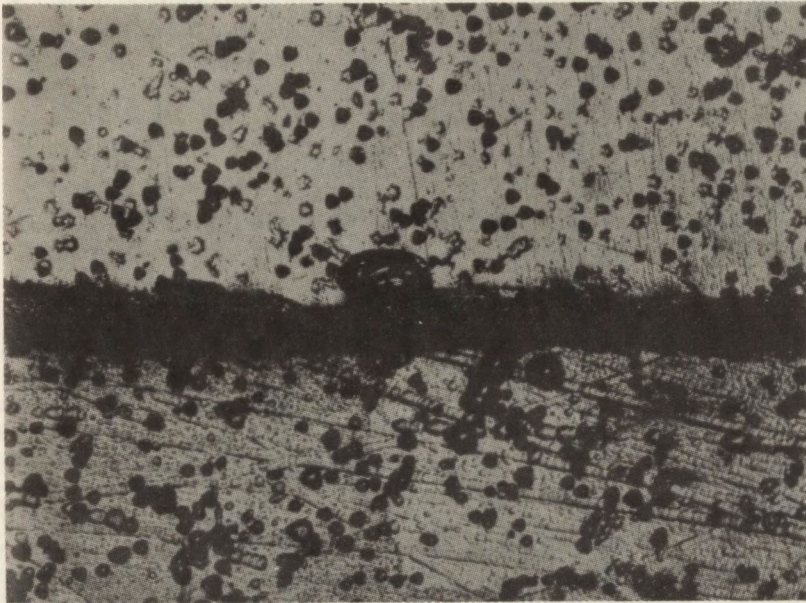


2 mm

Rys. 15. Jamki trawienia ujawnione na szlifie skośnym warstwy dyfuzyjnej $\{100\}$; dyfuzja z pary nienasyconej $Zn \cdot C_{2n} =$

$1,0 \cdot 10^{17} - 3,0 \cdot 10^{17}$ $P_{As_4} = 1,5 \cdot 10^{-3}$ $t = 24 h$

WARSTWA DYFUZYJNA



PODŁOŻE

Ry. 16. Jamki trawienia ujawnione w podłożu płytki $\{111B\}$ i w warstwie dyfuzyjnej; dyfuzja z pary nienasyconej Zn: $C_{Zn} = 1,3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $p_{As_4} = 0,5 \text{ atm}$, 24 h

Z przedstawionych powyżej rezultatów jednoznacznie wynika, że dyfundujący cynk po przekroczeniu określonej koncentracji powierzchniowej, w wyniku deformacji sieci krystalicznej arsenku galu, generuje dyslokacje niedopasowania.

Interpretacja uzyskanych wyników jest możliwa na podstawie znajomości mechanizmu dyfuzji Zn do GaAs.

Ogólnie wiadomo, że:

- w czasie dyfuzji przy dysocyjnym ciśnieniu par arsenu w ampule ma miejsce dekompozycja arsenku galu;
- wzrost koncentracji cynku w parze /równowazny zwiększeniu koncentracji powierzchniowej cynku/ prowadzi do wzrostu gradientu rozkładu domieszki;
- zwiększenie ciśnienia par arsenu w ampule zwiększa koncentrację powierzchniową cynku.

Maksymalną gęstość generowanych defektów, powyżej 10^7 cm^{-2} , zaobserwowano w głębokich warstwach dyfuzyjnych otrzymanych poprzez dyfuzję przy dysocjacyjnym ciśnieniu par arsenu. W tym przypadku ma niewątpliwie miejsce generacja naprężeń i dyslokacji, związana z dekompozycją warstwy przypowierzchniowej. Istnieje także możliwość reakcji cynku ze zdekomponowanym, o naruszonej stechiometrii, materiałem warstwy przypowierzchniowej, co może prowadzić do tworzenia się wydzielań. Dotyczy to przede wszystkim strony arsenowej płytki, w związku z jej większą aktywnością chemiczną.

W przypadku dyfuzji w obecności nadmiarowych par arsenu, maksymalną gęstość dyslokacji niedopasowania obserwowano w głębokich warstwach dyfuzyjnych otrzymanych poprzez dyfuzję z pary nasyconej. Zwiększenie ciśnienia nadmiarowych par arsenu, zwiększając koncentrację powierzchniową cynku, prowadzi do wzrostu gęstości generowanych dyslokacji. Jednocześnie przy koncentracji powierzchniowej cynku mniejszej od $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ w warstwach dyfuzyjnych nie zaobserwowano indukowanych dyslokacji.

Rozkład gęstości dyslokacji w warstwach dyfuzyjnych jest związany z rozkładem wdyfundowanego cynku. Maksymalną gęstość wygenerowanych dyslokacji obserwuje się w obszarze największej zmiany gradientu domieszki /tzn. w obszarze, w którym jego pochodna ma największą wartość/. W przypadku anomalnej dyfuzji cynku maksymalną koncentrację generowanych dyslokacji obserwowano w obszarze złącza p⁺p /"kolano" rozkładu domieszki/, a więc w miejscu, gdzie jej gradient zmienia się najszybciej. Dla warstw dyfuzyjnych, w których maksymalną gęstość generowanych dyslokacji obserwowano w obszarze przypowierzchniowym, niewątpliwie tam gradient koncentracji, a więc i gradient naprężeń mechanicznych był największy.

Otrzymane wyniki są zgodne z analizą teoretyczną przeprowadzoną w [43] z wykorzystaniem modelu Prussina. Maksymalna koncentracja powierzchniowa cynku, przy której nie zaobserwowano zjawiska generacji dyslokacji w badanych warstwach dyfuzyjnych /około $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ / jest bliska obliczonej, teoretycznej wartości koncentracji domieszki, niezbędnej dla generacji dyslokacji /około $3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ / w temperaturze dyfuzji 850°C [43]. Proces generacji dyslokacji w czasie dyfuzji Zn do GaAs jest znacznie bardziej prawdopodobny niż na przykład generacja dyslokacji w czasie dyfuzji P do Si. Koncentracje domieszki niezbędne dla generacji dyslokacji są dla arsenku galu o około dwa rzędy niższe niż dla krzemu przy tej samej temperaturze procesu dyfuzji.

Przeprowadzone badania wykazały, że w przypadku dyfuzji z pary nasyconej zmniejszenie głębokości położenia złącza p-n /np. poprzez zmniejszenie czasu dyfuzji/ prowadzi do obniżenia gęstości generowanych dyslokacji. Zjawisko to, występujące silniej w przypadku dyfuzji bez nadmiarowych par arsenu, można tłumaczyć, korzystając nie z analizy Prussina lecz z teorii Quissera [46], wiążącej generację dyslokacji z niezbędną do powstania poślizgu ilością domieszki wprowadzonej w czasie dyfuzji.

4.2. Wpływ wygrzewania materiału wyjściowego na jego parametry, moc promieniowania i parametry elektryczne złącz p-n

Wpływ obróbki wysokotemperaturowej mającej miejsce w czasie procesu dyfuzji na jakość materiału wyjściowego rozpatrzmy, analizując jego parametry fizykoelektryczne oraz parametry złącz p-n wytworzonych w nim po określonych cyklach obróbki termicznej poprzedzających proces dyfuzji.

Parametry fizykoelektryczne arsenku galu /monokryształ 390/ przed i po procesie wygrzewania w temperaturze 850°C

Tablica 3

Czas wygrzewania i ciśnienie par arsenu	Parametry materiału przed wygrzewaniem	Parametry materiału po wygrzewaniu
t = 1 h $p_{As_4} = 10^{-5} \text{ Tr}$	$n = 2,2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ $\mu = 1020 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ $N_d = 5,2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$	$n = 2,16 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ $\mu = 1060 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ $N_d = 5,2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$
t = 1 h $p_{As_4} = 0,5 \text{ atm}$	$n = 7,6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ $\mu = 1495 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ $N_d = 3,1 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$	$n = 8,6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ $\mu = 1340 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ $N_d = 2,4 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$
t = 1 h $p_{As_4} = 3 \text{ atm}$	$n = 1,6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ $\mu = 1030 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ $N_d = 3,1 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$	$n = 1,36 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ $\mu = 1350 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ $N_d = 2,9 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$
t = 7 h $p_{As_4} = 10^{-5} \text{ Tr}$	$n = 1,9 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ $\mu = 1240 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ $N_d = 6,5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$	$n = 2,25 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ $\mu = 1090 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ $N_d = 4 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$
t = 7 h $p_{As_4} = 0,5 \text{ atm}$	$n = 8,1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ $\mu = 1620 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ $N_d = 1,2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$	$n = 8,8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ $\mu = 1520 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ $N_d = 1,5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$
t = 7 h $p_{As_4} = 3 \text{ atm}$	$n = 7,4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ $\mu = 1615 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ $N_d = 1,2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$	$n = 6,65 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ $\mu = 1610 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ $N_d = 1,15 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$

Parametry elektryczne i średnie moce promieniowania złącz p-n otrzymanych poprzez dyfuzję z pary nienasyconej w materiale wygrzewanym i niewygrzewanym

Tablica 4

Materiał badany	Czas procesu wygrzewania i ciśnienie par arsenu	m	a / cm^{-4}	$W_o / \mu\text{m} / U = 0\text{V}$	$E_o / \text{kV cm}^{-1} / U = 0\text{V}$	$U_b / \text{V} / I = 20 \mu\text{A}$	$P_{sr} / \mu\text{W} / J = 20 \text{ A/cm}^2$	$P_{sr} / \mu\text{W} / J = 40 \text{ A/cm}^2$
monokryształ 390 niewygrzewany	-	2,8	$5,85 \cdot 10^{22}$	0,111	156,5	8,9	21	46
monokryształ 390 wygrzewany	$t = 7 \text{ h}$ $P_{As_4} = 10^{-5} \text{ Tr}$	3,1	$5,86 \cdot 10^{22}$	0,111	146,3	6,32	7,4	11,7
monokryształ 390 wygrzewany	$t = 7 \text{ h}$ $P_{As_4} = 0,5 \text{ atm}$	3,2	$3,26 \cdot 10^{22}$	0,135	118,5	8,4	10,2	18,7
monokryształ 390 wygrzewany	$t = 7 \text{ h}$ $P_{As_4} = 3 \text{ atm}$	3,2	$3,65 \cdot 10^{22}$	0,130	123	8,7	11,9	22,4

W tabelicy 3 zestawiono parametry arsenku galu /próbek z monokryształu nr 390/ przed i po wygrzewaniu, przy różnym ciśnieniu par arsenu w ampule, w temperaturze, w której przeprowadzane były później procesy dyfuzji cynku /850°C/. Jak łatwo zauważyć parametry fizykoelektryczne materiału ulegają nieznacznym zmianom. Jedyne dla czasu wygrzewania 7 godzin maleje ruchliwość elektronów. Spadek ruchliwości jest tym mniejszy im wyższe było ciśnienie par arsenu w ampule, w czasie procesu. Obniżenie ruchliwości elektronów świadczy o wzroście skompensowania materiału, spowodowanym wprowadzaniem podczas obróbki termicznej centrów akceptorowych, których koncentracja maleje wraz ze wzrostem ciśnienia par arsenu.

Zgodnie z danymi przedstawionymi w tabl. 4 wygrzewanie materiału wyjściowego, poprzedzające dyfuzję cynku z pary nienasyconej / $T = 850^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{Zn}} = 1,4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $t = 10 \text{ h}$, $p_{\text{As}_4} = 1,5 \text{ atm}$ / obniża także moc promieniowania złącz p-n tym słabiej, im wyższe było ciśnienie par arsenu w ampule w czasie procesu wygrzewania. Parametry elektryczne złącz p-n zmieniają się nieznacznie bez związku przyczynowego z ciśnieniem par arsenu. Jedyne napięcie przebicia świadczy, że wprowadzane w czasie wygrzewania centra akceptorowe zwiększają prąd rekombinacji niepromienistej w warstwie ładunku przestrzennego. Można więc przypuszczać, że przyczyną spadku ruchliwości elektronów, mocy promieniowania i napięcia przebicia złącz p-n są te same centra akceptorowe.

Wyniki badań przedstawionych w [27], [31], [47], [48] wskazują, że wyżej wspomniane centra akceptorowe związane są z atomami miedzi i defektami punktowymi. W [27] stwierdzono, że spadek mocy promieniowania DEL wraz ze zmniejszeniem ciśnienia par arsenu w czasie procesu krystalizacji z cieczy / $p_{\text{As}_4} = 850 \div 550 \text{ Tr}$ / związany jest ze wzrostem koncentracji wakansów arsenowych. Jest to jednak sprzeczne z [27], [31] gdzie, jak już wspominaliśmy w pkt. 1.2, badania fotoluminescencji materiału typu p wykazały szkodliwy wpływ na rekombinację promienistą nie wakansów arsenowych, a wakansów galowych. Wyniki te potwierdzają rezultaty pracy [48]. Wakanse galowe ze względu na łatwość asocjowania domieszek tworzą kompleksy: luka galowa /zjonizowany akceptor/ - domieszka donorowa o głębokich poziomach energetycznych, będących w temperaturze pokojowej wydajnymi centrami rekombinacji niepromienistej. Należy podkreślić, że zmniejszenie ciśnienia par arsenu w czasie procesu wygrzewania powoduje nie tylko wzrost koncentracji wakansów arsenowych, lecz także szybszą dyfuzję miedzi poprzez wzrost jej międzyczłonowego współczynnika dyfuzji. Jednocześnie, na podstawie [48] można wnioskować, że zmiana koncentracji miedzi silniej wpływa na pogorszenie się własności luminescencyjnych GaAs niż zmiana koncentracji defektów punktowych. Parametrami procesu wprowadzania termoakceptorów związanych z dyfuzją miedzi są temperatura, czas trwania procesu wygrzewania i ciśnienie par arsenu w ampule. Ocenę wpływu tego ostatniego przeprowadzono bezpośrednio w czasie wygrzewania dyfuzyjnego /tabl. 5/. Przy porównywalnych parametrach elektrycznych i głębokościach położenia złącza p-n, mimo że przy wyższym ciśnieniu par arsenu wzrastał czas procesu dyfuzji, moce promieniowania złącz p-n były wyższe dla wyższego ciśnienia par arsenu w ampule.

Średnie moce promieniowania złącz p-n otrzymanych poprzez dyfuzję cynku z pary nienasyconej przy różnych ciśnieniach par arsenu /porównywalne parametry elektryczne i głębokości położenia złącz p-n/

Tablica 5

Nr monokryształu	Warunki dyfuzji		$P_{\text{śr}} / \mu\text{W} /$ $I=20\text{A} / \text{cm}^2$	$P_{\text{śr}} / \mu\text{W} /$ $I=40\text{A} / \text{cm}^2$
	$C_{\text{Zn}} / \text{cm}^{-3} /$	$p_{\text{As}_4} / \text{atm} /$		
390	$4,6 \cdot 10^{16}$	0,5	1,4	4,3
390	$4,6 \cdot 10^{16}$	1,5	2,9	8,5
355	$1,4 \cdot 10^{17}$	0,5	1,6	4,2
355	$1,4 \cdot 10^{17}$	1,5	1,8	5,5

Przeprowadzone badania wykazały więc wzajemną zależność warunków procesu dyfuzji i zmian jakości arsenku galu w obszarze warstwy dyfuzyjnej.

Generacja dyslokacji niedopasowania zwiększa nie tylko gęstość dyslokacji w warstwie dyfuzyjnej w stosunku do gęstości dyslokacji w materiale wyjściowym, lecz także, ze względu na gromadzenie się atomów domieszki wokół dyslokacji, ułatwia powstawanie wydzielań. W warstwach dyfuzyjnych, otrzymanych w wyniku dyfuzji przy dysocyjnym ciśnieniu par arsenu obserwowaliśmy dekorowane cynkiem dyslokacje /rys. 10/. Jednocześnie, ze względu na to, że zasadniczym mechanizmem przemieszczania się generowanych dyslokacji jest "wspinanie", generują one w czasie swojego ruchu wakanse. Szybkość generacji wakansów znacznie przewyższa szybkość ich absorpcji. W obszarze o większej generacji dyslokacji niedopasowania rośnie głębokość położenia złącza p-n /rys. 9/, co świadczy o szybszej dyfuzji. Jednocześnie koncentracja powierzchniowa cynku, poniżej której nie obserwowaliśmy w warstwach dyfuzyjnych dyslokacji niedopasowania, odpowiada w przybliżeniu tej koncentracji powierzchniowej cynku, przy której jego rozkład zaczyna się coraz bardziej różnić od rozkładu opisywanego funkcją cerf. Faktu tego nie uwzględnia międzywęzłowo-podstawieniowa teoria dyfuzji Zn do GaAs. Jednocześnie Thai [49] wykazał teoretycznie, a w przypadku krzemu i eksperymentalnie, że anomalna dyfuzja w półprzewodnikach może być związana z deformacją plastyczną, w czasie której generacja i przemieszczanie się dyslokacji prowadzi do generacji wakansów.

Możemy więc przypuszczać, że generacja dyslokacji niedopasowania, zmieniając strukturę defektów punktowych, wpływa na rozkład wdyfundowanego cynku. Zwiększenie szybkości dyfuzji w obszarach o dużej gęstości wygenerowanych dyslokacji powoduje zwiększenie penetracji atomów cynku dla określonej ich koncentracji. W rezultacie, dla dyfuzji z pary nasyconej, może zwiększać się nie tylko głębokość złącza p-n lecz także głębokość położenia złącza p-n i w pewnych przypadkach wzajemna odległość złącz p⁺p-n /omawiane było to w pkt. 1.2 na przykładzie danych [38] /. Niezależnie pogarsza się też płaskorównoległość złącza p-n /rys. 9/.

Tak więc przeprowadzone badania wykazały wpływ ciśnienia par arsenu w ampule, koncentracji powierzchniowej cynku i maksymalnego gradientu jego rozkładu na pogarszanie się jakości materiału wyjściowego w warstwie dyfuzyjnej poprzez generację dyslokacji niedopasowania, ewentualnie powstawanie wydzieliń i generację defektów punktowych. Szkodliwa jest też związana z ww. zjawiskami niekontrolowana zmiana rozkładu cynku oraz naruszenia płaskorównoległości złącza p-n.

Dla dyfuzji z pary nasyconej cynku zmniejszenie gradientu jego rozkładu w obszarze złącza p-n obniżyć będzie gęstość wygenerowanych dyslokacji niedopasowania, przesuwając jednocześnie maksimum ich rozkładu w obszar bliższy powierzchni, mniej ważny z punktu widzenia własności elektroluminescencyjnych złącza p-n. Podobnie zmniejszenie głębokości położenia złącza p-n obniżyć będzie gęstość dyslokacji niedopasowania. Korzystnym jest także prowadzenie procesu dyfuzji w obecności nadmiarowych par arsenu w ampule. Niezależnie od przeciwdziałania naruszeniom stechiometrii w warstwie przypowierzchniowej i poprawy płaskorównoległości złącza p-n /osłabienie strumienia szybkiej, związanej z defektami, dyfuzji międzywęzłowej/ wzrost ciśnienia par arsenu, choć zwiększa koncentrację powierzchniową, to jednak przesuwając w warstwę przypowierzchniową obszar maksymalnego gradientu rozkładu wdfundowanego cynku, a zatem i obszar maksymalnej gęstości generowanych dyslokacji niedopasowania. Można zauważyć, że, w przypadku dyfuzji z pary nasyconej, rozszerzenie obszaru p⁺p-pn, zgodnie z wynikami analizy przedstawionej pkt. 1, niezależnie zwiększy całkowitą prędkość rekombinacji promienistej w warstwie dyfuzyjnej i moc promieniowania złącza p-n.

Obniżenie koncentracji powierzchniowej cynku może dla $C_{Zn} = 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ /temperatura dyfuzji 850°C/ całkowicie wyeliminować proces generacji dyslokacji niedopasowania. W przypadku nieco wyższych koncentracji powierzchniowych, maksymalna gęstość dyslokacji niedopasowania jest generowana w obszarze przypowierzchniowym, gdzie i tak decyduje o niepromienistym czasie życia elektronów rekombinacja powierzchniowa. Jednocześnie w obszarze tym, ze względu na dużą koncentrację cynku, wpływ dyslokacji na τ_{nr} jest niewielki /pkt. 1.3/. Odpowiednie oddalenie złącza p-n od tego obszaru zmniejsza, bądź eliminuje, generację dyslokacji niedopasowania w warstwie przyzłączowej.

Należy podkreślić, że proces generacji dyslokacji niedopasowania zależy silnie od jakości strukturalnej materiału wyjściowego, poziomu i charakteru istniejących naprężeń mechanicznych oraz defektów strukturalnych, których obecność obniża wartość naprężeń progu plastyczności GaAs.

Domieszkowanie donorami materiału wyjściowego będzie wprowadzać różne poziomy naprężeń, zależne nie tylko od ich koncentracji, ale także od samej domieszki: jej promienia atomowego / $r_{Te} = 1,32 \text{ \AA}$, $r_{Si} = 1,17 \text{ \AA}$, $r_{Se} = 1,14 \text{ \AA}$ / oraz od wpływu samej domieszki na kinetykę ruchu dyslokacji. Na przykład, ze względu na różne wpływy Zn i Te na energię aktywacji ruchu dyslokacji, U/GaAs:Zn/=1,1 eV, /GaAs:Te/=2,66 eV, /GaAs/=1,66 eV, domieszkowanie Zn obniża naprężenie progu plastyczności GaAs, podczas gdy domieszkowanie Te naprężenia te podwyższa [42], [43].

5. MATERIAŁ WYJŚCIOWY A PARAMETRY ELEKTRYCZNE I ELEKTROLUMINESCENCYJNE ZŁĄCZ p-n

Ocena wpływu parametrów materiału wyjściowego na moc promieniowania dyfuzyjnych złączy p-n jest możliwa do przeprowadzenia jedynie w przypadku, gdy w procesie dyfuzyjnego wytwarzania złącza parametry materiału nie ulegają zasadniczej zmianie. Ze względu na fakt, że opisane w pkt. 4.1, 4.2 mechanizmy są zależne od samych parametrów materiału, jest niemożliwa w pełni kontrolowana ocena ich wpływu dla materiałów różniących się na przykład w zasadniczy sposób jakością strukturalną, bądź koncentracją różnych domieszek donorowych.

Parametrami procesu dyfuzji decydującymi o degradacji własności materiału wyjściowego są: koncentracja powierzchniowa cynku, ciśnienie par arsenu, temperatura i czas procesu dyfuzji. Dwa z tych parametrów ustaliliśmy już poprzednio. Temperatura wygrzewania dyfuzyjnego jest stała /850°C/, a znaczne ciśnienie par arsenu /1,5 atn/ korzystnie wpływa na jakość warstwy dyfuzyjnej nie tylko poprzez wpływ na proces generacji dyslokacji niedopasowania, lecz także ze względu na obniżenie współczynnika dyfuzji miedzi. Stosowanie wyższego ciśnienia par arsenu w ampule, ze względu na znaczne wydłużenie czasu trwania procesu dyfuzji, jest niekorzystne.

Tak więc zasadniczym parametrem procesu dyfuzji, wymagającym optymalizacji, jest koncentracja cynku w parze określająca jego koncentrację powierzchniową. W tabelicy 6 zestawiono parametry elektryczne i moc promieniowania złączy p-n uzyskanych w wyniku dyfuzji cynku przy jego różnej koncentracji w parze dla podobnych głębokości położenia złącza p-n. Moc promieniowania złączy p-n, uzyskanych w wyniku dyfuzji z pary nasyconej, jest ok. 3-krotnie niższa od mocy promieniowania złączy p-n otrzymanych w wyniku dyfuzji z pary nienasyconej. W przypadku tej ostatniej, zgodnie z wnioskami pkt. 4.1, jest generowana znacznie mniejsza ilość dyslokacji niedopasowania, a obszar ich maksymalnej gęstości znajduje się poza obszarem rekombinacji promienistej. W przypadku znacznego zubożenia źródła /koncentracja cynku w parze $C_{Zn} = 6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ / można zaobserwować spadek mocy promieniowania, wynikający prawdopodobnie ze znacznego czasu dyfuzji.

Powyższe wnioski potwierdza analiza parametrów elektrycznych złączy p-n. Mimo że w przypadku badanych dyfuzji wraz ze zmniejszeniem, nawet nieznacznie koncentracji cynku w parze rośnie gradient jego koncentracji w obszarze złącza p-n, obserwujemy wzrost napięcia wstecznego, który jest niewątpliwie związany ze zmniejszeniem zdefektowania obszaru warstwy ładunku przestrzennego, co jest rezultatem osłabienia procesu generacji dyslokacji niedopasowania.

Oprócz wymienionych czynników na wzrost mocy promieniowania mogło mieć też wpływ rozszerzenie obszaru p^+p-pn , zauważalne w przypadku dyfuzji z pary nienasyconej. Wpływ ten trudno jednoznacznie ocenić, ponieważ porównujemy dyfuzję z pary nasyconej i nienasyconej. Można także zauważyć, że proces generacji dyslokacji niedopasowania nieznacznie wpływa na szerokość obszaru p^+p-pn , gdyż obszar ten jest znacznie węższy dla dyfuzji z pary nasyconej. Jednocześnie dla dyfuzji z pary nienasyconej brak jest wzajemnej korelacji szerokości obszaru p^+p-pn i gradientu koncentracji cynku w warstwie przyzłączkowej. Na wielkość tego ostatniego bardzo silnie wpływają własności materiału wyjściowego.

Porównanie parametrów elektrycznych i średnich mocy promieniowania złącz p-n otrzymanych poprzez dyfuzję przy różnej koncentracji cynku w ampule

Tablica 6

Nr mono-kryształu	Warunki dyfuzji			x_{p-n}	x_{p-n}^- x_{-p-p}^+	m	W_o U=OV	a	U_b I=20 μA	P_{sr} J=20A/ μcm^2	P_{sr} J=20A/ μcm^2
	źródło	C _{Zn}	P _{As₄}								
-	-	cm ⁻³	atm	μm	μm	-	μm	cm ⁻⁴	V	μW	μW
355	para nasycona	$4,6 \cdot 10^{18}$	1,5	20	2,2	2,7	0,156	$2,0 \cdot 10^{22}$	7,2	0,72	1,83
	para nienasycona	$1,4 \cdot 10^{17}$	1,5	14	5,0	3,0	0,154	$2,2 \cdot 10^{22}$	8,4	1,8	5,5
390	para nienasycona	$1,4 \cdot 10^{17}$	1,5	14	4,0	3,0	0,139	$3 \cdot 10^{22}$	7,2	4,9	14,3
	para nienasycona	$4,6 \cdot 10^{16}$	1,5	14	4,0	3,0	0,125	$4 \cdot 10^{22}$	7,8	2,9	8,5

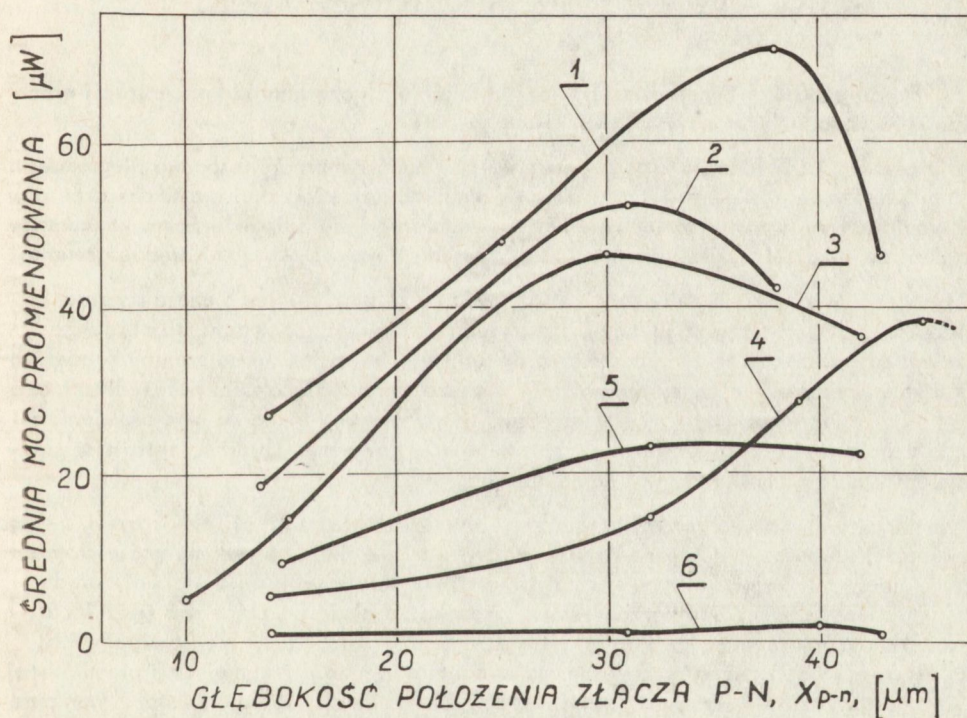
Tablica 7

Nr mono-kryształu	n (cm^{-3})	x_{p-n} (μm)	$x_{p-n}^+ - x_{-p}^-$ (μm)	m	a	W_o U = OV (μm)	E_o U = OV (kV/cm)	W I = 20 μA (μm)	E_m I = 20 μA (kV/cm)	U_b I = 20 μA (V)	P_s J = 20 A/ cm^2 (μW)	P_s J = 40 A/ cm^2 (μW)	
201	$5,4 \cdot 10^{17}$	14	3,5	3,0	$1,7 \cdot 10^{22}$	0,168	98,2	0,384	512	12,0	11,9	27,5	
		38	5,5	3,0	$1,6 \cdot 10^{22}$	0,170	97,2	0,373	474	10,7	33,2	71,0	
		43	10,0	3,0	$0,8 \cdot 10^{22}$	0,211	78,2	0,478	392	11,4	29,0	46,0	
203	$9 \cdot 10^{17}$	13,5	3,5	2,6	$1,1 \cdot 10^{22}$	0,194	89,0	0,485	392	10,6	8,1	18,6	
		31	4,3	2,8	$2 \cdot 10^{22}$	0,160	106,5	0,302	528	9,2	28,4	52,6	
		38	5,0	2,7	$2,4 \cdot 10^{22}$	0,149	116,0	0,359	534	11,1	21,2	42,1	
205	$4,8 \cdot 10^{17}$	30	8,0	2,9	$6,4 \cdot 10^{22}$	0,108	155,4	0,213	595	7,2	2,8	4,6	
		45	13,0	2,6	$11,0 \cdot 10^{22}$	0,089	202,8	0,166	702	6,0	3,8	5,8	
		14	4,0	2,6	$2,2 \cdot 10^{22}$	0,153	123,0	0,289	312	4,4	0,5	0,9	
349	$4,3 \cdot 10^{17}$	31	4,0	2,4	-	0,121	166,0	0,318	600	10,0	0,57	0,95	
		40	7,0	2,6	$2,7 \cdot 10^{22}$	0,144	123,0	0,340	536	10,3	0,8	1,5	
		43	10,0	2,4	-	0,118	157,9	0,305	655	10,7	0,2	0,42	
355	$3 \cdot 10^{17}$	14	4,0	3,0	$2,2 \cdot 10^{22}$	0,154	107,0	0,300	478	8,4	1,8	5,5	
		32	4,0	2,7	$5 \cdot 10^{22}$	0,117	150,0	0,240	584	7,8	5,4	15,0	
		39	5,0	4,2	$3,4 \cdot 10^{22}$	0,133	108,5	-	-	-	9,2	10,9	28,4
390	10^{18}	45	10,0	3,0	$2,1 \cdot 10^{22}$	0,156	105,8	0,298	413	7,1	16,6	38,6	
		15	3,5	4,3	$3 \cdot 10^{22}$	0,139	103,0	-	-	-	7,2	4,9	14,3
		30	3,7	2,8	$5,8 \cdot 10^{22}$	0,111	146,5	0,183	0,183	432	4,0	21,0	46,6
443	$9,5 \cdot 10^{17}$	42	6,5	3,1	$2,1 \cdot 10^{22}$	0,157	104,0	0,316	476	9,1	16,5	36,5	
		14,5	4,0	2,9	$4,5 \cdot 10^{22}$	0,121	140,0	0,176	0,176	288	2,2	3,8	9,6
		32	4,0	3,0	$8 \cdot 10^{22}$	0,100	165,0	0,127	0,127	270	3,2	9,3	23,3
		42	5,0	2,9	$9,5 \cdot 10^{22}$	0,091	184,0	0,148	474	3,5	11,2	22,0	

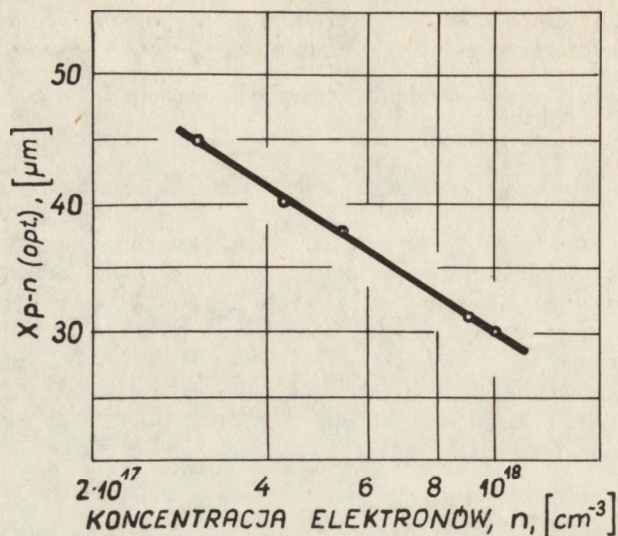
Tak więc do dalszych badań wpływu materiału wyjściowego na parametry elektroluminescencyjne złącz p-n stosowano dyfuzję z pary nienasyconej, o koncentracji cynku $C_{Zn} = 1,4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ i ciśnieniu par arsenu w ampule 1,5 atm.

W tablicy 7 zestawiono parametry elektryczne i średnie moce promieniowania złącz p-n wytworzonych w badanych monokryształach GaAs, których własności omówiono w pkt. 3.1-3.3.

Dla wszystkich monokryształów największe moce promieniowania obserwowano przy określonych głębokościach położenia złącza p-n /rys. 17, 18/. Zarówno płytsze jak i głębsze od optymalnego dla danej koncentracji elektronów złącza p-n charakteryzowały się mniejszą mocą promieniowania. Spadek wartości mocy dla tych złącz może być związany zarówno ze zmianą koncentracji centrów rekombinacji niepromienistej jak i ze zmianą rozkładu cynku w obszarze czynnym; powoduje to zgodnie z analizą przedstawioną w pkt. 1.2 zmianę całkowitej prędkości rekombinacji promienistej w warstwie dyfuzyjnej.



Rys. 17. Zależności średniej mocy promieniowania od głębokości położenia złącza p-n:
 1 - monokryształ 201 / $n = 5,4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ /; 2 - monokryształ 203 / $n = 9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ /;
 3 - monokryształ 390 / $n = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ /; 4 - monokryształ 355 / $n = 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ /;
 5 - monokryształ 443 / $n = 9,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ /; 6 - monokryształ 349 / $n = 4,3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ /



Rys. 18. Zależność optymalnej głębokości położenia złącza p-n od koncentracji elektronów w badanych monokryształach GaAs

Dla głębokości położenia złącza p-n mniejszej od optymalnej, o spadku niepromienistego czasu życia elektronów decydują rekombinacja powierzchniowa w obszarze przykontaktowym i zmniejszająca się wraz z oddalaniem się od powierzchni koncentracja centrów rekombinacji niepromienistej, związanych z dyslokacjami niedopasowania.

Wraz ze zwiększeniem głębokości położenia złącza p-n, a więc i czasu trwania procesu wygrzewania dyfuzyjnego, wzrasta jednocześnie koncentracja miedzi także wprowadzająca centra rekombinacji niepromienistej. Niezależnie od zmiany koncentracji centrów rekombinacji niepromienistej, wraz ze zmianą głębokości położenia złącza p-n ulega zmianie rozkład koncentracji cynku, wpływający także na moc promieniowania złącza p-n. Tak więc wpływ tych czynników powoduje uzyskaną zależność mocy promieniowania od głębokości położenia złącza p-n.

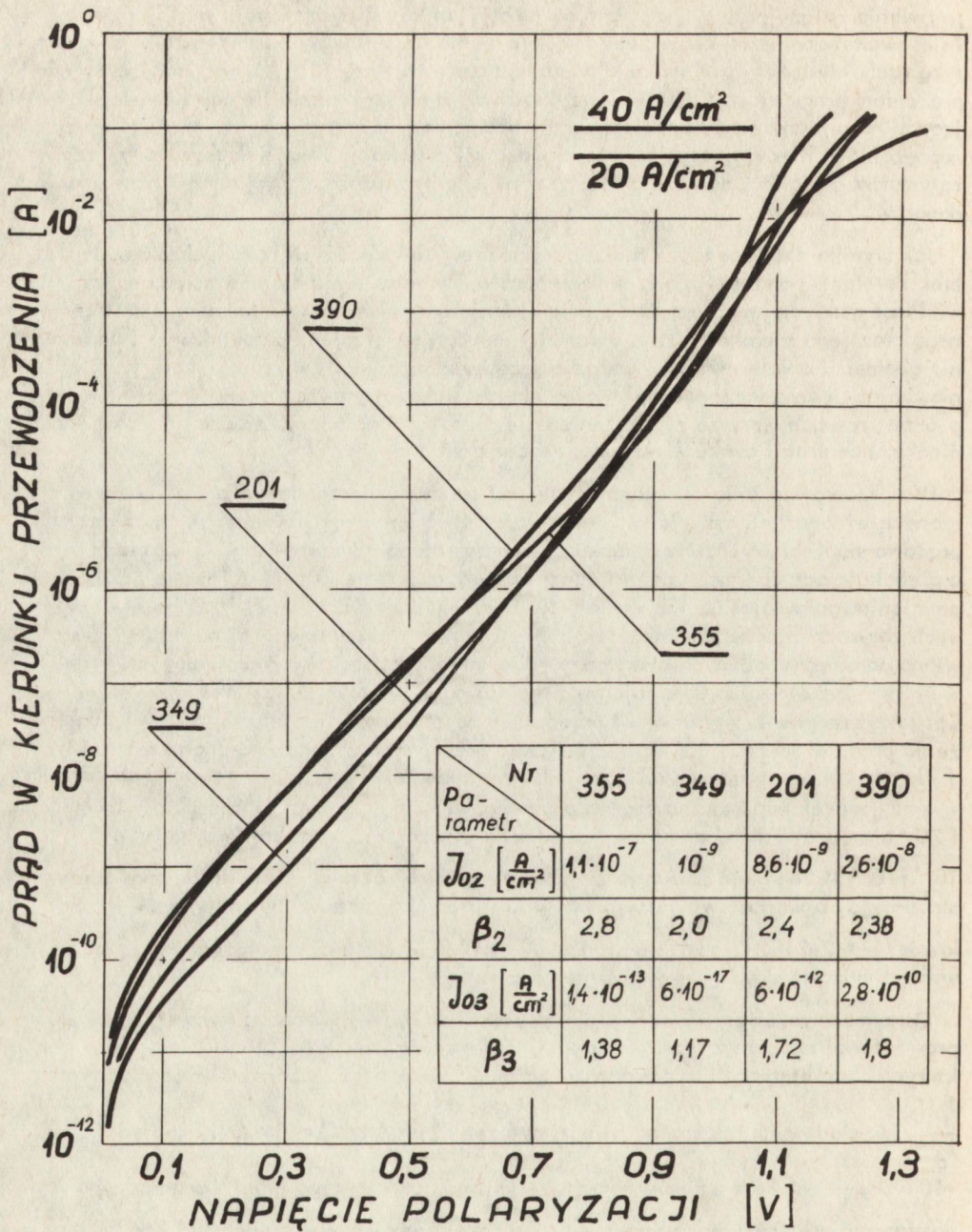
Dla złącz p-n, wytworzonych w materiale o wyższej koncentracji elektronów, a więc o mniejszej długości ich drogi dyfuzji w warstwie dyfuzyjnej, na rekombinację promienistą słabiej wpływają zarówno rekombinacja powierzchniowa jak i dyslokacje niedopasowania /pkt. 1.2/. Dlatego optymalna głębokość położenia złącz p-n jest niższa, a zależność mocy promieniowania od tego parametru słabsza /rys. 17/. Świadczy o, że wpływ rozkładu koncentracji cynku na całkowitą prędkość rekombinacji promienistej w warstwie dyfuzyjnej jest mniejszy niż wpływ rekombinacji niepromienistej. Powyższe wyniki potwierdzają rezultaty prac [4], [25], gdzie również obserwowano zależność optymalnej głębokości położenia złącza p-n od koncentracji elektronów w materiale wyjściowym. Dla materiałów tych, których jakość była znacznie lepsza niż materiałów stosowanych w naszych badaniach, optymalna głębokość położenia złącza p-n była niższa. Dla koncentracji elektronów 10^{18} cm^{-3} wynosiła ona odpowiednio $10 \mu\text{m}$ [25] i $24 \mu\text{m}$ [4]. Jak stwierdzono w pkt. 4.1 proces generacji dyslokacji nie-

pasowania zależy przede wszystkim od jakości strukturalnej materiału wyjściowego i stosowanej domieszki donorowej - jej promienia atomowego i oddziaływania na kinetykę ruchu dyslokacji. W materiałach o wyższych naprężeniach, odpowiadających naprężeniom progu plastyczności i, przykładowo, o niższym poziomie naprężeń ściskających /domieszkowanie cynkiem wprowadza tego typu naprężenia/ albo o istniejących naprężeniach rozciągających, proces generacji dyslokacji będzie słabszy, a tym samym optymalna głębokość położenia złącza p-n może być niższa dla tej samej koncentracji donorów.

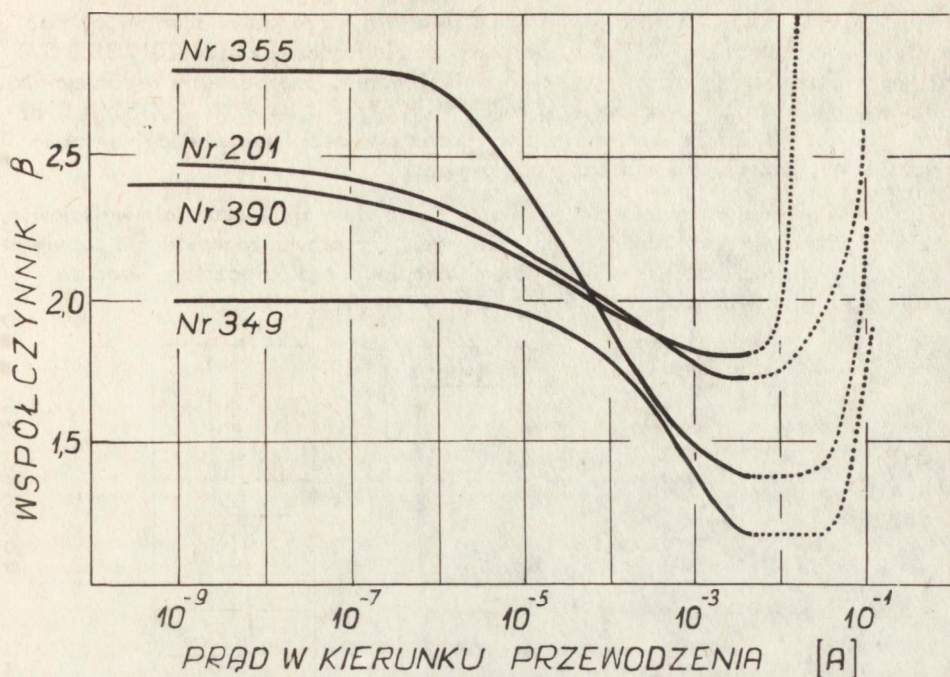
Jak wynika z zebranych w tabl. 7 parametrów elektrycznych badanych złącz p-n, brak korelacji pomiędzy nimi, a mocą promieniowania. Ani napięcie wsteczne, ani wielkość maksymalnego natężenia pola elektrycznego w warstwie ładunku przestrzennego oraz jego szerokość /tzn. parametry określające stopień zdefektowania i naruszenia geometrii obszaru warstwy ładunku przestrzennego/ nie decydują o mocy promieniowania. Jednoznacznego wpływu na nią nie wykazują także szerokość obszaru p⁺p-n /rosnąca wraz ze zwiększeniem się głębokości położenia złącza p-n/, ani gradient koncentracji cynku w obszarze złącza p-n.

Dla przeprowadzenia analizy mechanizmu elektroluminescencji złącz p-n, wytworzonych w badanych materiałach, przeprowadzono dokładne badania ich charakterystyk prądowo-napięciowych. Na rysunku 19 przedstawiono charakterystyki I/U/ złącz p-n o głębokościach optymalnych dla danej koncentracji materiału wyjściowego i mocach promieniowania najbliższych wartościom średnim, podanym w tabl. 7. Są one w ogólnych zarysach zgodne z zależnościami (3). W tabelce przedstawionej na rys. 19 zestawiono parametry badanych charakterystyk prądowo-napięciowych dla zakresów, w których odpowiednio dominują prąd rekombinacji w obszarze ładunku przestrzennego i prąd dyfuzyjny. Na rysunku 20 przedstawiono zależności współczynnika β od natężenia prądu w zakresie 10^{-9} - 10^{-1} A. Linia przerywaną zaznaczono charakterystyki β/I dla zakresu prądów większych od 5 mA, powyżej których, ze względu na coraz większy spadek napięcia na oporności szeregowej diody, mierzona charakterystyka I/U/ nie odpowiada charakterystyce samego złącza p-n. W zakresie prądów 10^{-7} - 10^{-9} A dominuje składowa związana z rekombinacją w warstwie ładunku przestrzennego, a wartość współczynnika β dla badanych materiałów zmienia się w zakresie $\beta = 2 \div 2,8$. W zakresie prądów 10^{-7} - 10^{-3} A wartości współczynnika β maleją wskutek wzrostu składowej dyfuzyjnej prądu.

Otrzymane rezultaty eksperymentalne potwierdziły wyniki analizy teoretycznej; przeprowadzonej zgodnie z teorią Shockley'a-Noyce'a-Saha. W tablicy 8, dla złącz p-n których charakterystyki są pokazane na rys. 19, podano obliczone zależności stosunku $\frac{I_r}{I_d}$ /I/ składowych rekombinacyjnej i dyfuzyjnej prądu całkowitego. Dla $I = 10^{-3}$ - 10^{-2} A, $\frac{I_r}{I_d} < 1$, a zatem w tym zakresie prądu całkowitego złącza p-n zaczyna dominować składowa dyfuzyjna. Jest to zgodne z wynikami eksperymentu /rys. 20/, bowiem dla $I = 10^{-3}$ - 10^{-2} A, $\beta < 2$. Stosunek $\frac{I_r}{I_d}$ pozwala na ocenę zarówno parametrów centrów rekombinacji niepromienistej badanych materiałów, jak też współczynnika wstrzykiwania η_i złącza p-n.



Rys. 19. Typowe charakterystyki I/U/ w kierunku przewodzenia złącz p-n w badanych monokryształach GaAs /w tabelce zebrano parametry charakterystyki w zakresach dominacji składowych rekombinacyjnej i dyfuzyjnej prądu całkowitego/



Rys. 20. Zależności współczynnika β charakterystyki I/U/ w kierunku przewodzenia od prądu dla złącz p-n badanych monokryształów GaAs

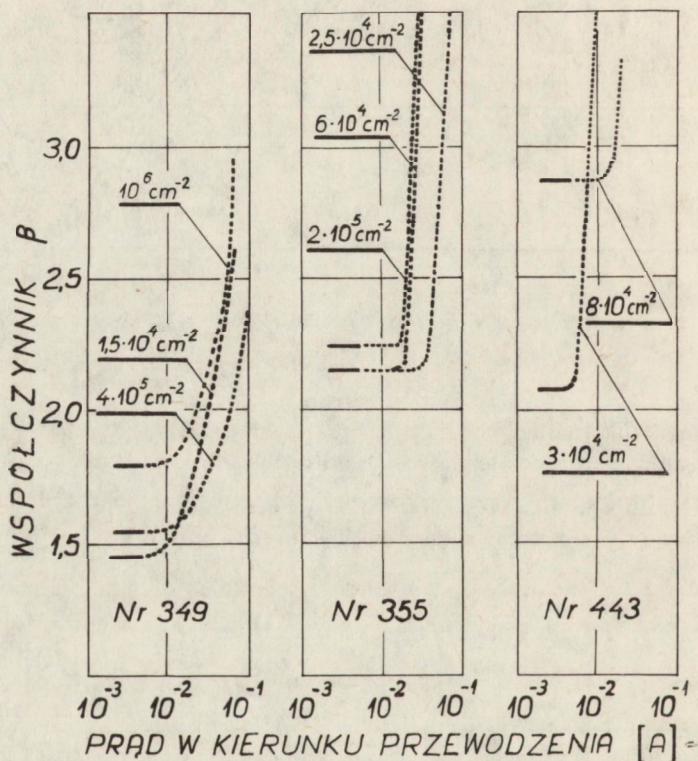
Obliczone wartości stosunku prądu rekombinacyjnego do prądu dyfuzyjnego dla analizowanych złącz p-n badanych monokryształów arsenku galu.

Tablica 8

$\frac{I_r}{I_d}$ \ I, A	10^{-4}	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	$2 \cdot 10^{-2}$
monokryształ 201, $x_{p-n} = 38 \mu\text{m}$	5,42	2,89	1,3	0,96	0,65	0,21	0,14	0,095
monokryształ 349, $x_{p-n} = 40 \mu\text{m}$	9,85	5,44	2,41	1,92	1,54	0,61	0,43	0,28
monokryształ 355, $x_{p-n} = 45 \mu\text{m}$	5,68	3,16	1,54	1,24	1	0,35	0,23	0,15
monokryształ 390, $x_{p-n} = 30 \mu\text{m}$	21,19	11,72	4,74	3,47	2,43	0,68	0,36	0,17

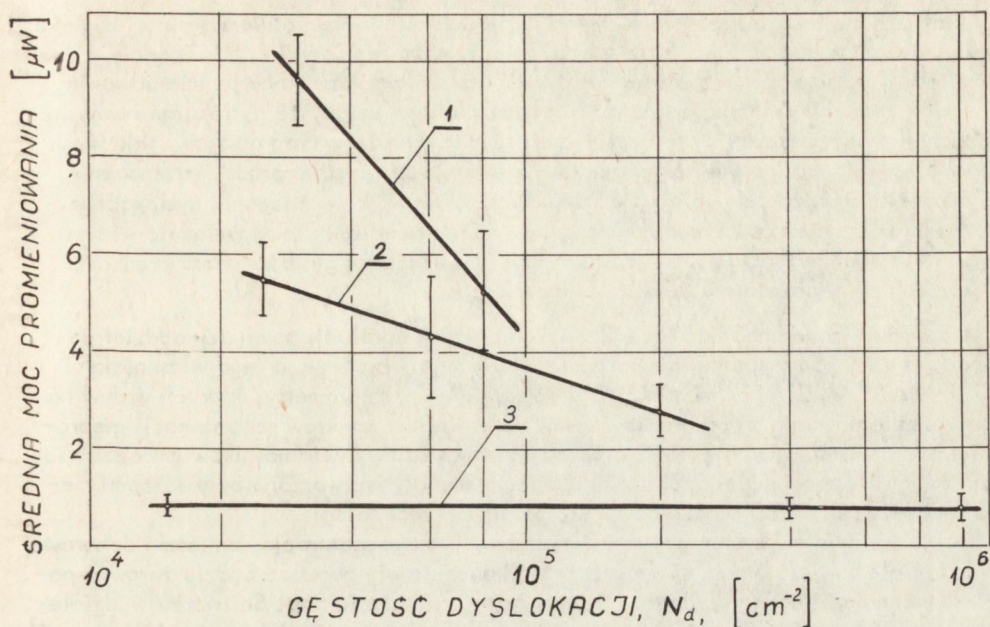
Dla $I=20$ mA, a więc dla wartości prądu bliskiej tej, przy której ocenialiśmy moc promieniowania złącz p-n /50 mA/, stosunek ten dla monokryształów 201, 355, 390 jest tym większy, im mniejsza była moc promieniowania. Jednocześnie współczynniki wstrzykiwania wykazują podobną zależność: $\eta_i /201/ = 0,84 > \eta_i /355/ = 0,82 > \eta_i /390/ = 0,78$. Ze względu na bardzo złe własności luminescencyjne monokryształu 349, materiał nie był brany pod uwagę.

Zgodnie z przeprowadzoną w pkt. 1.3 analizą, dyslokacje w materiale wyjściowym zwiększają szybkość rekombinacji niepromienistej. Przeprowadzone badania potwierdziły to, wykazując wzrost składowej rekombinacyjnej prądu złącza p-n wraz ze wzrostem gęstości dyslokacji w materiale wyjściowym /rys. 21/.



Rys. 21. Zależności współczynnika β charakterystyki I/U w kierunku przewodzenia od prądu dla złącz p-n wytworzonych w materiałach o różnej gęstości dyslokacji

Wpływ dyslokacji na niepromienisty czas życia elektronów potwierdziły także badania mocy promieniowania tych złącz p-n /rys. 22, tabl. 9/. Ponieważ wraz ze wzrostem głębokości położenia złącza p-n powyżej $14 \mu\text{m}$ jego moc promieniowania rośnie dla wszystkich badanych materiałów /rys. 17/, wpływ gęstości dyslokacji jest związany nie ze zmianą rozkładu domieszki i ewentualnie głębokości położenia złącza p-n, lecz z ich bezpośrednim wpływem na niepromienisty czas życia elektronów w warstwie dyfuzyjnej. Silny wpływ dyslokacji wzrostowych na moc promieniowania złącz p-n /rys. 22/ przy ich gęstości $2\div 3/10^4 \text{ cm}^{-2}$ świadczy, że gęstość wygenerowanych w czasie dyfuzji cynku dyslokacji niedopasowania była w obszarze czynnym badanych złącz p-n mniejsza niż $2\div 3/10^4 \text{ cm}^{-2}$.



Rys. 22. Zależności średniej mocy promieniowania złączy p-n od gęstości dyslokacji: 1 - monokryształ 443, 2 - monokryształ 355, 3 - monokryształ 349

Zależności średniej mocy promieniowania oraz nachylenia charakterystyki mocowo-prądowej złączy p-n od gęstości dyslokacji w wyjściowym arsenku galu

Tablica 9

Nr monokryształu	N_d / cm^{-2} /	P_{sr}^x	$\Delta P / \Delta J^{xx}$
		$J = 40 \text{ A/cm}^2$ / μW /	$J = 20-40 \text{ A/cm}^2$ / $\mu\text{W}/\text{mA}$ /
355	$2,5 \cdot 10^4$	$5,5 \pm 0,76$	0,057
	$6,0 \cdot 10^4$	$4,3 \pm 1,25$	0,054
	$2,0 \cdot 10^5$	$2,8 \pm 0,58$	0,032
443	$3,0 \cdot 10^4$	$9,6 \pm 0,92$	0,106
	$8,0 \cdot 10^4$	$5,2 \pm 1,28$	0,070
	$1,5 \cdot 10^4$	$0,86 \pm 0,15$	0,011
349	$4,0 \cdot 10^5$	$0,74 \pm 0,16$	0,009
	$1,0 \cdot 10^6$	$0,80 \pm 0,24$	0,008

x/ Wartości średnie i przedziały wartości błędów obliczono metodą Studenta-Fischera, przy założonym poziomie ufności 0,9

xx/ Nachylenie charakterystyki P/J / wybrano dla złącza p-n o mocy promieniowania najbardziej zbliżonej do P_{sr}

Na wzrost składowej rekombinacyjnej prądu wraz ze zwiększeniem gęstości dyslokacji wzrostowych wskazuje także analiza nachylenia charakterystyki P/I . Zgodnie z danymi tabl. 9 dla wyższej gęstości dyslokacji ten sam przyrost mocy promieniowania wymaga znacznie większego przyrostu prądu. Należy dodać, że dyslokacje nie tylko stanowią centra rekombinacji niepromienistej, lecz także tworzą obszary, w których ze względu na istnienie atmosfery Cottrella /pkt. 1.3/ gęstość prądu jest znacznie wyższa niż w obszarach wolnych od dyslokacji. Tak więc w otoczeniu dyslokacji nie tylko będzie mniejszy niepromienisty czas życia elektronów, lecz znacznie większa będzie ich koncentracja. Obniżyć to będzie dla ustalonej gęstości prądu prędkość rekombinacji w obszarach wolnych od dyslokacji.

Przeprowadzone badania /tabl. 7/ wykazały brak korelacji pomiędzy oddzielnie analizowanymi parametrami atestowymi materiału n , μ , N_d , a jego własnościami luminescencyjnymi. Tak więc o nich decydują nie ww. parametry, których wpływ na moc promieniowania szeroko omawialiśmy, a zawartość centrów rekombinacji niepromienistej, określających wartość niepromienistego czasu życia nośników mniejszościowych. Jest to zrozumiałe, ponieważ badane materiały wytworzone były różnymi metodami przez wytwórców różniącymi się poziomem technologii.

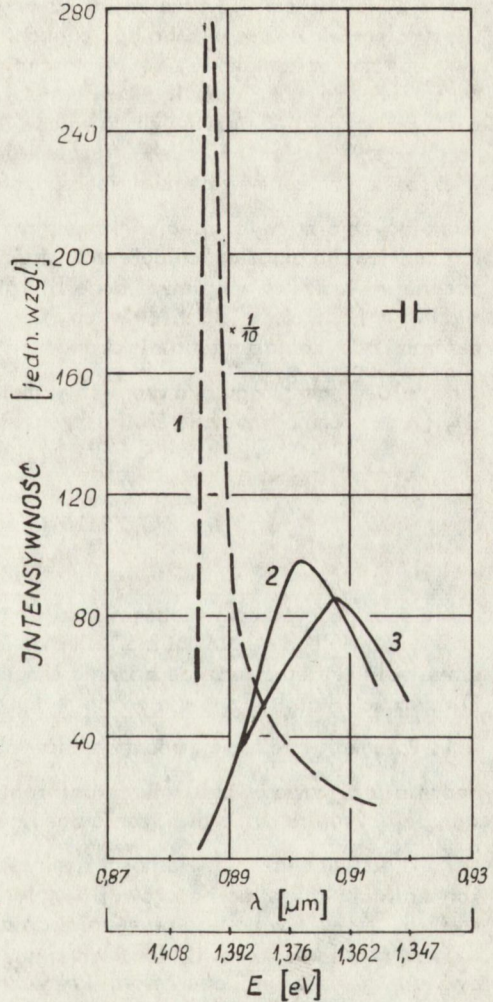
Niewątpliwie korzystną jest możliwie największa koncentracja domieszki donorowej w materiale wyjściowym. Jej dopuszczalną koncentrację określać będzie zarówno poziom technologii danego producenta jak i jej własności. Tak np. Se tworzy wydzielenia i kompleksy $/Ga_2Se_3$, $GaV_{Ga}Se_3/$ już przy koncentracji elektronów $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [50], [51], Te zaś w przypadku materiału objętościowego przy koncentracjach rzędu 10^{18} cm^{-3} [52], [53]. W warstwach epitaksjalnych otrzymanych z fazy gazowej i domieszkowanych Te do koncentracji ok. $6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, nie stwierdzono wydzielenia, a jednocześnie moc promieniowania wytworzonych w nich dyfuzyjnych złącz p-n była bardzo wysoka, porównywalna do mocy promieniowania złącz p-n wytworzonych w GaAs domieszkowanym równie silnie krzemem [4]. W przypadku tego ostatniego w materiałach objętościowych nie obserwuje się wydzielenia do koncentracji elektronów $3,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [4], a w warstwach epitaksjalnych do koncentracji $4,2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [54].

Ruchliwość elektronów, wpływająca na współczynnik wstrzykiwania, jest jednocześnie miernikiem skompensowania materiału i tylko w pewnym stopniu odzwierciedla jego jakość strukturalną.

Nie analizując dokładnie omawianego już wcześniej wpływu gęstości dyslokacji na własności luminescencyjne arsenku galu, można stwierdzić, że są one tym lepsze, im lepsza jest jego jakość strukturalna /tabl. 1 i 7/. Brakuje jednak parametru fizycznego, za pomocą którego można by oceniać wpływ naprężeń mechanicznych, wydzielenia, defektów zbliźniakowania i innych, obserwowanych przez nas za pomocą mikroskopii rentgenowskiej i elektronowej, na jakość strukturalną.

Dla badanych struktur krawędziowych wartość współczynnika absorpcji w materiale typu n nie jest zasadniczym parametrem, determinującym moc promieniowania. W tym przypadku zależy ona bardziej od wartości współczynnika absorpcji w obszarze czynnym warstwy dyfuzyjnej, związanego z koncentracją dziur /rys. 1/. Niemniej dla struktur powierzchniowych, w których emisja promieniowania ma miejsce od strony podłoża, wartość tego współczynnika ma zasadnicze znaczenie. Na rysunku 23 przed-

stawiono widmo promieniowania struktur krawędziowej i powierzchniowej oraz obliczono z wykorzystaniem wymiarów geometrycznych struktury powierzchniowej i wartości współczynnika absorpcji rozkład widmowy promieniowania generowanego w obszarze czynnym diody /monokryształ 205, głębokość złącza odpowiadająca optymalnej, $I=10 \text{ mA}$ /. Widzimy, że intensywność pików emitowanego promieniowania stanowi tylko ok. 4% intensywności pików promieniowania generowanego. Jednocześnie daje się zauważyć przesunięcie widma, związane z zależnością współczynnika absorpcji, od długości fali przechodzącego promieniowania. Przesunięcie to będzie różne dla badanych materiałów /patrz pkt. 3.3/.



Rys.23. Rozkład widmowy promieniowania elektroluminescencyjnego: generowanego w obszarze czynnym warstwy dyfuzyjnej /1/, emitowanego przez obszar typu n /2/, emitowanego przez krawędź boczną /3/

Istnieje korelacja pomiędzy stężeniami pewnych zanieczyszczeń /tabl. 2/ w badanych monokryształach GaAs /205, 349/ a mocą promieniowania wytworzonych w nich dyfuzyjnych złącz p-n. Są nimi Cu i Ni, a więc pierwiastki charakteryzujące się głębokimi poziomami w przerwie zabronionej GaAs. Złożony charakter wpływu Cu na własności luminescencyjne materiału był omawiany uprzednio /pkt. 4.2/. Należy jednak stwierdzić brak ogólnej korelacji pomiędzy zawartością zanieczyszczeń a mocą promieniowania złącz p-n.

Rezultaty niniejszej pracy są zrozumiałe w świetle analizy wykorzystującej do opisu własności rekombinacyjnych defektów strukturalnych i zanieczyszczeń modelu centrum defektowego. W modelu tym własności centrum defektowego zależą nie tylko od koncentracji centrów defektowych i poziomów energetycznych, lecz także od wartości współczynników emisji i przekrojów czynnych na wychwyt elektronów bądź dziur. Dlatego porównywane ze sobą np. koncentracje zanieczyszczeń, które ponadto zazwyczaj tworzą kompleksy, nie wystarczają do oceny stopnia ich szkodliwości. Bardzo ważnym parametrem, opisującym własności rekombinacyjne centrum defektowego, są wielkości przekrojów czynnych na wychwyt elektronu w materiale typu p. Ze względu na położenie poziomu Fermiego w materiale typu p w pobliżu pasma walencyjnego, większość tych centrów będzie nieobsadzona, a zatem miała charakter centrów przyciągających o zazwyczaj największych przekrojach czynnych $/10^{-12} \div 10^{-15} \text{ cm}^2/$. Ich analiza dla określonych defektów strukturalnych i zanieczyszczeń jest w chwili obecnej niemożliwa, ponieważ dane literaturowe dotyczą przeważnie /np. [55] / wychwyty nośników większościowych. Centra defektowe, będące w materiale typu n centrami odpychającymi dla elektronów, a więc centrami o przekrojach czynnych $10^{-17} - 10^{-22} \text{ cm}^2$ mogą być dla nich w materiale typu p centrami przyciągającymi, a więc centrami o znacznie silniejszych własnościach rekombinacyjnych.

PODSUMOWANIE

Na podstawie przeprowadzonej analizy teoretycznej zostały opisane w pracy mechanizmy decydujące o rekombinacji niepromienistej w dyfuzyjnych złączach p-n w arsenku galu. Przeprowadzone badania eksperymentalne potwierdziły jej rezultaty. Otrzymane wyniki pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

1. Parametry atestowe monokryształów objętościowych arsenku galu $/n, \mu, N_d/$ oraz badania przy zastosowaniu mikroskopii rentgenowskiej bądź elektronowej nie są wystarczającymi dla przeprowadzenia oceny ich własności luminescencyjnych.

2. Z punktu widzenia własności luminescencyjnych i mocy promieniowania złącz p-n koncentracja domieszki donorowej w materiale wyjściowym powinna być możliwie najwyższa. Jej wpływ na moc promieniowania złącz p-n będzie silniejszy dla materiałów o gorszych własnościach luminescencyjnych. Maksymalna koncentracja donorów powinna być jednak niższa od koncentracji krytycznej, powyżej której silnie wzrasta zawartość centrów rekombinacji niepromienistej. Krytyczna koncentracja domieszki donorowej jest zależna od technologii wytwarzania materiału i stosowanej domieszki.

3. Charakteryzując tylko w pewnym stopniu jakość strukturalną materiału wyjściowego, a więc i zawartość centrów rekombinacji niepromienistej, ruchliwość elektronów może być pomocna tylko w ograniczonym zakresie przy ocenie własności luminescencyjnych materiału.

4. Dyslokacje powyżej gęstości 10^3 cm^{-2} wpływają na własności luminescencyjne materiału. Stopień tego wpływu jest zależny od zawartości innych centrów rekombinacji niepromienistej oraz od koncentracji domieszki donorowej /długości drogi dyfuzji nośników mniejszościowych/, a także od charakteru samych dyslokacji.

5. Współczynnik absorpcji materiału typu n zależy nie tylko od koncentracji elektronów, lecz także od jakości strukturalnej i zawartości zanieczyszczeń. Dla struktur emitujących promieniowanie poprzez materiał typu n, wzrost współczynnika absorpcji powoduje zmniejszenie intensywności oraz zmianę przesunięcia maksimum widma promieniowania.

6. Dyfuzja cynku, stanowiąca obróbkę wysokotemperaturową materiału wyjściowego, w czasie której są generowane znaczne naprężenia mechaniczne, może pogarszać jego własności luminescencyjne. Optymalizacja parametrów dyfuzji jest związana z prowadzeniem procesu w możliwie niskiej temperaturze, w obecności znacznego ciśnienia par arsenu, przy zastosowaniu źródła zubożonego pary nienasyconej cynku. Zasadnicze znaczenie dla uzyskania wysokosprawnych elektroluminescencyjnych złącz p-n ma ograniczenie gęstości i głębokości penetracji generowanych dyslokacji niedopasowania.

7. Parametry optymalnego z punktu widzenia własności elektroluminescencyjnych złącza p-n procesu dyfuzji cynku zależne są od własności materiału wyjściowego. Istnieje optymalna głębokość położenia złącza p-n, będąca funkcją koncentracji donorów oraz w pewnym stopniu zależna od jakości strukturalnej materiału wyjściowego.

8. Przeprowadzone badania nie wykazały korelacji pomiędzy parametrami elektrycznymi złącz p-n a ich własnościami elektroluminescencyjnymi.

LITERATURA

1. Herzog A.H.: Quantum efficiency of GaAs electroluminescent diodes. *Solid State Electronics* 9, 721, 1966
2. Goldberg J.A., Carenkov B.V.: Zavisimost wnesnego kwantogo vychoda diffuzionnych istočnikov izlučeniya iz arsenida gallija ot koncentracii nositelej toka, toščziny i obrabotki powierchnosti swietowowodjaščej obłasti. *Arsenid gallija. Sbornik statej, wyp. II, Tomsk 1969*
3. Nakano T., Fujikawa K., Oku T.: Improvement of quantum efficiency in gallium arsenide electroluminescent diodes. *Japanese J. Applied Physics* 6,6,665,1967
4. Herzog A.H., Keune D.L., Grafrod M.G.: High efficiency Zn diffused GaAs electroluminescent diodes. *J.Appl. Physics* 43,2,600,1972
5. Hwang C.J.: Quantum efficiency and radiative Lifetime of the band-to-band recombination in heavily doped n-type GaAs. *Physical Review* 6, 4, 1355, 1972
6. Casey H.C., Miller B.L., Pinkas E.: Variation of minority carrier diffusion length with carrier concentration in GaAs liquid-phase epitaxial layers. *J.Applied Physics* 44, 3, 1281, 1973
7. Casey H.C.: Investigation of inhomogeneities in GaAs by electron-beam excitation. *J. Electrochemical Society* 114, 2, 1967, 153
8. Hałak A., Kamiński P., Kowalski J., Pietras E.: Wpływ technologii wytwarzania i właściwości arsenku galu na moc promieniowania dyfuzyjnych diod elektroluminescencyjnych. *Elektronika* 11, 1976, 399
9. Hill D.E.: Infrared transmission and fluorescence of doped GaAs. *Phys. Rev.* 133, 3, 1964, A 866
10. Casey H.C., Sell D.D., Jr, Wecht K.W.: Concentration dependence of the absorption coefficient for n- and p-type GaAs between 1,3 and 1,6 eV. *J.Appl. Phys.* 96, 1, 1975, 250
11. Casey H.C., Stern F.: Concentration-dependent absorption and spontaneous emission of heavily doped GaAs. *J.Appl. Phys.* 47, 2, 1976, 631
12. Dumin D.J., Pearson G.L.: Properties of Gallium Arsenide Diodes between 4,2 K and 300 K. *J.Appl. Phys.* 36, 11, 1965, 3418
13. Leite R.C.C., Sarace J.C., Olson D.H., Cohen B.G., Wehlan J.M., Yariv A.: Injection Mechanism in GaAs Diffused Electroluminescent Junctions. *Phys. Rev.* 137, 5A, A 1583, A 1965, 1590
14. Iwanova E.A., Nasledov D.N., Carenkov B.W.: Električeskije swojstwa diffuzionnych p-n perechodov w arsenide gallija. Prjamaja vietv voltampiernoj charakteristiki. *Radiotekhnika i elektronika* 10, 1965, 4, 703
15. Sah C.T., Noyce R.N., Shockley W.: Carrier generation and recombination in p-n junctions and p-n junctions characteristics. *Proc. IRE* 45, 9, 1957, 1228
16. Ashburn P., Morgan D.V., Howes M.J.: A theoretical and experimental study of recombination in silicon p-n junctions. *Solid State Electronics* 18, 1974, 569
17. Jonscher A.K.: Podstawy działania przyrządów półprzewodnikowych. *WNT* 1962 102
18. Arsenid gallija, połučeniye, swojstwa i primjenieniye pod red. F.P. Kasamanty i D.N. Nasledova, 389, Izd. "Nauka", Moskwa 1973
19. Gutkin A.A., Nasledov D.N., Siedov W.E., Carenkov B.W.: Fotoelektričeskije swojstwa GaAs p-n perechodov, *Fizyka Tverdogo Tela*, 4, 2338, 1962
20. Kogan Ł.M., Mieskin S.S., Truszina W.E.: Nekotoryje osobennosti p-n pierechodov w arsenide gallija połučennyh difuziej kadmia, *Radiotekhnika i Elektronika*, 9, 11, 1964, 2042
21. Furukawa Y., Kajiyama K., Aoki T.: Copper Diffused Gallium Arsenide p-n Junctions, *Jap. Journ. Appl. Phys.* 5, 1, 1966, 39
22. Bergh A.A., Dean P.J.: Light emitting diodes, *Proceedings of the IEEE*, 60, 2, 1972, 156
23. Zschauer K.H.: Auger recombination in heavily doped p-type GaAs, *Solid State Communications*, 7, 23, 1969, 1709
24. Aukerman L.W., Millne M.F.: Diffusion lengths of electrons and holes in GaAs, *J. Applied Physics*, 38, 2, 1967, 685

25. Archer R.J., Kerps D.: Proceedings of the 1966 GaAs Symposium, Reading /The Institute of Physics and the Physical Society, London, 1967/ 103
26. Wloronin W.T., Kriřłow I.I.: Issledowanie elektroluminescencji i padenija napriażenija w difuzyjnych p-n perechodach iz arsenida gallija, Arsenid Gallija, Sbornik statej, 2, 1969, 166
27. Queisser H.J., Panish M.B., Luminescence of zinc doped solution grown gallium arsenide, J. Physics Chem. Solids, 28, 1967, 1177
28. Darek B.: Wpływ techniki wytwarzania złącza p-n w diodzie elektroluminescencyjnej na jej wydajność kwantową, Prace ITE, 1969, 65
29. Cusano D.A.: Radiative recombination from GaAs directly excited by electron beams, Solid State Communications, 2, 1964, 353
30. Tuck B.: Photoluminescence of compensated p-type GaAs, J. Physics Chem. Solids, 28, 1967, 2405
31. Panish M.B., Luminescence of zinc doped solution grown GaAs: the effect of arsenic pressure, J. Physics Chem. Solids, 29, 1968, 409
32. Miatore H.F.: Defect electronics in semiconductors, J. Wiley and Sons, N.Y., 1971
33. Oswiński V.B., Proško G.R.: Wlijanije dislokacij na spektrelektroluminescencji arsenida gallija legirowanogo tietłum, Fizika Twiordogo Tietła, 13, 6, 1971, 1685
34. Ettenberg M.: Effects of dislocation density on the properties of liquid phase epitaxial GaAs, J. Appl. Phys., 45, 2, 1974, 901
35. Suzuki T., Matsumoto Y.: Effects of dislocations on photoluminescent properties in liquid phase epitaxial GaP, Appl. Phys. Letters, 26, 8, 1975, 431
36. Brantley W.A., Lorimer O.G., Dapkus P.D.: Effect of dislocations on green electroluminescence efficiency in GaP grown by liquid phase epitaxy, J. Appl. Phys., 46, 6, 1975, 2629
37. Heinke W.: High resolution luminescence scanning around dislocations in gallium arsenide at helium temperatures Lattice Defects in Semiconductors, Conference Series 23, 380, The Institute of Physics, London, 1974
38. Oswiński W.B., Proško T.P., Milwiński M.T.: Wlijanie dislokacij na strukturu diffuzyjnych p-n perechodow w arsenide gallija i parametry rekombinacjonno izlucenija, Fizika i Technika Połuprowodnikow, 1, 6, 1967, 911
39. Darek B., Pietras E.: Technologiczne aspekty dyfuzji domieszek w arsenku galu, Archiwum elektrotechniki, 21, 2, 1972, 385
40. Pietras E.: Ocena stopnia zdefektowania warstwy ładunku przestrzennego dyfuzyjnych złąc p-n w arsenku galu, Materiały Elektroniczne, 2, 1975, 52
41. Darek B., Pietras E., Sass J.: Badania defektów warstw dyfuzyjnych w arsenku galu, Prace ITE, 3, 1970, 60
42. Pietras E., Benbenek Z.: Generacja defektów w czasie dyfuzji cynku do arsenku galu, Materiały Elektroniczne, 3, 11, 1975, 12
43. Pietras E.: Diffusion induced defects in GaAs, International conference on lattice defects in semiconductors, Freiburg, F.R. Germany, 1974
44. Schwuttke G., Ruprecht H.: X-ray analysis of diffusion - induced defects in gallium arsenide, J. Appl. Phys. 37, 1, 1966, 167
45. Black J.P., Jungblath E.D.: Decorated dislocations and sub-surface defects induced in GaAs by the in diffusion of zinc, J. Electrochem. Soc. 114, 2, 1967, 188
46. Queisser H.J.: Slip Patterns on Boron-Doped Silicon Surfaces, J. Appl. Phys. 32, 9, 1961, 1776
47. Brice J.C.: The effect of arsenic pressure on crystal efficiency for injection luminescence in gallium arsenide, Solid-State Electronics, 10, 1967, 335
48. Shang-Yi Chiang, Lattice defects in annealed gallium arsenide single crystals, Technical Report 5123-1, Stanford Electronics Laboratories, 1974
49. Thai N.D.: Anomalous diffusion in Semiconductors a quantitative analysis, Solid State Electronics, 13, 1970, 13
50. Vieland L.Z., Kudman I.: Behaviour of selenium in gallium arsenide, J. Physic Chem. Solid, 24,3, 1963, 437

51. Abrahams M.S., Buiocchi J.C.: Detection of selenium clustering in GaAs by transmission electron microscopy, *J. Appl. Phys.*, 38, 2, 1967, 760
52. Izuka T., Investigation of microprecipitates in highy Te-doped GaAs crystals, *Japan J. Applied Phys.* 7, 5, 1968, 490
53. Izuka T.: Some observations of large imperfections in highly Te-doped GaAs crystals, *Japan J. Applied Physics*, 7, 5, 1968, 485
54. Kressel H., Hawrylo F.Z., Abrahams M.S.: Observation concerning radiative efficiency and deep-level luminescence in n-type GaAs prepared by LPE, *J. Applied Physics*, 39, 11, 1968, 5139
55. Lang D.V., Logan R.A.: A study of deep levels in GaAs by capacitance spectroscopy, *J. Electronic Materials*, 4, 5, 1975, 1053

SPIS TREŚCI

Wstęp	3
1. Analiza warunków elektroluminescencji w dyfuzyjnych złączach p-n z arsenku galu	4
1.1. Mechanizm pracy dyfuzyjnych złącz p-n z arsenku galu	4
1.2. Rekombinacja mniejszościowych nośników ładunku w warstwie dyfuzyjnej	8
1.3. Rekombinacja niepromienista na dyslokacjach	17
2. Opis techniki doświadczalnej	22
3. Ocena jakości materiału wyjściowego	22
3.1. Ruchliwość elektronów	27
3.2. Jakość strukturalna	28
3.3. Współczynnik absorpcji	29
4. Badania zmian jakości materiału wyjściowego, zachodzących w wyniku dyfuzji Zn do GaAs	29
4.1. Generacja dyslokacji niedopasowania w czasie dyfuzji Zn do GaAs	30
4.2. Wpływ wygrzewania materiału wyjściowego na jego parametry, moc promieniowania i parametry elektryczne złącz p-n	41
5. Materiał wyjściowy a parametry elektryczne i elektroluminescencyjne złącz p-n	46
Podsumowanie	58
Literatura	60

