

INSTYTUT
TECHNOLOGII
MATERIAŁÓW
ELEKTRONICZNYCH

PRACE ITME

WYTWARZANIE CIENKICH WARSTW
FOSFORU GALU
METODĄ EPITAKSJI
Z FAZY GAZOWEJ

1988

Zeszyt 27

<http://rcin.org.pl>

**INSTYTUT TECHNOLOGII
MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH**

Włodzimierz STRUPIŃSKI

**WYTWARZANIE CIENKICH WARSTW
FOSFORU GALU
METODĄ EPITAKSJI
Z FAZY GAZOWEJ**

Wydawnictwa Przemysłu Maszynowego WEMA

<http://chf.org.pl>

Redaktor naczelny **PRAC ITME**: doc. dr hab. inż. **WIESŁAW MARCINIAK**
Redaktor działowy zeszytu: dr inż. **ANDRZEJ BUKOWSKI**
Sekretarz redakcji: dr inż. **ŁUKASZ KACZYŃSKI**

Adres redakcji:

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

Wszelkie prawa autorskie zastrzeżone
PL ISSN 0208-0066

Od redakcji

Niniejsze opracowanie jest obszernym skrótem pracy doktorskiej autora, złożonej w maju 1988 r. w Instytucie Fizyki Politechniki Warszawskiej. W stosunku do pracy źródłowej skrócono niektóre fragmenty dotyczące stanu badań nad wzrostem warstw GaP oraz prezentujące procedurę eksperymentalną związaną z wytwarzaniem i domieszkowaniem warstw epitaksjalnych. Ograniczono się do przedstawienia najistotniejszych rezultatów prac badawczych, dbając o spójność przeprowadzonej dyskusji wyników.

PODZIĘKOWANIE

Autor pragnie podziękować tym wszystkim, którzy przyczynili się do powstania niniejszej pracy.

Profesorowi Witoldowi Rosińskiemu dziękuję za ukierunkowanie naukowe, wielokrotne cenne dyskusje nad zagadnieniami poruszonymi w pracy oraz opiekę nad jej realizacją.

Dr. Andrzejowi Hrubanowi za inspirację do rozpoczęcia głębszych studiów nad epitaxją fosorku galu oraz zachętę do ich kontynuowania, za umożliwienie przeprowadzenia długotrwałych eksperymentów w Zakładzie Związków Półprzewodnikowych ITME, pomoc w zorganizowaniu metodyki pomiarowej, a także za wiele wskazówek technologicznych.

Kolegom: mgr inż. Waldemarowi Brzozowskiemu i dr. Mirosławowi Czubowi - specjalistom w zakresie technologii półprzewodnikowej, zwłaszcza wytwarzania warstw epitaksjalnych - zawdzięczam wprowadzenie w zagadnienia związane z VPE oraz dziękuję za kilkuletnią współpracę i owocne dyskusje.

Profesorowi Władysławowi Riedlowi za cenne wskazówki dotyczące zagadnień termodynamiki procesu wzrostu epitaksjalnego.

Praca nie mogłaby powstać bez udziału osób zajmujących się pomiarami wykonywanych warstw epitaksjalnych GaP:

dr. Karola Nowysza czuwającego nad całością miernictwa optoelektrycznego, mgr Barbary Surmy i mgr. inż. Krzysztofa Roszkiewicza, którzy opracowali metodykę badania właściwości luminescencyjnych, mgr Grażyny Strzeleckiej i mgr. inż. Waldemara Kota zajmujących się pomiarami elektrycznymi.

Dziękuję dr. Wojciechowi Wierzchowskiemu za wykonanie badań rentgenowskich metodą spektrometru dwukrystalicznego, dr. Pawłowi Kamińskiemu za pomiary DLTS oraz dr. Jadwidze Bąk-Misiuk i mgr. Wojciechowi Paszkowiczowi za owocną współpracę przy prowadzeniu badań metodą Bonda.

Włodzimierz STRUPIŃSKI: "Wytwarzanie cienkich warstw fosforu galu metodą epitaksji z fazy gazowej".

W pracy przedstawiono rezultaty badań obejmujących wzrost i domieszkowanie warstw epitaksjalnych fosforu galu. Przeprowadzono analizę zjawisk termodynamicznych występujących w komorze reakcyjnej, rozwiązano problem domieszkowania GaP - izoelektronową domieszką /azotem/, nawet do bardzo dużych koncentracji, przez generację wakansów fosforowych w warstwie, ustalono warunki kontroli wzrostu. Szczególną uwagę zwrócono na zależność właściwości luminescencyjnych GaP od parametrów procesu epitaksji. Stwierdzono, że obecność siarki odgrywającej rolę domieszki donorowej powoduje obniżenie wydajności kwantowej.

Zbadano charakterystykę struktur elektroluminescencyjnych wykonanych na bazie otrzymanych warstw GaP:N,S.

Włodzimierz STRUPIŃSKI: "The production of thin GaP layers by vapour phase epitaxy".

The paper presents the experimental results dealing with the growth and doping epitaxial GaP layers. The analysis of thermodynamical processes occurring in the reactor chamber was carried out; the problem of doping GaP with isoelectronic dopant /nitrogen/, even up to the very high concentration level, through the generation of phosphorus vacancies in the layer was solved; the conditions of growth control were stated.

The stress was put on the dependence of luminescence properties of GaP on parameters of epitaxial process. It was ascertained that the presence of sulphur as a donor dopant causes the decrease of quantum efficiency.

The characteristic of electroluminescence structures produced out of GaP:N,S layers was examined.

Владимеж СТРУПИНСКИ "Изготовление тонких слоев фосфида галлия по методу эпитаксиального роста из газовой фазы".

В настоящей работе представлено результаты исследования роста и легирования эпитаксиальных слоев GaP. Проведено термодинамический анализ явлений происходящих в реакционном сосуде. Решено проблему легирования GaP азотом /изоелектронная примесь/, вплоть до очень высоких концентрации, используя целенаправленную генерацию фосфорных вакансий. Определены условия контроля роста. Особое внимание было направлено на определение зависимости электролюминесцентных свойств от технологических параметров процесса.

Установлено, что присутствие серы используемой в качестве донорной примеси резко понижает квантовый выход материала.

Исследованы параметры электролюминесцентных структур изготовленных на основе полученных слоев GaP:N,S.

1. WSTĘP

Fosforek galu produkowany w postaci cienkich, monokrystalicznych warstw służy do produkcji struktur półprzewodnikowych emitujących światło w zakresie 555-600 nm /barwa - od zielonej do żółto-pomarańczowej/. Żądane parametry elektro-optyczne przyrządu uzyskuje się w wyniku operacji domieszkowania azotem i siarką, co stanowi najważniejszy problem tej technologii.

Duża koncentracja atomów N, wpływających bezpośrednio na zwiększenie intensywności luminescencji, wywołuje jednakże negatywne zjawisko zmniejszenia wydajności kwantowej przyrządu przez tworzenie gaszących centrów defektowych. Uzyskanie odpowiednio wysokiego poziomu domieszki izoelektronowej, jaką jest azot, stanowi poważny problem technologiczny sam w sobie i umożliwia przesunięcie głównego pikum emisji do zakresu żółtopomarańczowego. Atomy siarki pełniące rolę domieszki donorowej zajmują miejsca w podsieci fosforowej obok atomów N. Ich obecności może towarzyszyć występowanie złożonych zjawisk strukturalnych, elektrycznych i optycznych, decydujących o przydatności struktury jako emitera światła.

Ze względu na duże zapotrzebowanie w optoelektronice na tego rodzaju elementy /diody elektroluminescencyjne, wyświetlacze cyfrowe/, produkcja warstw GaP na wielką skalę odbywa się dwoma powszechnie stosowanymi metodami:

- epitakcji z fazy ciekłej /LPE-Liquid Phase Epitaxy/,
- epitaksji z fazy gazowej /VPE-Vapor Phase Epitaxy/.

Technika LPE, polegająca na wykrystalizowaniu z roztworu ciekłego monokryształu w postaci cienkiej warstwy odwzorowującej sieć krystaliczną podłoża-płytki GaP, pozwala uzyskiwać materiał o dobrej jakości strukturalnej i w konsekwencji - przyrządy o dużej wydajności świecenia. W przypadku produkcji na dużą skalę jest jednak mniej opłacalna niż metody epitaksji z fazy gazowej.

Metoda VPE umożliwia nanoszenie monokrystalicznej warstwy fazy stałej na płytki podłożowe - GaP w wyniku reakcji chemicznej /CVD-Chemical Vapor Deposition/ zachodzącej między gazowymi reagentami. Otrzymywany produkt charakteryzuje się nieco większą koncentracją poziomów pułapkowych niż w przypadku LPE, jednak o wykorzystaniu tej techniki decyduje krótszy czas procesu, znacznie większa liczba płytek dwu- lub trzycalowych w ramach jednego załadunku reaktorowego, co przyczynia się do zmniejszenia kosztów wytwarzania oraz - rzecz bardzo istotna - możliwości uzyskania bardzo dużej koncentracji azotu w warstwie epitaksjalnej, przekraczającej graniczną rozpuszczalność N w GaP, bez tworzenia się wydzieleni GaN. Nie można tego osiągnąć, stosując metodę LPE.

Dodatkowe zalety epitaksji VPE to:

- możliwość właściwej kontroli grubości, składu chemicznego, poziomu domieszki i charakteru jej profilu;

- prawidłowa morfologia powierzchni;
- elastyczność metody ze względu na możliwość zmian parametrów procesu;
- zastosowanie układu przepływowego otwartego /ciśn. 1 atm^{*}/;
- dostarczanie reagentów gazowych w sposób ciągły, z zewnątrznie regulowanym przepływem, co pozwala na dobieranie odpowiedniego ciśnienia cząstkowego każdego ze składników i utrzymywanie jego wartości ponadrównowagowej.

Powyższe zalety czynią metodę VPE bardzo użyteczną w warunkach produkcji masowej, gdzie procentowy uzysk decyduje o opłacalności przedsięwzięcia. Otrzymywany produkt charakteryzuje się wystarczającym dla użytkownika poziomem światłości, co w powiązaniu z możliwościami metody, dotyczącymi domieszkowania, i wspomnianymi mniejszymi kosztami wytwarzania zadecydowało o jej wyborze w celu opracowania technologii cienkich warstw GaP:N,S w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych.

2. STAN BADAŃ NAD WZROSTEM WARSTW GaP:S,N METODĄ EPITAKSJI Z FAZY GAZOWEJ

2.1. Metoda otrzymywania warstw epitaksjalnych GaP z fazy gazowej /VPE/

Istotą metody, jak już wcześniej wspomniano, jest reakcja między gazowymi reagentami - związkami galu i fosforu, prowadząca do otrzymania produktu w fazie stałej /CVD/. Źródłem fosforu jest fosforowodór /PH₃/ doprowadzany do komory reakcyjnej z zewnątrz, natomiast w przypadku galu - ze względu na jego małą prężność par - stosuje się tzw. transport chemiczny, polegający na wytwarzaniu "in situ" chloru galu - związku bardzo lotnego, łatwo przenoszonego do obszaru wzrostu warstwy.

Wzrost następuje na odpowiednio przygotowanych płytkach podłożowych, których budowa krystalograficzna stanowi wzór dla nanoszonej, cienkiej warstwy. Podstawową klasyfikację metod według sposobu transportu reagentów podaje [1], jednak najbardziej rozpowszechniony jest system otwartego reaktora /ang. "open tube"/, odmiana pozioma lub pionowa, z gazem nośnym - wodorem /Ga - HCl - PH₃ - H₂/, prezentowany w pracach [2,3,4].

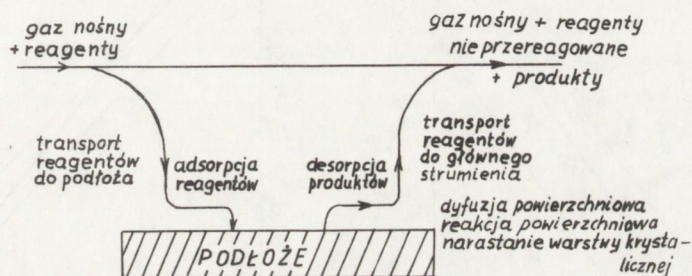
Domieszki - izoelektronowa /azot/ i donorowa /siarka/ - są wprowadzane do komory reakcyjnej w postaci związków gazowych: amoniaku /NH₃/ i siarkowodoru /H₂S/.

* Jednostka nieaktualna. Obecnie obowiązującą jednostką - zgodnie z układem SI - jest Pa. 1 atm = 101325 Pa = 0,1 MPa /przypis red./.

2.2. Mechanizm wzrostu

W procesie epitaksji z fazy gazowej w układzie otwartym transport reagentów wymieszanych z gazem nośnym - wodorem - odbywa się w wyniku konwekcji wymuszonej. Przebieg procesu osadzania warstwy materiału GaP jest uwarunkowany szeregiem następujących procesów fizykochemicznych, występujących w obszarze wzrostu, zaznaczonych schematycznie na rysunku 1, [5]:

- transport reagentów do obszaru wzrostu epitaksjalnego,
- dyfuzja substratów z głównego strumienia do powierzchni podłoża,
- adsorpcja reagentów,
- procesy powierzchniowe obejmujące reakcje chemiczne, dyfuzję powierzchniową i dołączanie nowych cząstek do sieci krystalicznej podłoża,
- desorpcja produktów reakcji,
- dyfuzja produktów do głównego strumienia gazów,
- odprowadzanie produktów z obszaru wzrostu, w głównym strumieniu.



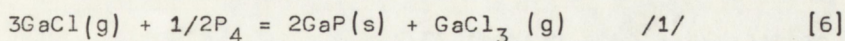
Rys. 1. Sekwencja procesów występujących w układzie przepływowym otwartym

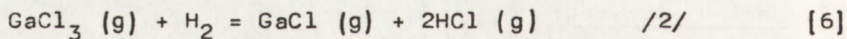
Sterowanie procesami występującymi w komorze reakcyjnej jest możliwe po określeniu charakteru mechanizmu kontroli procesu wzrostu - termodynamicznego, kinetycznego lub dyfuzyjnego.

Ten z etapów zaznaczonych na rysunku 1, który powoduje w układzie stacjonarnym najwięcej problemów, limituje proces przez zmniejszenie szybkości wzrostu, co wiąże się ze zmianą innych właściwości produktu /np. poziomu domieszki/. Jego ograniczający charakter można zmienić przez oddziaływanie na termodynamikę lub kinetykę zjawiska bądź też zwiększając efektywność dyfuzji w procesie.

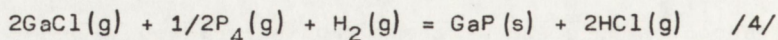
2.2.1. Analiza zjawisk termodynamicznych

Proces wzrostu warstwy epitaksjalnej GaP polega na reakcji tworzenia fosforu galu według przedstawionych równań:

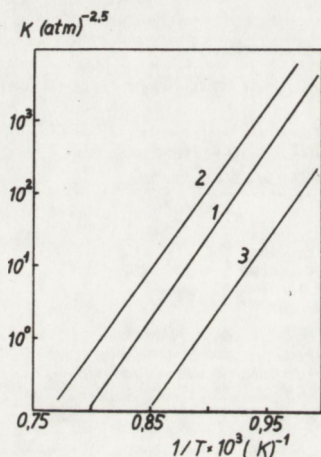




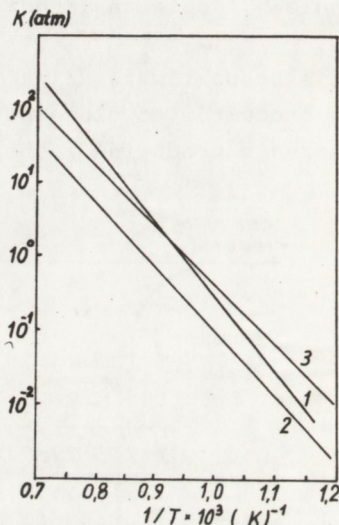
Ze względu na znaczną redukcję GaCl_3 wodorem reakcję wzrostu można sformułować następująco [6]:



W [6] przedstawiono eksperymentalne zależności stałej równowagi reakcji /1/ i /2/ od temperatury /rys. 2,3/:



Rys. 2. Stała równowagi w funkcji odwrotności temperatury dla reakcji /1/; 1-z[6], 2 i 3 - z innych źródeł cytowanych w [6]

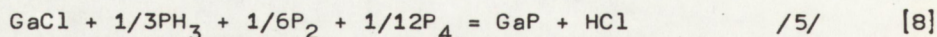


Rys. 3. Stała równowagi w funkcji odwrotności temperatury dla reakcji /2/; 1-z[6], 2 i 3 - z innych źródeł cytowanych w [6]

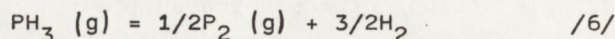
$$\text{dla reakcji /1/ } \log_{10} K_p = 2,2\text{E}4/T - 18,6 \quad /1000-1250 \text{ K/} \quad /1/$$

$$\text{dla reakcji /2/ } \log_{10} K_p = -1,0\text{E}4/T + 8,5 \quad /900-1330 \text{ K/} \quad /2/$$

Według [8] w reakcji /1/ bierze udział PH_3 , który nie ulega całkowitemu rozkładowi termicznemu:



gdzie cząsteczki P_2 pochodzą z:



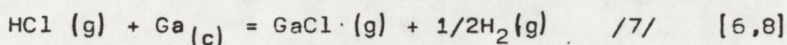
a cząsteczki P_4 - z reakcji /3/.

Stałe równowagi dla powyższych procesów chemicznych zamieszczone są w tabeli 1.

Tab. 1. Wartości stałej równowagi Kp dla reakcji /3/, /5/, /6/, /7/ [8]

T /K/	Kp/3/	Kp/5/	Kp/6/	Kp/7/
950	37900	1770	47,4	37
1000	8580	630	77,2	45
1050	2510	251	116	53
1100	729	125	172	56

GaCl, będący środkiem transportu galu jest wytwarzany w wyniku saturacji ciekłego Ga gazowym HCl w wysokiej temperaturze:

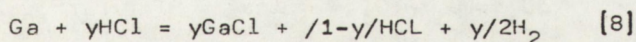


Fracje GaCl₂ i GaCl₃ powstające równocześnie z GaCl są do pominięcia, co można stwierdzić na podstawie badań tenzometrycznych, wykonanych w [9], z których wynika, że ich ciśnienia cząstkowe są znacznie mniejsze w porównaniu z ciśnieniem monochlorku galu /tab. 2 [10]/.

Tab. 2. Wartości równowagowych ciśnień cząstkowych chlorków galu w systemie Ga-HCl. /T/K/, p/atm/[10].

T/p	700	800	900	1000	1100
GaCl	0,318E5	0,391E5	0,467E5	0,527E5	0,581E5
GaCl ₂	0,147E4	0,303E3	0,922E2	0,355E2	0,200E2
GaCl ₃	0,1E1	0,438E-1	0,381E-2	0,555E-3	0,116E-3

Wydajność reakcji tworzenia GaCl określa się na podstawie następującego równania [8]:

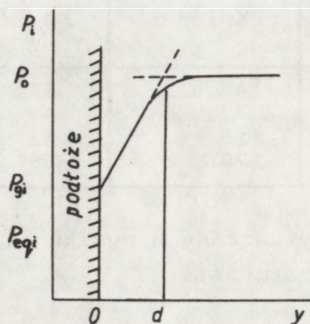


Wartość y, czyli molowej frakcji HCl uczestniczącego w procesie, została określona w [8,11,12] na podstawie wyników pomiarów przy użyciu spektrometru masowego: y > 0,8 dla T > 900 K, powierzchnia czynna galu - 25 cm², przepływ HCl - 10 cm³/min.

Wodór jako trzeci z substratów reakcji podstawowej /1/, /3/, służący do redukcji GaCl₃ - /2/, /4/, pochodzi z głównego strumienia gazu nośnego.

W wyniku opisanego procesu chemicznego przy powierzchni podłoża w fazie gazowej, przy założeniu dostatecznej szybkości procesów powierzchniowych, ustalają się ciśnienia cząstkowe reagentów /P_{gi}/

teoretycznie bliskie ich ciśnieniom równowagowym $/P_{eqi}/$ - rysunek 4, których wartości można wyliczyć na podstawie znajomości stałych równowagi K_p .



Rys. 4. Rozkład ciśnienia cząstkowego reagenta "1" nad powierzchnią podłoża [16]

Wyliczenia dotyczące ciśnień równowagowych składników oraz szybkości wzrostu warstwy wykazują zazwyczaj duże rozbieżności w stosunku do wartości eksperymentalnych, ze względu na odchylenie od stanu równowagi termodynamicznej przy powierzchni podłoża.

Odchylenie to jest związane z nieuwzględnianym wpływem - na liczone wartości - geometrii układu oraz kinetyki procesu [8].

Według pracy [13] przyczyna rozbieżności tkwi w ogólnym przybliżeniu, zakładającym równowagę termodynamiczną na granicy fazowej, podczas gdy osadzanie następuje w warunkach przesycenia.

W celu usunięcia tej sprzeczności stan w rejonie "podłoże/warstwa epitaksjalna" traktuje się jako stacjonarny, będący w równowadze metastabilnej, wykazującej wyższą energię swobodną Gibbsa niż dla równowagi stabilnej. Związek przesycenia, czyli stosunku ciśnienia do ciśnienia równowagowego, z entalpią swobodną przedstawia się następująco [14]:

$$-\Delta G_i = G_i - G_i^0 = RT \ln a_i = RT \ln /P_i/P_{eqi}/ \quad /3/$$

gdzie:

- ΔG_i - entalpia swobodna reakcji,
- G_i - entalpia swobodna gazowego składnika "i",
- G_i^0 - entalpia swobodna gazowego składnika "i" w stanie standardowym,
- P_i - ciśnienie cząstkowe składnika "i" nad podłożem,
- P_{eqi} - ciśnienie pary nasyconej składnika "i".

Przesycenie $/-\Delta G_i/$ fazy gazowej, czyli nadmiar entalpii swobodnej, jest siłą napędową nukleacji: a_i - aktywnością fazy stałej "i" w warunkach równowagi metastabilnej.

Reakcja chemiczna, przebiegająca na granicy faz w stanie równowagi metastabilnej, powoduje osadzenie warstwy - fazy stałej U, której aktywność wynosi [14]:

$$a_U = \exp - \Delta q_u / RT / \quad /4/$$

- Δq_u - nadmiar entalpii swobodnej występujący na granicy faz.

Dla stanu równowagi termodynamicznej a_U równa się jedności i nadmiar entalpii swobodnej osadzanego produktu wynosi zero.

Wartość tę można zmienić przez zastosowanie innej temperatury wzrostu bądź też innych ciśnień cząstkowych reagentów.

W pracach [14, 15] zaproponowano, aby stan standardowy i odpowiadająca mu energia swobodna G_i podnosiły się do jednego mola monokryształu zawierającego wyłącznie defekty punktowe w ilości równowagowej termodynamicznie, którego aktywność $a_i = 1$.

Aktywność innych, zdefektowanych monokryształów zawierających dyslokacje, granice ziarn itp. byłaby wtedy większa od 1.

Analiza termodynamiczna umożliwia jedynie równowagowy opis procesu epitaksji, dotyczący charakteru występujących reakcji chemicznych, korzystnych warunków termicznych, równowagowych ciśnień cząstkowych reagentów oraz szybkości wzrostu warstwy.

Zgodność wyników eksperymentalnych z obliczeniami teoretycznymi można osiągnąć przy uwzględnieniu rzeczywistych warunków wzrostu, które w układzie przepływowym otwartym są kontrolowane zazwyczaj przez zjawiska kinetyczne.

2.2.2. Kinetyka wzrostu warstwy epitaksjalnej

Transport reagentów gazowych do obszaru wzrostu odbywa się w wyniku konwekcji wymuszonej, w strumieniu gazu nośnego.

Przy powierzchni płytek podłożowych powstaje warstwa gazów, która oddziela je od głównego strumienia. W warstwie tej, wykazującej charakter quasi-statyczny, następuje wymiana substratów na produkty [16]. Grubość takiej warstwy zwanej dyfuzyjną zależy od czynników decydujących o dynamice przepływu gazu w danym układzie.

Gradient temperatury występujący w reaktorze jest czynnikiem stabilizującym temperaturę. Istnienie tej dyfuzyjnej bariery kinetycznej sprawia, że wejściowe ciśnienia cząstkowe reagentów w strumieniu głównym różnią się od ciśnień gazów przylegających do podłoża. Jest to spowodowane dyfuzyjnym transportem masy przez warstwę dyfuzyjną. Określenie strumienia dyfuzji dla reagenta "i" podano w [5,15,16,17], przy wykorzystaniu wzoru Gillilanda pozwalającego oszacować binarny współczynnik dyfuzji D_i [18].

W [19] podano również sposób uwzględniania termodyfuzji wynikającej z radialnego gradientu temperatury w reaktorze epitaksjalnym.

<http://rcin.org.pl>

Kontrolowanie dyfuzyjne procesu epitaksji przez proces transportu masy do podłoża, zachodzący w omawianej gazowej warstwie granicznej, jest możliwy przy założeniu, że zjawiska powierzchniowe obejmujące reakcje dostarczanych składników nie stanowią największego oporu. Podstawowym czynnikiem limitującym jest tu adsorpcja reagentów, czyli reakcja między powierzchnią podłoża a ośrodkiem gazowym. Reakcja ta jest typowym procesem aktywowanym cieplnie, którego szybkość zwiększa się ze wzrostem temperatury według zależności eksponencjalnej:

$$r_K = A e^{-\Delta E_a / RT} \quad /5/$$

w której:

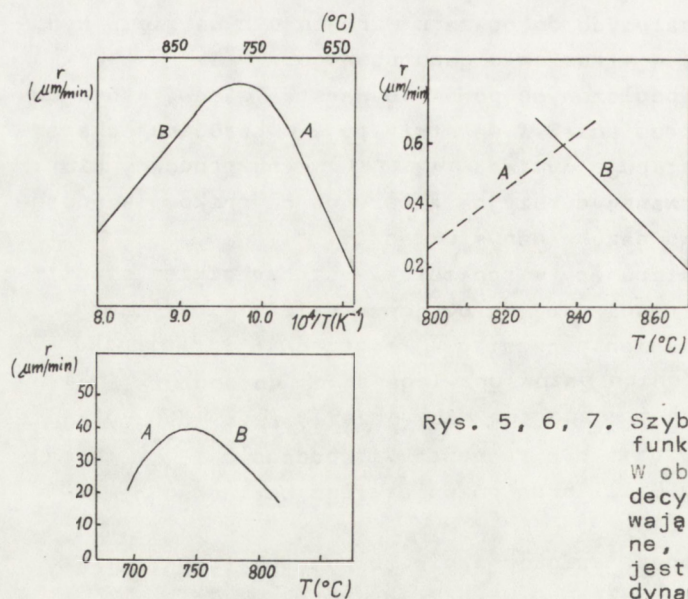
- r_K - szybkość procesu,
- R - stała gazowa,
- ΔE_a - energia aktywacji,
- T - temperatura absolutna,
- A - stała.

Obrazem graficznym funkcji $\ln r = f(1/T)$ będzie linia prosta o współczynniku kątowym $-\Delta E_a/R$ i rzędnej początkowej równej stałej A .

$$\ln r = -\Delta E_a/R \cdot 1/T + \ln A \quad /6/$$

$$\text{dla GaP: } \Delta E_a = 180 \pm 12 \text{ kJ/mol} \quad [20]$$

Jeśli temperatura procesu epitaksji jest zbyt niska, proces adsorpcji stanowi największy opór i decyduje o szybkości wzrostu warstwy - rysunki 5, 6, 7.



Rys. 5, 6, 7. Szybkość wzrostu w funkcji temperatury. W obszarze A decydującą rolę odgrywają procesy kinetyczne, a w B - wzrost jest limitowany termodynamiką zjawiska

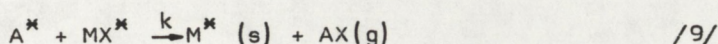
Zjawisku adsorpcji towarzyszy desorpcja substancji uprzednio przyłączonej do powierzchni podłoża. Szybkość adsorpcji jest proporcjonalna do ciśnienia cząstkowego reagenta i wielkości tej części powierzchni, która jest dla niego dostępna θ .

Szybkość desorpcji natomiast jest proporcjonalna do liczby miejsc powierzchniowych zajętych przez zaadsorbowaną substancję θ_A .

Zakładając stan równowagi, w którym strumienie adsorpcji i desorpcji są sobie równe, otrzymuje się tzw. izotermę Langmuira określającą θ_A i prowadzącą bezpośrednio do wyliczenia szybkości wzrostu warstwy limitowanej przez omawiane procesy powierzchniowe.

Model Langmuira - Hinshewooda [5].

W tym przypadku najpierw następuje adsorpcja reagentów, a następnie ich reakcja chemiczna na powierzchni podłoża:



A, MX - substraty reakcji,

M, AX - produkty reakcji,

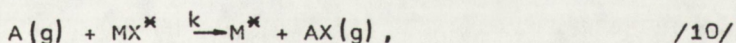
* - adsorpcja reagenta,

szybkość procesu wzrostu:

$$r = k\theta_A\theta_{MX}$$

Model Rideala [5].

Adsorpcja tylko jednego reagenta na powierzchni podłoża, natomiast drugi - biorący udział w reakcji chemicznej, występuje w fazie gazowej:



szybkość wzrostu jest określona:

$$r = k\theta_{MX}^2 P_A \quad /8/$$

W rzeczywistych warunkach prowadzenia procesu epitaksji, po uzyskaniu stanu zbliżonego do równowagi termodynamicznej, wzrost warstwy jest kontrolowany jednocześnie przez dwa zjawiska - dyfuzję gazów oraz adsorpcję i reakcje powierzchniowe, z przewagą jednego z nich. Próbę opisu takiego stanu przedstawiono w [13, 21, 22], posługując się "liczbą N_{CVD} ". Parametrem charakterystycznym tego modelu jest temperatura przejścia T_{tr} , w której opory dyfuzyjnego transportu masy w fazie gazowej r_d oraz procesów powierzchniowych r_s są sobie równe.

$$N_{\text{CVD}} = \frac{r_d}{r_s} = \frac{P_o - P_g}{P_g - P_{\text{eq}}}$$

/9/

gdzie:

P_o - cząstkowe ciśnienie wejściowe reagenta,

P_g - cząstkowe ciśnienie reagenta przy powierzchni płytki,

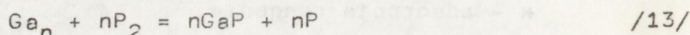
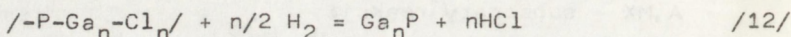
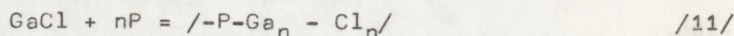
P_{eq} - cząstkowe ciśnienie reagenta przy powierzchni płytki

w warunkach równowagi termodynamicznej.

Na podstawie powyższego wzoru można stwierdzić, które ze zjawisk są dominujące. Jeśli $N_{\text{CVD}} > 1$ / $r_d > r_s$ /, to ciśnienie przy powierzchni podłoża / P_g / jest bliskie równowagowemu / P_{eq} /.

Poniżej temperatury przejścia T_{tr} , $N_{\text{CVD}} < 1$ i $P_g \gg P_{\text{eq}}$, co oznacza znaczne przesylenie w obszarze wzrostu.

W konkretnym przykładzie epitaksji GaP przyłączanie materiału do powierzchni zależy wyraźnie od procesów kinetycznych występujących na stopniach wzrostu i obejmujących następujące reakcje [20]:



gdzie s oznacza, że dany związek występuje na powierzchni podłoża. Powyżej pewnej temperatury charakterystycznej, ustalonej dla układu z pracy [20], która wynosi 1093 K, reakcje chemiczne przebiegają z wystarczającą szybkością, aby nie hamować wzrostu. Czynnikiem limitującym jest zdolność włączania molekuł GaP w sieć krystaliczną podłoża. Dalsze zwiększanie temperatury procesu spowoduje zaktywizowanie procesów kinetycznych, jednak szybkość osadzania warstwy epitaksjalnej zbliży się do maksimum, a następnie gwałtownie spadnie. Jest to spowodowane zwiększeniem energii swobodnej reakcji syntezy GaP, która ma charakter egzotermiczny.

Obszar, w którym - w wyniku zmniejszenia ujemności entalpii reakcji z temperaturą - szybkość narastania maleje jest kontrolowany termodynamicznie, rysunek 5, 6, 7 /obszar B/.

Jednym z najważniejszych zadań przy praktycznym prowadzeniu procesu epitaksji jest stwierdzenie, które z wymienionych powyżej zjawisk decydują w danym przypadku o szybkości wzrostu warstwy i jej właściwościach strukturalnych. Wyliczenia dotyczące szybkości osadzania GaP, a także innych związków półprzewodnikowych w układzie przepływowym otwartym są zwykle dość skomplikowane oraz wykazują duże rozbieżności między wynikami eksperymentalnymi i teoretycznymi. Przyczyną jest dokonywanie często nieścisłe założenie występowania tylko jednego typu kontroli wzrostu oraz złożoność i różnorodność procesów fizykochemicznych występujących w komorze reakcyjnej.

<http://rcin.org.pl>

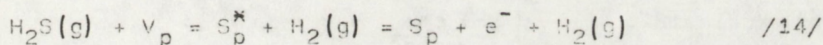
Wyróżniającym przykładem modelu matematycznego, opisującego epitaksję metodą grafów przepływu, jest praca [13]. Wyznaczanie współczynników przenoszenia masy, związanych z wyrażeniami określającymi opory etapu procesu, jest oparte jednak na danych eksperymentalnych, co wymaga wykonywania tzw. procesów próbnych.

2.3. Domieszkowanie

Wprowadzenie atomów odpowiedniej domieszki do sieci krystalicznej warstwy epitaksjalnej GaP czyni z niej produkt znajdujący zastosowanie w przyrządach elektroluminescencyjnych. Obsadzenie węzłów fosforowych atomami azotu w zależności od jego koncentracji umożliwia emisję fal elektromagnetycznych w zakresie 550 - 590 nm. Odpowiednią dla zastosowania w przyrządach elektronowych, przewodność materiału GaP uzyskuje się w wyniku wprowadzenia donorów - najczęściej siarki, a także telluru lub krzemu.

Wbudowywanie domieszki do warstwy monokryształu w procesie epitaksji VPE łączy się z zagadnieniami dotyczącymi samego wzrostu. Istotną rolę w procesie domieszkowania odgrywa bowiem rodzaj powierzchni, szybkość wzrostu, orientacja krystalograficzna podłoża, stosunek ciśnień gazów reakcyjnych, defekty krystaliczne [23-28].

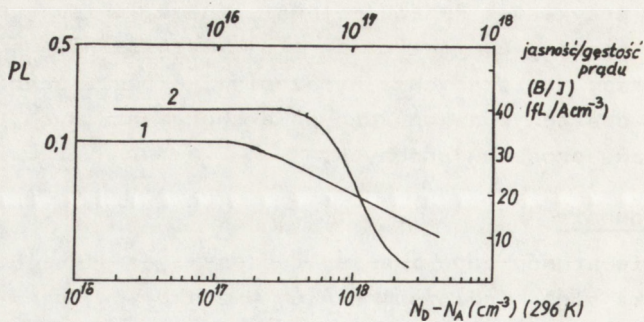
Atomy siarki - doprowadzane do powierzchni rosnącej warstwy GaP w wyniku dekompozycji siarkowodoru H_2S - zajmują węzły podsieci fosforu według następującej reakcji [29]:



gdzie S^* jest zjonizowanym atomem siarki w miejscu fosforu. Zbliżone promienie kowalencyjne S - 1.04 i P - 1.10 [30] sprawiają, że obecność atomu siarki w węźle fosforowym nie powoduje powstania znaczącego potencjału. Z danych literaturowych wynika, że poziom koncentracji S nie wpływa na wydajność świecenia przyrządu, aż do momentu, gdy $N_D - N_A$ przekroczy wartość $1E17 \text{ at/cm}^3$, kiedy to luminescencja gwałtownie maleje [3] /rysunek 8/.

Ta krytyczna wartość koncentracji siarki jest znacznie mniejsza od granicznej rozpuszczalności S w GaP, w związku z czym możliwość występowania mikrowydzień jest eliminowana. Energia jonizacji donorów S w GaP wynosi 108,1 meV [31, 32, 33].

Ze względu na to, że atomy S obsadzają miejsca P w GaP, koncentracja domieszki maleje ze wzrostem ciśnienia PH_3 i powinna rosnąć ze wzrostem ciśnienia GaCl. Z danych eksperymentalnych wynika jednak, że zwiększenie P_{GaCl} powoduje spadek koncentracji siarki [23]. Domieszka ta konkuruje w procesie adsorpcji na powierzchniowych miejscach P z pozostałymi reagentami. Inkorporacja S jest procesem kontrolowanym kinetycznie [23, 34, 35].



Rys. 8. Strumień fotoluminescencji PL /krzywa 1/, B/J /krzywa 2/ w funkcji $N_D - N_A$ [3]

Omawiając domieszkowanie donorami, należy także wspomnieć o zanieczyszczeniach, które wytwarzają w niedomieszkowanym GaP zazwyczaj elektronowy typ przewodnictwa o koncentracji nośników $5-15/E15 \text{ cm}^{-3}$. Stopień kompensacji nie przekracza 10%, z tym że koncentracja akceptorów utrzymuje się na stałym poziomie $3-5/E15$, niezależnie od wzrostu ilości donorów [35].

Azot jest wprowadzany do reaktora w postaci NH_3 . Wnikanie atomów N do materiału warstwy epitaksjalnej następuje w wyniku procesu adsorpcji molekuł NH_3 na aktywnych miejscach wzrostu na powierzchni GaP. Mechanizm taki umożliwił uzyskanie koncentracji azotu przekraczających stężenie równowagowe, które wynosi:

$$\text{dla } 1273 \text{ K} - 2,0E18 \text{ cm}^{-3}, \quad [37]$$

$$\text{dla } 1113 \text{ K} - 6,0E17 \text{ cm}^{-3}. \quad [2]$$

Rozkład termiczny amoniaku jest nieznaczny:

$$\text{dla } 1073 \text{ K} - 0,01\%,$$

$$\text{dla } 1173 \text{ K} - 0,03\%, \quad [36]$$

co potwierdza słuszność koncepcji adsorpcji NH_3 .

Koncentracją azotu w GaP można sterować za pomocą warunków termicznych procesu /adsorpcja jest silna w niskich temperaturach i maleje z ich wzrostem/ oraz ciśnienia cząstkowego NH_3 [34].

Jednakże obecność amoniaku w reaktorze zmniejsza szybkość osadzania przez blokowanie miejsc wzrostu [2,38].

Obecność atomów N w sieci GaP, poza funkcją generowania emitowanego światła, powoduje niekorzystne zjawisko silnej absorpcji fal elektromagnetycznych, proporcjonalnej do koncentracji azotu. Stwarza to poważne utrudnienie w technologii otrzymywania warstw epitaksjalnych.

2.4. Zjawisko luminescencji w GaP

Azot, będący izoelektronową domieszką, ma taką samą liczbę elektronów walencyjnych, co zastępowany atom macierzysty - fosfor [39].

Różnica dotyczy promienia kowalencyjnego oraz elektroujemności czyli skłonności danego pierwiastka do oddawania elektronów.

Elektroujemność dla fosforu wynosi 2,1, a dla azotu 3,0 [30], co sprawia, że azot wychwytuje elektrony. Przykładem domieszki izoelektronowej wiążącej dziury jest bizmut o elektroujemności mniejszej niż fosfor [40]. Nie wszystkie jednak pierwiastki tej samej wartościowości mogą stać się izoelektronowymi domieszkami. Arsen na przykład zachowuje się odmiennie, tworząc związek GaAsP będący tzw. kryształem mieszanym.

W wyniku domieszkowania fosforu galu azotem w widmie fotoluminescencyjnym PL jest widoczna linia A pochodząca od ekscytonu związanego na izolowanym atomie N, poniżej znajduje się seria linii nazwana w [41] liniami NN odpowiadającymi ekscytonom związanym z parami atomów azotu.

Obecność atomów azotu w podsieci fosforu wytwarza pewien potencjał, na który składają się: [31]

- różnica nieekranowanych potencjałów rdzeni atomowych atomu podstawieniowego /N/ i macierzystego /P/ - V_{core}

- potencjał ekranowania przez elektrony walencyjne - V_{scr}

- potencjał związany z relaksacją sieci wokół defektu - V_{latt}

wynikający z faktu, że długość wiązania N - Ga jest mniejsza niż P - Ga /at N < atP/ [40, 42]. W pracy [31] podano, że deformacja sieci wymaga dużej energii, dzięki czemu przesunięcia Ga - N są niewielkie /rzędu 0,01 nm/, zatem przy wyliczaniu całkowitego potencjału decydują dwa pierwsze człony.

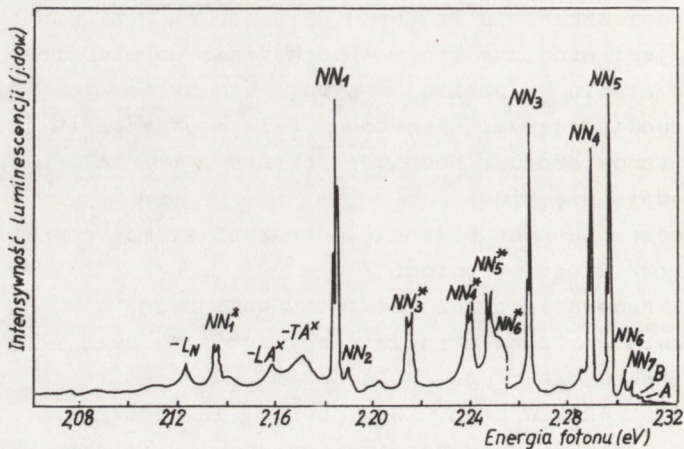
Na podstawie przyjętego powszechnie modelu T,H,L /Thomas Hopfield, Lynch/ atom azotu wychwytuje siłami krótkozasięgowymi elektron /pierwszy człon całkowitego potencjału po odjęciu odpychającego działania członu drugiego/, a następnie siłami Coulombowskimi jest przyciągana dziura [43]. Energia wiązania elektronu obserwowana eksperymentalnie wynosi 0,01 eV [44].

W wyniku rekombinacji ekscytonu związanego na pojedynczym, tzw. izolowanym atomie N otrzymuje się w widmie luminescencyjnym linię A wysokoenergetyczną / $E=2,32$ eV/ oraz - jedynie w niskich temperaturach 1,6 K - linię B /w temperaturze powyżej 3,2 K linia B, odpowiadająca orbitalnemu momentowi prądu $J=2$, jest linią zabronioną/ [41].

W przypadku gdy zwiększymy poziom domieszki N w GaP, widmo luminescencyjne oraz model THL ulegnie przeobrażeniu. Oprócz linii A, w zależności od koncentracji azotu, zaczyna odgrywać rolę rekombinacja ekscytonów związanych na parach atomów azotu, umiejscowionych w podsieci P jako pierwsi, drudzy itd. sąsiedzi. Odpowiednie linie zostały nazwane NN_1 , NN_2 , $NN_3 \dots NN_{10}$.

Uwzględniając korektę modelu THL, zaproponowaną przez Allena [45], w pracy [31] zasugerowano model kompromisowy, w którym elektron jest wiązany przez potencjał krótkozasięgowy, wynikający z różnicy pseudo-

potencjałów atomowych i średniozasięgowy - pochodzący od naprężenia sieci. Dziura jest wiązana słabym polem Coulombowskim. Rysunek 9 przedstawia typowe widmo luminescencyjne otrzymane w niskiej temperaturze dla GaP, w którym koncentracja azotu jest na tyle duża, że występują pary NN_1 /w położeniach najbliższego sąsiada/ oraz widoczna jest linia A od izolowanego atomu azotu [31]. Analizę widma PL GaP:N przedstawiono także w pracach [46-51].



Rys. 9. Widmo luminescencji GaP:N; $NN = 3E19 \text{ cm}^{-3}$, $T = 8 \text{ K}$
 * - oznacza anomalnie wzmacnione dublety, których położenie energetyczne odpowiada replikom fononowym X i LO odpowiednich linii [31]

Zanikanie linii A już przy koncentracji ok. $1E18 \text{ cm}^{-3}$ jest spowodowane transferem energii $A - NN_1$, co powoduje emisję ze stanów niżej energetycznych NN_1 , tym samym zmiana długości emitowanej fali z zielonej na żółtą staje się możliwa. Zjawisko to zostało potwierdzone wynikami pomiarów przy użyciu impulsowego lasera azotowego, pozwalającego rejestrować widmo luminescencyjne w wybranych odstępach czasu - od maksimum impulsu wzbudzającego [31].

Efektywność transferu $A - NN_1$ zależy od całkowitej koncentracji N, a co się z tym wiąże - par NN_1 . Przykładowo, stała czasowa transferu $A - NN_1$ dla koncentracji $N = 3E18 \text{ cm}^{-3}$ wynosi ok. 1 ns.

Powyższe rozważania obowiązują dla niskich temperatur.

Powyżej ok. 150 K widmo fotoluminescencyjne ulega przeobrażeniu. Zanikają linie par NN_i / $i > 3$ /. pozostałe poszerzają się termicznie, a maksima linii przesuwają się w kierunku zmianą przerwy energetycznej GaP w funkcji temperatury [52].

$$E_g/T = 2.380 \cdot \frac{6.55 \times 10^{-4} T^2}{1 + 0.450 T} \quad /\text{eV}/ \quad /10/$$

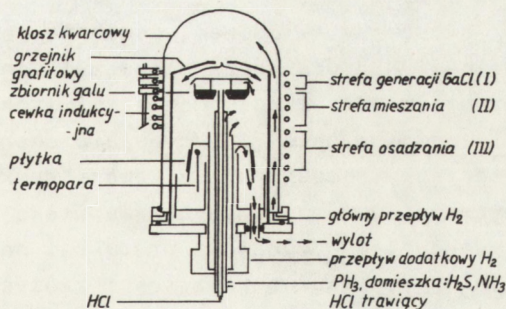
Ze względu na to, że rekombinacja związana z parami NN_1 dominuje w niskich temperaturach, w $T = 300\text{ K}$ obserwuje się jedynie szerokie pasmo pochodzące od rekombinacji ekscytonu związanego z izolowanym atomem i jej powtórzenia fononowego. Przy wysokiej koncentracji azotu /ok. $1E19\text{ cm}^{-3}$ / zaznacza się jednak wpływ rekombinacji związanej z NN_1 / $i \leq 3$ /, na co wskazują odpowiednie linie w widmie luminescencyjnym dla temperatury pokojowej [2,53]. Istnieje zatem pewna graniczna wartość koncentracji azotu w GaP, przy której w widmie zarysowuje się "wypukłość" po stronie długofalowej, stopniowo rozrastająca się w miarę zwiększania koncentracji N, przyjmująca kształt oddzielnego pik. Jeśli poziom domieszki N jest odpowiednio wysoki, to pik ten będzie na tyle wyraźny, że w efekcie dotychczasowy pik linii A zamieni się w niewielką "wypukłość".

Położenie maksimum przesunie się więc zdecydowanie w kierunku niższych energii. W związku z tym poziom koncentracji azotu, oddziałując na wielkość przesunięcia, decyduje o długości emitowanej fali.

3. REALIZACJA PRACY

3.1. Aparatura do otrzymywania warstw GaP metodą VPE

Procesy homoepitaksji fosforu galu były prowadzone na urządzeniu firmy Applied Materials - typ AMG-500c, przystosowanym do osadzania cienkich warstw z fazy gazowej w warunkach produkcyjnych /maksymalny załadunek - 28 płytek podłożowych o średnicy do 50 mm/ - rysunek 10. Reaktor - pracujący w układzie pionowym, otwartym /ciśn. 1 atm/ - składa się z klosza kwarcowego oraz umieszczonego wewnątrz cylindra grafitowego nagrzewanego indukcyjnie. Transport ciepła w reaktorze - realizowany przez promieniowanie, przewodnictwo i konwekcję wymuszoną - jest bardzo złożony. Płytki podłożowe umieszcza się równoległe do przepływu gazów, na podstawkach kwarcowych zawieszonych na obracającym się kwarcowym stoliku. Pomiar temperatury umożliwia termopara zamocowana wewnątrz reaktora /rys. 10/, sprzężona z regulatorem temperatury.



Rys. 10. Schemat reaktora do epitaksji gazowej

Profil termiczny jest realizowany przez odpowiednie ustawienie zwojów cewki indukcyjnej. Wlot gazów do komory reakcyjnej następuje przez otwory w kwarcowej rurze doprowadzającej, na wierzchołku której jest osadzony zbiornik z galem. Do zbiornika jest doprowadzany wewnętrzną rurą współśrodkową chlorowódz, który reaguje z galem, tworząc lotny GaCl. Wszystkie stosowane gazy są pobierane z butli stalowych i doprowadzane do reaktora za pomocą systemu nierdzewnych rur kwaso-odpornych. Wodór i argon są czerpane z sieci o gwarantowanej czystości półprzewodnikowej. Wodór jest dodatkowo odtleniany w oczyszczalniku palladowym /zawartość O_2 poniżej 0,5 ppm/. Wylot gazów reakcyjnych do atmosfery następuje przez oczyszczalnik wodno-azotowy.

Wyposażenie urządzenia AMG-500c w komputer umożliwia automatyczne prowadzenie procesu dzięki zaprogramowanemu sterowaniu zaworami pneumatycznymi oraz mocy generatora w.cz. Powtarzalność parametrów procesu, tj. ciśnienie cząstkowych gazów reakcyjnych, między poszczególnymi procesami zapewniają wysokiej klasy automatyczne regulatory przepływu gazu AFC firmy Applied Materials.

3.2. Przygotowanie procesu epitacji GaP/GaP

3.2.1. M a t e r i a ły w e j ś c i o w e

Wzrost cienkich warstw z fosforu galu następował w systemie Ga-HCl-PH₃-H₂-NH₃-H₂S. Jedynym składnikiem występującym w stanie ciekłym jest gal. Pozostałe reagenty są dostarczane do komory reakcyjnej w postaci gazów:

- chlorowódz /HCl/ o czystości N45 /99,995%/ lub N50 /99,999%/, reagujący z galem w celu wytworzenia lotnego chlorku galowego. HCl służy również do wytrawiania osadów powstających w komorze reakcyjnej. Trawienie przeprowadza się każdorazowo po procesie epitacji;
- fosforowódz /PH₃/ zmieszany z H₂ w proporcji 1:10 o czystości N55 stanowi źródło fosforu;
- siarkowódz /H₂S/ stosowany z wodorem, podobnie jak PH₃, w proporcji 40 ppm H₂S o czystości N55 dostarcza domieszki donorowej siarki;
- amoniak /NH₃/, czystość N45, źródło domieszki izoelektronowej azotu;
- wodór odgrywa rolę nośnika gazów i decyduje o charakterystyce dynamicznej strumienia przepływającego przez komorę reakcyjną.

Czystość wymienionych gazów zastosowanych w epitacji GaP odpowiada typowym światowym wymaganiom dotyczącym produkcji materiałów optoelektronicznych. Analizę chemiczną zawartości zanieczyszczeń przeprowadzają producenci gazów, dostarczając do każdej butli odpowiedni protokół z przeprowadzonego testu.

3.2.2. P o d ł o ż a d l a w a r s t w

Źródłem płytek podłożowych stosowanych do epitaksji GaP są monokryształy fosforu galu wycinane w orientacji krystalograficznej /100/ z odchyleniem $4-7^\circ$ w kierunku /110/.

Odchylenie to ujawnia tzw. stopnie wzrostu ułatwiającego osadzanie warstwy. Monokryształy domieszkowane donorami /w naszym przypadku siarką ze względu na zastosowanie jej w procesie epitaksji/ o koncentracji ok. $5E17 \text{ cm}^{-3}$ są otrzymywane metodą Czochralskiego w urządzeniach wysokociśnieniowych. Każda partia jest poddawana kontrolnym pomiarom właściwości elektrycznych /koncentracja nośników, oporność/, Płytki podłożowe są następnie szlifowane oraz mechaniczno-chemicznie polerowane. Przed załadowaniem do reaktora płytki trawi się na mokro w celu oczyszczenia i uaktywnienia powierzchni. Skład mieszanki trawiącej został dobrany doświadczalnie na podstawie morfologii powierzchni uzyskiwanej warstwy epitaksjalnej: $1\text{HNO}_3:2\text{HCl}:2\text{H}_2\text{O}$, temperatura 25°C , czas 10 min. Następnie trawi się je "in situ" w reaktorze gazowym chlorowodorem /tzw. trawienie suche/ w temperaturze procesu, po czym następuje osadzanie warstwy.

Badanie właściwości płytek podłożowych ograniczono do obserwacji ich wpływu na przebieg wzrostu warstwy epitaksjalnej oraz na jej parametry - przede wszystkim strukturalne. Nie zajmowano się materiałem podłożowym oddzielnie, gdyż jest to bardzo szerokie zagadnienie, wykraczające poza zakres niniejszej pracy.

3.3. Badanie termodynamicznych uwarunkowań procesu epitaksji

Proces epitaksji GaP polega na wyhodowaniu warstwy materiału na płytce podłożowej za pomocą kolejnych reakcji chemicznych. W rozdziale 2 niniejszej pracy przedstawiono ich zapis oraz podano wartości stałych równowagi na podstawie danych literaturowych. Analiza kolejnych przemian, jakie następują w komorze reakcyjnej, umożliwi wstępne ustalenie profilu termicznego w reaktorze, co jest niezbędne do zainicjowania wzrostu epitaksjalnego.

Pierwszy etap procesu jest związany z transportem galu do obszaru, w którym są umieszczone płytki podłożowe. Czynnikiem transportującym jest chlorek galu wytwarzany w wyniku reakcji chlorowodoru z galem znajdującym się w kwarcowym zbiorniku w I strefie temperaturowej /reakcja 7/. Wydajność reakcji bliska 100% wartości jest, jak to wynika z rozdziału 2.2.1., możliwa do osiągnięcia przez odpowiednie dobranie konstrukcji zbiornika /powierzchnia czynna ciekłego galu, grubość warstwy HCl nad powierzchnią Ga/, wartości przepływu chlorowodoru oraz temperatury strefy I. Wzrost tej temperatury powoduje zwiększenie wartości stałej równowagi reakcji $K_p/7/$ - tabela 1, co sugeruje jej endotermiczny charakter. W pracy dodatkowo określono energię

swobodną Gibbsa ΔG° oraz entalpię reakcji ΔH° - dla przedziału temperatur 800÷1200 K i ciśnienia 1 atm /tab. 3/, na podstawie zależności [54]:

$$\Delta G^{\circ} = G_i \text{ /prod./} - G_i \text{ /substr./} \quad /11/$$

$$\Delta H^{\circ} = H_i \text{ /prod./} - H_i \text{ /substr./} \quad /12/$$

w której:

Δ - wskazuje na G lub H reakcji,

i - oznacza pojedynczy reagent.

Tab. 3. Wartości energii swobodnej oraz entalpii wyliczone dla reakcji /7/.

T K	ΔG°		ΔH°	
	kcal/mol	kJ/mol	kcal/mol	kJ/mol
800	-9,778	-40,911	0,632	2,644
900	-11,073	-46,329	0,527	2,205
1100	-13,627	-57,015	0,303	1,268
1200	-14,889	-62,295	0,180	0,753

Dane termodynamiczne użyte do niniejszych wyliczeń są zebrane w tabeli /5/ na końcu podrozdziału.

ΔG° dla reakcji /7/ jest ujemna w całym rozpatrywanym zakresie temperatur, a jej ujemność zwiększa się ze wzrostem T.

Korzystne jest więc stosowanie dość wysokiej temperatury w I strefie, gdyż poprawia to wydajność tworzenia GaCl. Zastosowanie zbiornika z galem o stosunkowo dużej powierzchni czynnej galu - 80 cm², zapewnia wystarczającą wydajność źródła, nawet przy zastosowaniu dość dużego przepływu chlorowodoru /180 cm³/min./.

Istotną rolę odgrywa dobór odpowiedniej temperatury, gdyż przy zbyt niskiej T pewne ilości nie przereagowanego HCl docierają do obszaru wzrostu warstwy i mogą powodować selektywne trawienie płytki /z różną intensywnością w zależności od odległości od zbiornika z galem/.

Z drugiej strony sądzi się, że nadmierne podgrzanie tej strefy zwiększa emisję krzemu i tlenu z kwarcowych części reaktora. Pierwiastki te wbudowują się do osadzanego materiału jako zanieczyszczenia.

Zgodność większości autorów na temat tego, że podstawowym produktem reakcji Ga z HCl w omawianych temperaturach jest monochlorek GaCl(g) /ciśnienia GaCl₂ i GaCl₃ są niższe o dwa rzędy wielkości/, uzasadnia przyjęcie uproszczonego założenia uznającego go za podstawowy związek galu uczestniczący w reakcji wzrostu. Wartość ciśnienia cząstkowego chlorku galu /P_{GaCl}/ w głównym strumieniu można powiązać z ciśnieniem początkowym chlorowodoru /P_{HCl}/ za pomocą stałej reakcji /7/:

$$K = \frac{P_{\text{GaCl}} + P_{\text{H}_2}^{1/2}}{P_{\text{HCl}}} \quad /13/$$

w której P_{HCl} - ciśnienie cząstkowe HCl uczestniczącego w reakcji /7/. Ze względu na to, że ciśnienie wodoru wynosi prawie 1 atm, można przyjąć $P_{\text{H}_2}^{1/2} \rightarrow 1$.

$$P_{\text{GaCl}} = K_7 \cdot P_{\text{HCl}} \quad /14/$$

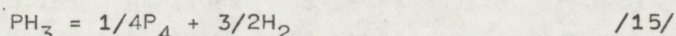
ponieważ

$$P_{\text{HCl}}^0 = P_{\text{GaCl}} + P_{\text{HCl}} \quad /15/$$

więc

$$P_{\text{GaCl}} = \frac{K_7}{1 + K_7} P_{\text{HCl}}^0 \quad /16/$$

II strefa reakcji to środkowy obszar komory reakcyjnej, między zbiornikiem galu a płytkami podłożowymi, w której następuje wprowadzenie i dekompozycja termiczna gazu PH_3 . Weźmy pod uwagę reakcje /3/ i /6/ - rozdział 2. Ze względu na to, że cząsteczki P_2 tworzą P_4 , możemy założyć istnienie trzeciej reakcji rozkładu:



W tabeli 4 przedstawiono wyliczoną entalpię swobodną ΔG^0 dla reakcji /3/, /6/ i /15/.

Tab. 4. Wyliczone wartości ΔG^0 dla reakcji /3/, /6/ i /15/.

Numer reakcji	ΔG^0				
	T=800 K	T=900 K	T=1000 K	T=1100 K	T=1200 K
	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol
/3/	-25,143	-21,570	-18,019	-14,486	-10,971
/6/	-3,447	-6,062	-8,684	-11,304	-13,921
/15/	-9,733	-11,455	-13,189	-14,925	-16,663
	kJ/mol	kJ/mol	kJ/mol	kJ/mol	kJ/mol
/3/	-105,198	-90,249	-75,391	-60,609	-45,903
/6/	-14,422	-25,363	-36,336	-47,296	-58,243
/15/	-40,723	-47,928	-55,183	-62,446	-69,718

Biorąc także pod uwagę literaturowe wartości stałych równowagi /tab. 1./, można sformułować kilka wniosków dotyczących zachowania się fosforowodoru:

- rozkład PH_3 na molekuly P_2 i P_4 jest możliwy w całym przedziale temperaturowym 800-1200 K;

- skłonność do występowania reakcji /6/ i /15/ jest podobna, zwłaszcza dla wyższych temperatur;
- rozkład PH_3 jest procesem wymagającym dostarczenia ciepła /charakter endotermiczny $\Delta H^\circ > 0$ /

dla reakcji /6/ /wg zależności 18 i 19/:

$$T = 800 \text{ K, wyliczona } \Delta H^\circ = 17,442 \text{ kcal/mol} = 72,979 \text{ kJ/mol}$$

dla reakcji /15/:

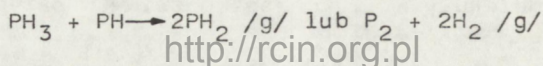
$$T = 800 \text{ K wyliczona } \Delta H^\circ = 3,991 \text{ kcal/mol} = 16,698 \text{ kJ/mol};$$

- reakcja /3/ opisująca powstawanie cząsteczek P_4 z molekuł P_2 , dla której entalpia w $T = 800 \text{ K}$, wynosi $\Delta H^\circ = -53,806 \text{ kcal/mol} = -225,124 \text{ kJ/mol}$ / $\Delta H^\circ < 0$ /, zachodzi w omawianym przedziale temperatur z dużą łatwością i jest przykładem procesu egzotermicznego,
 - w temperaturze bliskiej 1200 K PH_3 rozkłada się na cząsteczki P_2 i P_4 z podobnym prawdopodobieństwem, a obniżenie temperatury poniżej 1200 K nie sprzyja procesowi, stwarzając dysproporcję między ciśnieniem cząstkowym P_2 i P_4 na korzyść ostatniego. Z drugiej strony, w wyniku reakcji /3/, której wydajność rośnie ze spadkiem T , w przedziale od 1200 do 800 K , cząsteczki P_2 i tak utworzą P_4 . A zatem, obniżenie temperatury jest korzystne dla uzyskania końcowego efektu generacji cząsteczek fosforowych, co równocześnie upraszcza reakcję osadzania przez eliminację molekuł P_2 .
- W ostatnich latach przy opracowaniu technologii epitaksji związków na bazie fosforu indu - ponownie zainteresowano się zachowaniem PH_3 w komorze reakcyjnej. Na podstawie wyliczonych wartości ΔG° stwierdzono, że w temperaturach 800 - 1200 K PH_3 może ulegać rozkładowi na molekuły P_2 i P_4 . Jest to zgodne z eksperymentami wykonanymi w [8], gdzie podaje się, że w temperaturze 873 K dekompozycji ulega 25% wprowadzanego PH_3 , a w $T = 1173 \text{ K}$ - 85%.

Udziały procentowe powinny zależeć od czasu przebywania molekuł PH_3 w gorącej strefie reaktora, co zostało potwierdzone w [55].

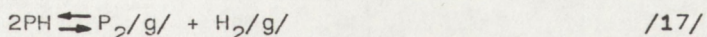
W pracy tej zaobserwowano także interesujące zjawisko katalizowania procesu dekompozycji fosforowodoru, który w czystej, kwarcowej rurze całkowicie rozkładał się w temperaturze T_k powyżej 1173 K /przy określonej szybkości przepływu/, natomiast w obecności sproszkowanego GaP wartość T_k obniżyła się do 873 K . Podobnie w [56, 57, 58] stwierdzono, że rozkład PH_3 jest kontrolowany kinetycznie i katalizowany powierzchniowo. Autorzy pracy [59] zaproponowali model dekompozycji termicznej czystego PH_3 rozróżniając:

- rozkład niskotemperaturowy /do 873 K /, kiedy na kwarcowych ścianach reaktora adsorbują molekuły PH_3 i PH , które następnie reagują ze sobą:



/16/

- rozkład wysokotemperaturowy /973+1173 K/, w którym adsorpcji na ścianach ulegają tylko molekuly PH:



W przypadku PH₃ rozpuszczonego w H₂ minimalna temperatura inicjacji dekompozycji została określona jako 1073 K, co nie jest zgodne z rezultatami prezentowanymi w [8, 55].

W ramach niniejszej pracy przeprowadzono udane eksperymenty niskotemperaturowej epitaksji /953 K - w strefie osadzania/, które sugerują możliwość rozkładu PH₃ w niskich temperaturach.

Można oczywiście przyjąć koncepcję zakładającą reakcję nie rozłożonego PH₃ z monochlorkiem - prezentowaną w [59] dla InCl.

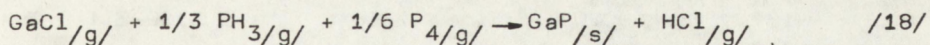
W takim przypadku, aby wytłumaczyć dlaczego płytka GaP nie ulega powierzchniowej dekompozycji w czasie wygrzewania w atmosferze PH₃, należałoby skorzystać z modelu przedstawionego w [59], zakładającego formowanie się kompleksu PInCl /analogicznie PGaCl/ zaadsorbowanego na powierzchni.

Biorąc pod uwagę fakt, że w niniejszej pracy procesy epitaksji GaP prowadzono w temperaturach 1133+1073 K, można przyjąć, nie popełniając dużego błędu, że termiczny rozkład PH₃ następował dla przeważającej części wprowadzanego gazu, co zależy również od szybkości przepływu PH₃ i geometrii reaktora.

Analiza procesu rozkładu PH₃ prezentowana powyżej wykazała, że podstawowym substratem fosforowym dla reakcji wzrostu GaP są molekuly P₄. Energia swobodna Gibbsa tworzenia P₄ z cząsteczek P₂ /reakcja /3/ [6,7] została wyliczona dla odwrotnego kierunku przebiegu reakcji. Zaproponowany na tej podstawie zapis dekompozycji termicznej PH₃ /15/ znajduje potwierdzenie w publikacji [59], prezentującej wyniki rozważań nad epitaksją InP. Jednakże, cząsteczki P₄ są tam traktowane jako źródło molekuł P₂, z którego wyprowadzono model inhibitowania wzrostu przez ich adsorpcję na powierzchni płytki InP. Na znaczenie reakcji tworzenia P₂ z P₄ zwrócono uwagę w [59], przy opracowywaniu modelu wzrostu InP.

W rezultacie, zapis reakcji /18/ jest zgodny z analogiczną formułą prezentowaną w [60] dla InP.

W III strefie termicznej komory reakcyjnej, w której umieszczone są płytki podłożowe, reakcję wzrostu dla potrzeb technologicznych można zapisać następująco:



Energia swobodna ΔG^0 przyjmuje wartości ujemne w całym rozpatrywanym przedziale temperatur 800+1200 K /tab. 5/.

Tab. 5. Energia swobodna ΔG° i entalpia ΔH° dla reakcji /18/.

T K	ΔG°		ΔH°	
	kcal/mol	kJ/mol	kcal/mol	kJ/mol
800	-12,748	-53,287	-33,415	-139,675
900	-10,174	-42,527	-33,248	-138,977
1000	-7,620	-31,852	-33,083	-138,287
1100	-5,082	-21,243	-32,912	-137,572
1200	-2,558	-10,692	-32,730	-136,811

ΔG° dla dowolnej temperatury można wyznaczyć na podstawie ciepła molowego, entalpii i entropii reakcji /zależności 17-20/:

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_T^{\circ} - T \Delta S_T^{\circ} \quad /17/$$

$$\Delta H_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta C_p \, dT \quad /18/$$

w której C_p - ciepło molowe przy stałym ciśnieniu, które można określić ze wzoru Kelley'a:

$$\Delta C_p = \Delta A + \Delta B 10^{-3} T + \Delta C 10^5 T^{-2} \quad /19/$$

Wartości współczynników A, B, C podano w tabeli 6.

$$\Delta H_{298}^{\circ} = H_{298}^{\circ} \text{ prod} - H_{298}^{\circ} \text{ sub} \quad /20/$$

Matematyczna postać II zasady termodynamiki umożliwi wyliczenie entropii reakcji ΔS_T° :

$$\Delta S_T^{\circ} = \Delta S_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta C_p \, dT/T \quad /21/$$

Dla reakcji /18/:

$$\Delta C_p = -1,44 + 2,271E-3 T + 8,468E5 T^{-2} \quad /cal/mol/ \quad /22/$$

$$\Delta H_T^{\circ} = -31343 - 1,44 T + 1,135E-3 T^2 - 8,468E5/T \quad /cal/mol/ \quad /23/$$

$$\Delta S_T^{\circ} = -15843 - 1,44 \ln T + 2,271E-3 T - 4,234E5 T^{-2} \quad /cal/mol/ \quad /24/$$

$$\Delta G_T^{\circ} = -31,343 + 14,403E-3 T - 1,133E-6 T^2 + 1,44E-3 T \ln T + 4,234E2/T \quad /kcal/mol/ \quad /25/$$

$$\Delta G_T^{\circ} = -131,014 + 60,205E-3 T - 4,736E-6 T^2 + 6,019E-3 T \ln T + 17,698E2/T \quad /kJ/mol/ \quad /26/$$

gdzie T - temperatura procesu osadzania wyrażona w K.

Należy zaznaczyć, że zastosowanie powyższej reakcji do rozważań nad termodynamiką procesu wzrostu warstwy GaP jest związane nadal z dokonywaniem dużych przybliżeń obejmujących uproszczenia występujących zjawisk chemicznych, sprowadzonych do jednej reakcji tworzenia fosforu galu. Ponadto, przy wyliczeniach zakładamy stan równowagowy, podczas gdy w technologii epitaksji GaP opracowanej w ramach niniejszej pracy, ze względu na umożliwienie wbudowywania atomów azotu do materiału warstwy, zastosowano wysokie ciśnienie $P_{HCl} = 0,339 \text{ atm} = 3E5 \text{ Pa}$ / $P_{HCl}/P_{PH_3} = 5,65/$.

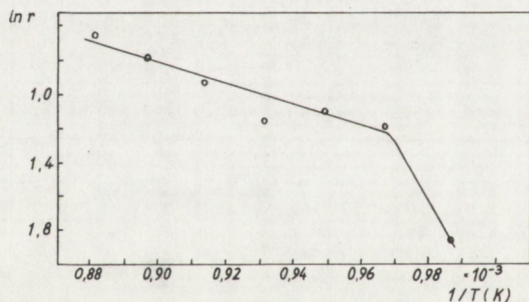
W procesach GaP nie domieszkowanego poprawne warstwy otrzymywano przy ciśnieniu 4-krotnie mniejszym. W związku z tym, wartość $3E5 \text{ Pa}$ świadczy o tym, że wzrost następuje przy znacznym przesyleniu $GaCl / P_{gGaCl} \gg P_{eqGaCl}/$. Spowoduje to zmianę wartości wielkości termodynamicznych /rozd. 2.2.1./ . Jednakże, dla potrzeb technologicznych nawet dane szacunkowe dostarczają wielu informacji ułatwiających przeprowadzenie realnego procesu.

Tab. 6. Dane techniczne stosowanych związków chemicznych 79-84.

Materiał	T (K)	$C_p = A + B \cdot 10^{-3} T + C \cdot 10^5 T^{-2} + D \cdot 10^{-6} T^2$				H (kcal/mol)	S (cal/mol)	G (kcal/mol)	Literatura
		A	B	C	D				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ga	800	6,35	0,547	0,742	-	4,564	20,548	-11,874	79 80
	900					5,199	21,296	-13,967	
	1000					5,834	21,965	-16,131	
	1100					6,469	22,570	-18,358	
	1200					7,104	23,123	-20,643	
	298					-	9,758	-2,909	
GaCl	800	9,082	-	-0,481	-	-15,083	66,091	-67,956	79 81
	900					-14,182	67,153	-74,620	
	1000					-13,279	68,104	-81,383	
	1100					-12,375	68,966	-88,237	
	1200					-11,471	69,753	-95,174	
	298					-19,54	57,36	-36,642	
GaP	800	10,0	1,63	-	-	-23,732	23,188	-42,283	79 81
	900					-22,594	24,529	-44,670	
	1000					-21,439	25,746	-47,185	
	1100					-20,268	26,862	-49,816	
	1200					-19,080	27,895	-52,554	
	298					-29,200	12,500	-32,927	
P ₂	800	8,675	0,191	-0,994	-	38,537	60,277	-9,684	79 82
	900					39,407	61,301	-15,764	
	1000					40,282	62,223	-21,941	
	1100					41,160	63,060	-28,206	
	1200					42,042	63,827	-34,551	
	298					34,340	52,100	18,806	
P ₄	800	19,562	0,162	-3,213	-	23,268	84,723	-44,511	79 82
	900					25,193	86,991	-53,098	
	1000					27,129	89,030	-61,901	
	1100					29,073	90,883	-70,898	
	1200					31,024	92,580	-80,073	
	298					14,082	66,890	-5,861	

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
PH ₃	800						7,094	61,169	-41,841	
	900						8,536	62,866	-48,044	
	1000	16,315		1,295	-21,577	-	10,050	64,461	-54,411	79
	1100						11,622	65,959	-60,933	82
	1200						13,239	67,365	-67,600	
	298						1,330	50,240	-13,649	
HCl	800						-18,523	51,579	-59,786	
	900						-17,792	52,440	-64,988	
	1000	6,34		1,10	0,26	-	-17,051	53,221	-70,272	79
	1100						-16,299	53,937	-75,630	83
	1200						-15,537	54,601	-81,057	84
	298						-22,063	44,643	-35,373	
H ₂	800						3,512	38,095	-26,964	
	900						4,232	38,943	-30,816	
	1000	6,52		0,78	0,12	-	4,960	39,709	-34,750	79
	1100						5,695	40,410	-38,756	83
	1200						6,437	41,056	-42,830	
	298						0,000	31,210	-9,305	

Ustalenie warunków termicznych w komorze reakcyjnej na podstawie prezentowanych założeń termodynamicznych ukierunkowało dalsze prace eksperymentalne /zwłaszcza I i II strefa osadzania/, w wyniku których opracowano zależności szybkości wzrostu warstwy w funkcji temperatury. Z rysunku 11 /tab. 7/ wynika, że mimo zastosowania stosunkowo wysokiej



Rys. 11. Szybkość wzrostu warstwy epitaksjalnej GaP w funkcji temperatury

Tab. 7. Wyniki pomiarów grubości warstwy epitaksjalnej GaP osadzonej w różnych temperaturach.

T		d	r
°C	K	μm	μm
740	1013	3,0	0,15
760	1033	6,0	0,30
780	1053	6,6	0,33
800	1073	6,0-6,2	0,3-0,31
820	1093	7,8	0,39
840	1113	9,0	0,45
860	1133	10,5	0,52

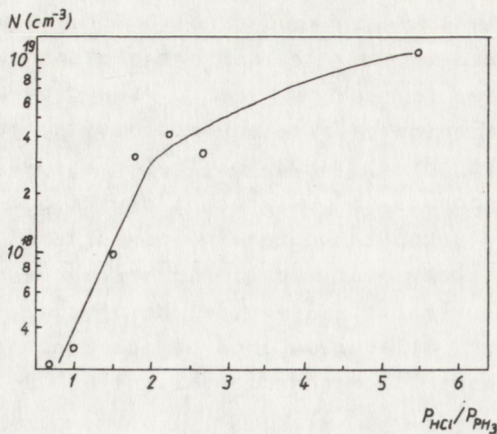
temperatury w strefie osadzania /1133 K/ szybkość wzrostu /r/ nie wykazuje tendencji spadkowych. Oznacza to, że /r/ jest ograniczona czynnikami aktywowanymi cieplnie, pomimo że reakcja wzrostu /18/ dąży do zwiększania wydajności wraz z obniżaniem temperatury podłoża, co jest związane z jej egzotermicznym charakterem. Decydującą rolę odgrywać więc będą zjawiska kinetyczne zachodzące na powierzchni płytki podłożowej. Oznacza to, że procesy kinetyczne zachodzące na powierzchni płytki są etapem stanowiącym największy opór w procesie wzrostu warstwy epitaksjalnej GaP w opisanym układzie. Elementami hamującymi proces osadzania będą więc adsorpcja molekuł GaCl na powierzchni płytki podłożowej, dyfuzja powierzchniowa lub włączanie molekuł GaP do sieci krystalicznej warstwy epitaksjalnej.

3.4. Domieszkowanie siarką i azotem

Z uzyskanych rezultatów prac doświadczalnych wynika, że najwyższa jakość morfologii powierzchni osadzonej warstwy jest uzyskiwana przy stosunku ciśnień $k = P_{\text{GaCl}}/P_{\text{PH}_3}$ mniejszym od jedności. W tak prowadzonych procesach domieszkowanie fosorku galu jest utrudnione - osiągnąć maksymalne wartości koncentracji sięgają ok. $1E17 \text{ at/cm}^3$. W przypadku domieszki donorowej /siarki/ jest to poziom wystarczający. Koncentracja $1E16/\text{cm}^3$ umożliwia bowiem wykonanie przyrządu, którego oporność jest dostatecznie mała, aby zagwarantować prawidłową charakterystykę prądowo-napięciową. Wartość $1E17/\text{cm}^3$ stanowi duży "zapas" dla przewodności materiału.

Dla azotu natomiast pożądana ilość atomów zawiera się w przedziale $1E18 - 1E19/\text{cm}^3$, ze względu na konieczność generacji odpowiedniej liczby ekscytonów związanych. Atomy N, będące domieszką izoelektro-nową, obsadzają - jak wiadomo - węzły podsieci fosforowej. W związku z tym, w czasie badań eksperymentalnych postawiono tezę dotyczącą możliwości podwyższenia koncentracji wbudowywanej domieszki przez zachwianie stechiometrią materiału GaP. Przewidywano, że zmiana stosunku ciśnień cząstkowych GaCl i PH_3 z $k < 1$ na $k > 1$ spowoduje niedobór atomów P w sieci krystalicznej fosorku galu.

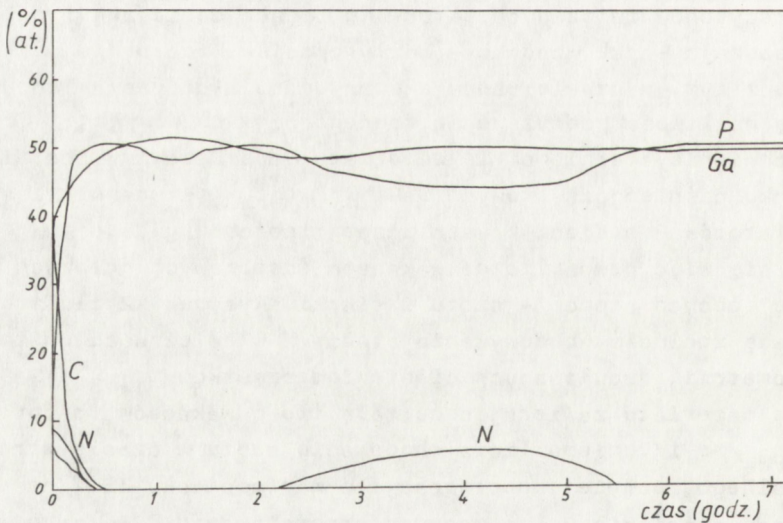
Wytworzy się więc pewna liczba wakansów fosforowych gotowych "na przyjęcie" obcych atomów - azotu i siarki. Rysunek 12 ilustruje, jak zmienia się zdolność wbudowywania atomów N w zależności od zmian w stechiometrii, regulowanych ciśnieniem cząstkowym PH_3 i GaCl. Osadzanie materiału zawierającego małą ilość wakansów fosforowych $P_{\text{GaCl}}/P_{\text{PH}_3} < 1$ uniemożliwia wbudowanie azotu w czasie wzrostu epitaksjalnego, powyżej koncentracji o wartości ok. $3E17/\text{cm}^3$. W momencie, gdy ciśnienie P_{GaCl} zaczyna przeważać nad P_{PH_3} , azot chętnie wybiera położenie wolnych węzłów i przy stosunku $k = 2$ osiąga poziom $4-5E18/\text{cm}^3$. Zależność $N = f(k)$ dla $k > 2$ jest słabsza, pozostając



Rys. 12. Wpływ stosunku $k = P_{HCl}/P_{PH_3}$ na koncentrację azotu w warstwie GaP: $N_0/T = 1073 K = 800^\circ C/$

jednak funkcją rosnącą. Korzystne warunki termiczne /stosunkowo niska temperatura - 1073 K/ sprawiają, że atomy azotu łatwo adsorbują na powierzchni wzrastającej warstwy. Układ dążący do obniżania swojej energii wewnętrznej zapełnia puste węzły atomami N. Przy stosunku $k > 2$ proces tworzenia nowych wakansów zachodzi wolniej, jednak aż do wartości $k = 5,45$, kiedy w komorze reakcyjnej wzrasta ilość chlorowodoru, który nie uległ reakcji z galem i powoduje wytrawianie płytki.

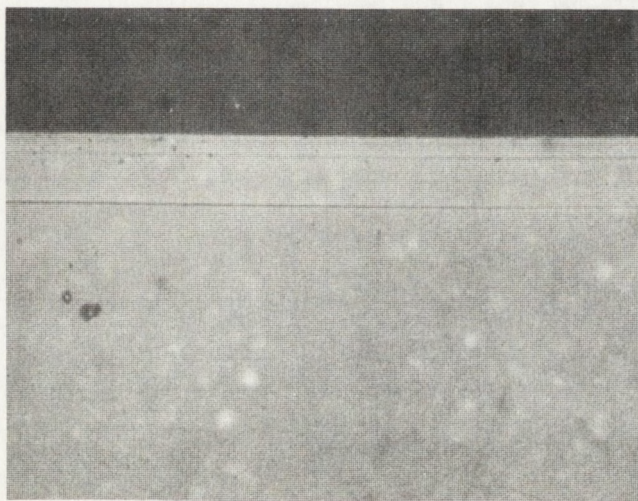
Potwierdzeniem powyższych spostrzeżeń są wyniki pomiarów przy użyciu spektroskopii i elektronów Augera /rys. 13/. Czułość metody pozwalała zarejestrować tylko wysoki poziom koncentracji N /rzędu $1E19/cm^3$ / uzyskany w momencie, kiedy parametr $k = P_{GaCl}/P_{PH_3}$ zmieniono w czasie wzrostu z wartości równej 1 na 5,45. Pomiar koncentracji



Rys. 13. Widmo elektronów Augera zarejestrowane dla warstwy epitaksjalnej GaP o różnym stosunku P/Ga

azotu w epiwarstwie GaP, otrzymanej przy ustalonych pozostałych warunkach, dostarcza więc informacji o niestechiometrii materiału, a tym samym o ilości wakansów fosforowych.

W wyniku zastosowanych zmian dotyczących temperatury wzrostu $T = 1073 \text{ K}$ oraz wzajemnych relacji ciśnień cząstkowych reagentów, nastąpiło pogorszenie morfologii powierzchni warstwy. Konstrukcja przyrządu elektroluminescencyjnego, jakim jest dioda, wymaga, aby materiał był domieszkowany azotem jedynie w pobliżu złącza p-n, w obszarze elektrooptycznie aktywnym, gdyż poza nim azot absorbuje generowane promieniowanie. Konieczne jest zatem takie prowadzenie procesu wzrostu, w którym amoniak włączany będzie do strumienia gazów reakcyjnych w końcowej fazie osadzania, przez okres wzrostu warstwy o grubości ok. $10 \mu\text{m}$ /rys. 14/. W związku z tym, kolejne procesy epitaksji prowadzono w taki sposób, aby osadzanie materiału nie domieszkowanego azotem odbywało się w temperaturze 1133 K , a następ-



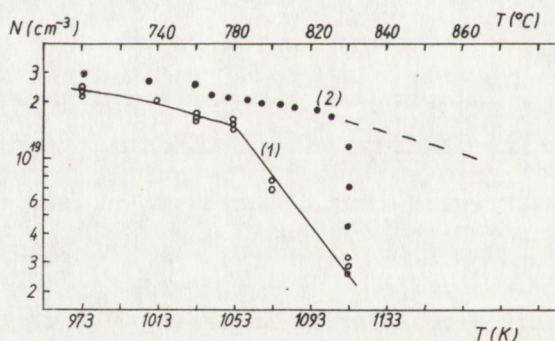
Rys. 14. Przełom warstwy epitaksjalnej GaP : S, N
/pow. x 300/

nie - po zatrzymaniu procesu przez odcięcie HCl - obniżano temperaturę i kontynuowano proces w obecności NH_3 . W wyniku takiego postępowania otrzymano zadowalające rezultaty - przy doskonałej jakości powierzchni warstwy uzyskano ogromną elastyczność w regulowaniu poziomu koncentracji wbudowywanego azotu przez sterowanie warunkami termicznymi procesu /tab.8. rys. 15/. Ciśnienie cząstkowe NH_3 zostało ustalone na poziomie $P = 2,03 \text{ E}3 \text{ Pa} = 0,02 \text{ atm}$, która to wartość umożliwia dokonywanie zmian koncentracji N w zakresie $2 \text{ E}18 - 2,5 \text{ E}19 \text{ cm}^{-3}$ przez oddziaływanie temperaturą procesu w przedziale $1050 - 1110 \text{ K}$.

<http://rcin.org.pl>

Tab. 8. Koncentracja azotu w warstwach GaP uzyskanych w procesach przeprowadzonych w różnych temperaturach.

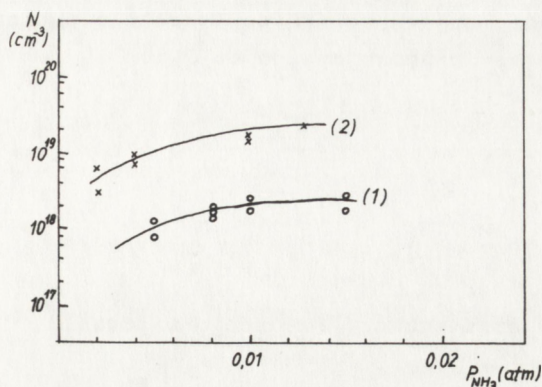
Numer procesu	Płytką	Temperatura	Koncentracja azotu
		K	cm^{-3}
2292	1	973	2,3 E19
2095	1		2,3
	2		2,1
	3		2,1
2212	1	973	3,3
2091	1	1013	1,95
2102	1	1033	1,7
	2		1,6
	3		1,5
2105	1	1053	1,6
	2		1,5
2090	1		1,3
2213	1		1,4
2100	1	1073	9,0 R18
	2		6,8
	3		7,3
2214	1	1073	8,3
2215	1	1093	6,4
2099	1	1113	3,5
	2		2,3
	3		2,6
2216	1	1113	1,3



Rys. 15. Wpływ temperatury procesu osadzania warstwy GaP:N na koncentrację azotu /krzywa 1/.
Efekt dyfuzji atomów azotu /krzywa 2/

Większe bądź mniejsze wartości koncentracji azotu /poza podanym zakresem/ można otrzymać przez odpowiednie zwiększenie lub zmniejszenie ciśnienie cząstkowego NH_3 . Na rysunku 16 pokazano, jak zmiana ciśnienia NH_3 wpływa na koncentrację azotu w warstwie. W związku z tym, że

warstwa epitaksjalna w 2/3 swej grubości powstaje w warunkach, gdy $k > 1$, a puste węzły podsięci P są wypełniane tylko w małej części przez atomy siarki, wytwarza się metastabilny stan dążący do obniżenia swej energii wewnętrznej w trakcie wzrostu - przez generację znacznych defektów strukturalnych.



Rys. 16. Zależność koncentracji azotu w warstwie epitaksjalnej GaP od ciśnienia cząstkowego NH_3 . /1/ - temperatura 1113 K, /2/ - temperatura 1053 K

Zastosowanie wyższej temperatury w strefie osadzania umożliwiło otrzymanie warstwy o zadowalającej morfologii powierzchni. Ilość błędów wzrostu stała się niewielka. Prawidłowość wzrostu zależy także od jakości początkowych warstw atomowych, osadzanych na płytce podłożowej, której sieć krystaliczna obszaru powierzchniowego jest zniekształcona operacjami cięcia, szlifowania i polerowania mechanicznego. W nanoszonym materiale ilość defektów strukturalnych pochodzących z obszaru granicy podłoże - warstwa stopniowo zmniejsza się, co upodabnia go do prawidłowej struktury GaP.

Wysoka temperatura ułatwia także przebieg procesów powierzchniowych związanych z tworzeniem stopni atomowych, adsorpcją molekuł w uprzywilejowanych miejscach itp., przeciwdziałając w ten sposób niekorzystnym, z punktu widzenia prawidłowości wzrostu, technologicznym zmianom ciśnień cząstkowych reagentów.

Obecność amoniaku NH_3 w komorze reakcyjnej, dzięki czemu są dostarczane atomy azotu, oddziałuje także na przebieg procesu wzrostu. Ciśnienie cząstkowe P_{NH_3} ustalone na $2,03E3$ Pa jest porównywalne z ciśnieniem P_{HCl} $/3,4E3$ Pa/. Niezdolność NH_3 do termicznego rozkładu [2] determinuje mechanizm wbudowywania atomów N do warstwy - kontrolowany przez adsorpcję molekuł NH_3 na powierzchni płytki, która przebiega łatwiej w niższych temperaturach. Utrudnia to procesy powierzchniowe związane ze wzrostem GaP. Wpływ amoniaku zaznacza się również w dyfuzji gazów z głównego strumienia do powierzchni podłoża przez warstwę stagnacyjną:

J_i - strumień przepływu gazów do płytki

$$J_i = k_g^+ P_i^0 - k_g^- P_i \quad /27/$$

[38]

gdzie k_g - współczynnik przepływu masy do $/k^+ /$ i od $/k^- /$ powierzchni podłoża;

P_i^0 - wejściowe ciśnienie gazów;

P_i - ciśnienie cząstkowe nad powierzchnią podłoża;

szybkość wzrostu jest proporcjonalna do J_i :

$$r \sim J_i$$

$$\text{więc } r = k_g / P_i^0 - P_i / \quad /28/$$

$$k = \frac{M_i}{\rho RT} \frac{D_i}{\delta} \quad /29/$$

M_i - ciężar cząsteczkowy rosnącego materiału,

ρ - gęstość,

D_i - stała dyfuzji związku gazowego,

δ - grubość granicznej warstwy gazowej $/\delta \sim \nu^{1/2} /$,

ν - lepkość kinematyczna

$(\nu = \mu / \rho) \mu$ - lepkość dynamiczna

ρ - gęstość gazu.

W takim razie stosunek szybkości wzrostu w obecności amoniaku r_N do szybkości bez domieszkowania azotem można sformułować następująco:

$$\frac{r_N}{r_0} = \frac{D_N}{D_0} \left(\frac{\mu_0 \rho_N}{\mu_N \rho_0} \right)^{1/2} \quad /30/$$

ρ_N i ρ_0 - gęstość mieszanki $/NH_3 + H_2 /$ i gazu H_2 , odpowiednio;

μ_N i μ_0 - lepkość dynamiczna mieszanki $/NH_3 + H_2 /$ i gazu H_2 , odpowiednio;

D_N i D_0 - współczynnik dyfuzji w obecności $NH_3 / D_N /$ i bez amoniaku

$/ D_0 /$, przy założeniu, że obecność siarkowodoru $/H_2S /$, występującego

w znikomych ilościach 100 ppm w H_2 , jest zaniedbywalna oraz że NH_3

utrudnia dyfuzję jednego - najcięższego z reagentów gazowych, tj. $GaCl$.

Wobec tego:

$$\rho_0 = \rho_{H_2} = \frac{PM}{RT} \quad /31/$$

$$\rho_N = \frac{P}{RT} \sum_{i=1}^n x_i M_i = \frac{P}{RT} (x_{NH_3} M_{NH_3} + x_{H_2} M_{H_2}) \quad /32/$$

$$\frac{\rho_N}{\rho_0} = 8,45 x_{NH_3} + x_{H_2} \quad /33/$$

x - frakcja molowa

<http://rcin.org.pl>

dla naszego przypadku $\rho_N / \rho_0 = 1,15$

μ_{H_2} można wyznaczyć z równania Maitland'a i Smith'a:

$$\ln \mu / s = A \ln T + B/T + C/T^2 + D \quad /34/$$

dla H_2 : $A = 0,68720,$ [61]

$B = -0,61732,$

$C = -111,49,$

$D = -3,9001,$

$s = 88,0.$

$$\mu_{H_2} = 218,99 \text{ P} / \text{puaz} / = 21,899 \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

Do wyznaczenia μ_N posłuży wzór Wilke'a:

$$\mu_N = \sum_{i=1}^n \frac{\mu_i}{1 + \frac{1}{x_i} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n x_j \Phi_{ij}} \Phi_{ij} = \frac{[1 + (\mu_i / \mu_j)^{1/2} (M_j / M_i)^{1/4}]^2}{(4 / \sqrt{2}) [1 + (M_i / M_j)]^{1/2}} \quad /35/$$

dla układu dwuskładnikowego:

$$\mu_{1-2} = \frac{\mu_1}{1 + \frac{1}{x_1} (x_2 \Phi_{12})} + \frac{\mu_2}{1 + \frac{1}{x_2} (x_1 \Phi_{12})} \quad /36/$$

$$\mu_1 = \mu_{H_2}$$

$$\mu_2 = \mu_{NH_3}$$

$$\mu_{NH_3} \cong 385 \text{ P} = 3,85 \text{ Pa} \cdot \text{s} \quad [62]$$

$$\mu_N = 276,24 \text{ P} = 27,624 \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

$$i \frac{\mu_0}{\mu_N} = 0,79$$

Współczynniki dyfuzji D_0 i D_N zostaną oszacowane na podstawie zależności Gillilanda dla układu dwuskładnikowego - D_0 i wzoru Wile'a dla układu wieloskładnikowego - D_N .

Współczynnik dyfuzji GaCl w H_2 :

$$D_0 = 0,0043 \frac{T}{P \left(V_1^{1/3} + V_2^{1/3} \right)} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^{1/2} \quad /37/$$

M_1, M_2 - ciężary cząsteczkowe gazów H_2 i GaCl ;

V_1, V_2 - objętości molekularne;

$$V_{\text{GaCl}} = 25,9022 \quad [38]$$

$$D_0 = 3,845 \text{ cm}^2/\text{s} = 3,845 \text{ E-4 m}^2/\text{s}$$

Współczynnik dyfuzji GaCl w mieszanice $\text{H}_2 + \text{NH}_3$:

$$D_N = \frac{1 - x_1}{x_2/D_{1-2} + x_3/D_{1-3}} \quad /38/$$

$D_{1-2} = D_0$, natomiast D_{1-3} - współczynnik dyfuzji GaCl w NH_3 wyznaczamy znowu ze wzoru Gillilanda.

Otrzymujemy:

$$D_{1-3} = 1,064 \text{ E-4 m}^2/\text{s},$$

podstawiając wartości D_{1-2} i D_{1-3} wyznaczamy D_N :

$$D_N = 3,65 \text{ E-4 m}^2/\text{s}.$$

Teraz można już obliczyć stosunek

$$D_N/D_0 = 0,9497$$

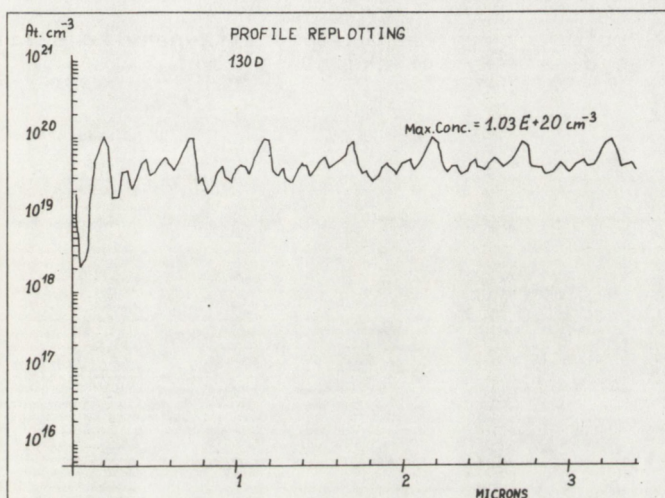
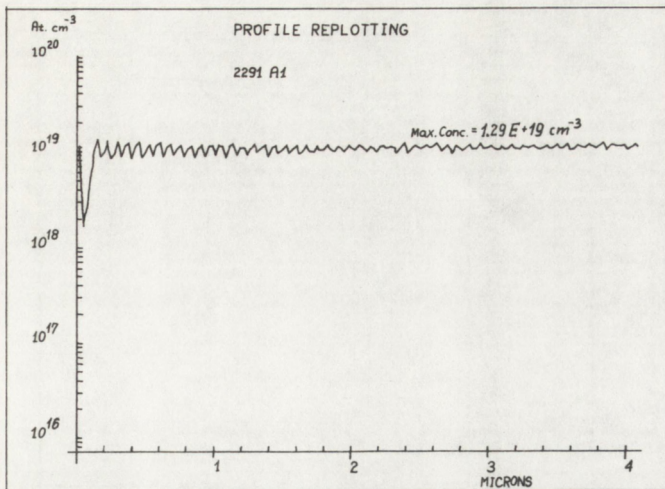
W ten sposób otrzymamy:

$$r_N/r_0 = 0,88 \quad /39/$$

Fakt mniejszej szybkości wzrostu warstwy azotowanej był potwierdzony doświadczalnie, jednak określenie ilościowe sprawia dużo kłopotu ze względu na trudności w precyzyjnej ocenie grubości warstwy nie domieszkowanej i domieszkowanej azotem /położenie linii rozdziału/ oraz występujące rozbieżności wartości r w przypadku poszczególnych płytek w ramach jednego procesu i między procesami, określone przez producenta urządzenia do epitaksji /Applied Materials/ na ok. 10-15%. Ogólnie można stwierdzić, że stosunek r_N/r_0 wynikający z obserwacji eksperymentalnych zawiera się w przedziale 0,6-0,85.

Z przeprowadzonych doświadczeń dotyczących zdolności wbudowywania atomów N do sieci krystalicznej GaP /rys. 12, 13, 15/ wynika, że na koncentrację azotu można oddziaływać parametrem k oraz dodatkowo temperaturą procesu. Ze względu na duże komplikacje w przebiegu wzrostu wywołane zmianą ciśnień cząstkowych reagentów, wygodniej jest, przy ustalonej koncentracji wakansów fosforowych, regulować temperaturę końcowego etapu osadzania warstwy domieszkowanej azotem.

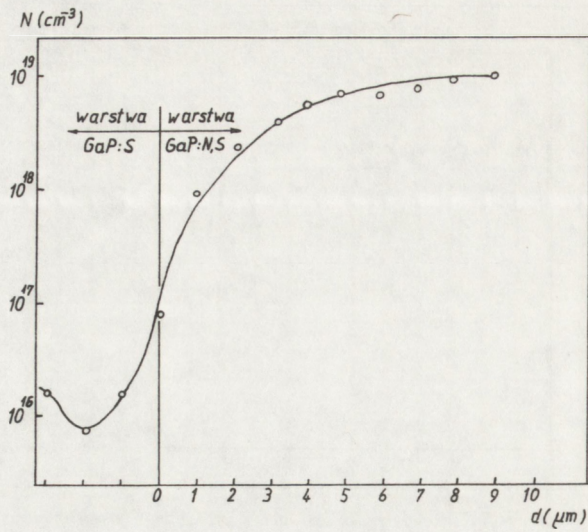
Należy zaznaczyć, że zastosowany w niniejszej pracy sposób domieszkowania azotem warstw GaP umożliwia osiągnięcie poziomu koncentracji nawet powyżej użytecznej wartości w przyrządach optoelektronicznych. Przy ciśnieniu cząstkowym NH_3 - 2,03 E3 Pa i temperaturze 950 K uzyskano $1\text{E}20 \text{ at N/cm}^3$. Wartość tę zmierzono metodą SIMS /Secondary Ion Mass Spectroscopy/- rysunek 17 na powierzchni i w głębi warstwy.



Rys. 17. Pomiar N metodą SIMS

Tak duża koncentracja nie spowodowała jednak całkowitej degeneracji właściwości luminescencyjnych warstwy, mimo ich oczywistego pogorszenia związanego z dużą liczbą defektów strukturalnych. Poziom $1E20/cm^3$ stawia epitaksję z fazy gazowej na czele metod domieszkiwania GaP azotem - przed bardzo skomplikowanymi i kosztownymi technikami wysokociśnieniowymi /maks. $4E18/cm^3$ / oraz epitaksję z fazy ciekłej /maks. $6-8E18/cm^3$ /.

Zagadnienie rozkładu azotu w głąb warstwy epitaksjalnej wiąże się ze zjawiskiem dyfuzji atomów N w GaP. Pomiarowe metody fotoluminescencyjne oraz rentgenowskie /rys. 18 i 19/ wykazały, że ucieczka azotu z obszaru domieszkiwanego jest znaczna i sięga materiału podłożowego.

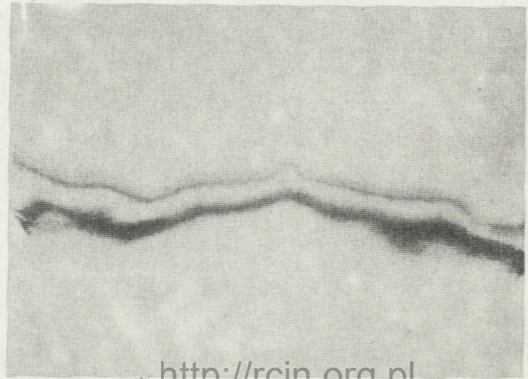


Rys. 18. Profil koncentracji azotu otrzymany ze szlifu skośnego warstwy epitaksjalnej GaP:N,S

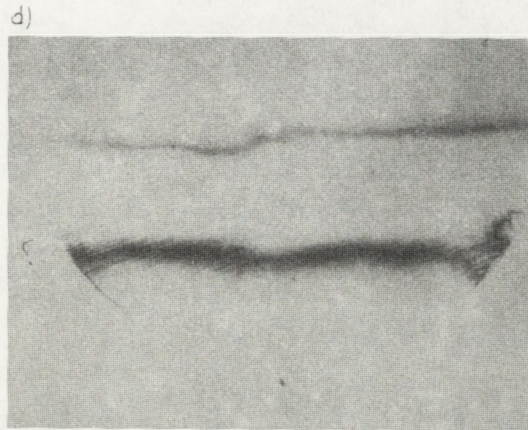
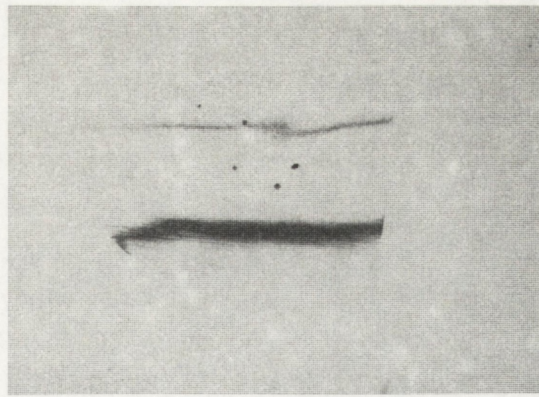
a)



b)



<http://rcin.org.pl>



Rys. 19. Topogramy warstw epitaksjalnych GaP uzyskane za pomocą spektrometru dwukrystalicznego 511Si , -511GaP
 a/ warstwa GaP: S, b/ GaP:S,N NN = $3,25\text{E}18\text{ cm}^{-3}$,
 c, d,/ GaP:S,N NN = $1,35\text{E}18$ i $1,55\text{E}18\text{ cm}^{-3}$, odpowiedno; widoczne dyslokacje niedopasowania. Prążki widoczne na b/, c/, d/ odpowiadają maksimum od warstwy domieszkowanej azotem, siarką, a w przypadku b/ również od podłoża /pow. $\times 10/$

W celu określenia zależności opisującej funkcję rozkładu N/x , $t/$, konieczne stało się oszacowanie współczynnika dyfuzji azotu w fosforu galu.

Założono, że rozkład azotu w warstwie można opisać przy użyciu funkcji błędu - erf dla źródła o nieograniczonej wydajności. Dla wzrostu epitaksjalnego uproszczona zależność ma postać:

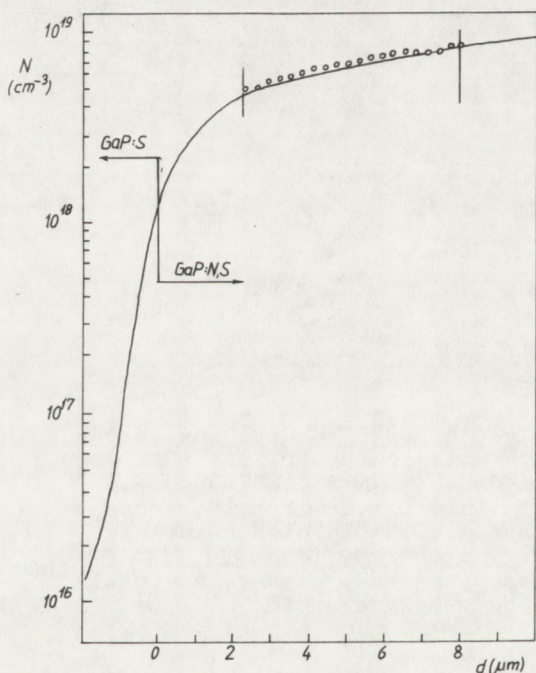
<http://rcin.org.pl>

gdzie: $C/x, t/$ - funkcja rozkładu azotu,

- C_f - koncentracja powierzchniowa N,
- x - odległość od powierzchni podłoża,
- D - współczynnik dyfuzji,
- t - czas procesu.

Na podstawie danych doświadczalnych /rys. 18/ podstawionych do powyższej zależności wyznaczono współczynnik dyfuzji równy $D = 2,4 \text{ cm}^2/\text{s}$ w temperaturze 1133 K.

Umożliwiło to wykreślenie krzywej rozkładu $N/x, t/$, skalkulowanej dla przedziału koncentracji azotu $/4,9-8,3/E18 \text{ cm}^{-3}$ w warstwie epitaksjalnej /rys. 20/.



Rys. 20. Rozkład azotu w głębi warstwy epitaksjalnej $N/x, t/$,
o - punkty wyliczone na podstawie zależności /41/

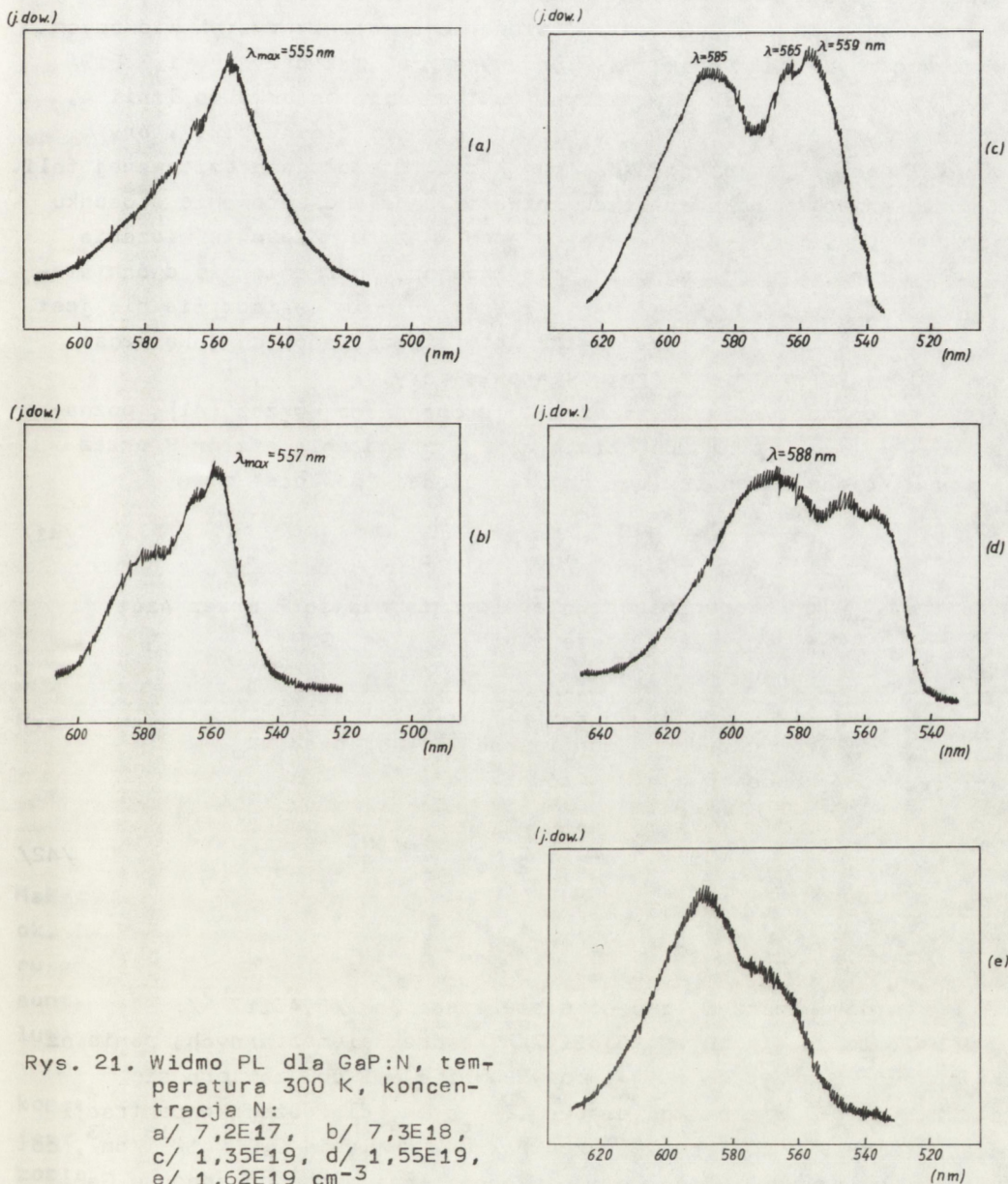
Domieszkowanie siarką przebiegało w znacznie prostszy sposób ze względu na mniejszą wartość koncentracji wymaganą dla zapewnienia w materiale odpowiedniego przewodnictwa elektronowego. Wytworzenie dużej liczby wakansów fosforowych dodatkowo ułatwiło zadanie, przeciwnie niż w [35] gdzie dowodono gwałtownego obniżania koncentracji S ze wzrostem stosunku $P_{\text{GaCl}}/P_{\text{PH}_3}$. Prawdopodobnie, istotna jest również bezwzględna wartość ciśnień obu reagentów.

Mimo wydatnej adsorpcji azotu i kompleksów zawierających atomy Ga na powierzchni płytki GaP, nie zaobserwowano zdecydowanego utrudnienia we wbudowywaniu atomów siarki do materiału warstwy.

Siarka ulega adsorpcji na kwarcowych i grafitowych częściach reaktora, które służą w czasie wzrostu jako nie kontrolowane źródła domieszki. Powoduje to dość duże rozrzuty wartości koncentracji S w różnych procesach, co wpływa na zmniejszenie precyzji dokonywanych spostrzeżeń.

3.5. Parametry optyczne warstwy epitaksjalnej GaP

3.5.1. Funkcje domieszki izoelektronowej



Rys. 21. Widmo PL dla GaP:N, temperatura 300 K, koncentracja N:
 a/ $7,2E17$, b/ $7,3E18$,
 c/ $1,35E19$, d/ $1,55E19$,
 e/ $1,62E19 \text{ cm}^{-3}$

Podstawową cechą warstwy, decydującą o jej dalszym wykorzystaniu, jest długość emitowanej fali oraz nastęzenie fotoluminescencji.

Sporządzenie wielu charakterystyk widmowych /rys. 21/ ujawniło wartość graniczną koncentracji $N / 1,2 E19 \text{ cm}^{-3}$, przy której - w temperaturze pokojowej /300 K/ - wyraźnie zaznacza się wpływ rekombinacji ekscytonów związanych z parami $NN_1 / i \leq 3/$.

Przy poziomie $1,5E19 / \text{cm}^3$ transfer energii $A-NN_1$ jest tak efektywny, że emisja ze stanów $/NN_1/$ o niższej energii decyduje o charakterystyce widma. W rezultacie otrzymujemy bardzo gwałtowną zmianę długości emitowanej fali - z zielonej /ok. 560 nm/ na żółtą /590 nm/ i dalej na pomarańczową /ok. 600 nm/. Z ilustracji charakterystyk widmowych zamieszczonych na rysunku 21 widać wyraźnie, jak przy $N = 1,3 E19 / \text{cm}^3$ /rys. 21c/ linia NN_1 zaczyna dominować w stosunku do linii A, a już przy $N = 1,5 E19 / \text{cm}^3$ /rys. 21d/ stanowi główny pik, który w zależności od położenia maksimum kształtuje długość emitowanej fali.

Uzupełnieniem do powyższych rozważań będzie oszacowanie stosunku ilościowego par NN_1 i izolowanych atomów azotu. Z punktu widzenia wzrostu warstwy oraz procesu domieszkowania lokowanie się dwóch atomów obcych w węzłach sieci macierzystej w swoim sąsiedztwie nie jest specjalnie uprzywilejowane. Należałoby się zastanowić, jaką część całkowitej koncentracji azotu stanowią pary.

W tym celu skorzystamy z zależności proponowanej przez [41], pozwalającej wyliczyć prawdopodobieństwo P_{NN} obsadzenia węzłów P przez atomy N mające swego sąsiada na otaczającej "powłoce" m:

$$P_{NNm} = \frac{N}{N_0} \times n_m \frac{N}{N_0} \quad /41/$$

gdzie N/N_0 - prawdopodobieństwo obsadzenia miejsc P przez azot:

N_0 - ilość węzłów fosforowych w 1 cm^3 GaP;

N - koncentracja azotu,

n - ilość miejsc na powłoce m, czyli ilość równorzędnych konfiguracji danej pary NN_m .

Ostatecznie, koncentracja NN_m równa jest:

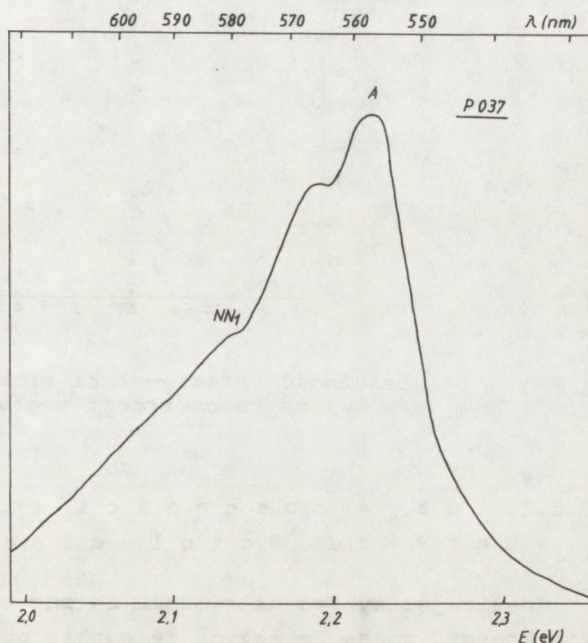
$$NN_m = n_m \frac{N^2}{N_0^2} \cdot \frac{1}{2} N_0 = \frac{n_m}{2} \frac{N^2}{N_0} \quad /42/$$

$$\text{dla } NN_1, n_m = 12$$

N_0 łatwo wyznaczyć, znając stałą sieci GaP /5,45117 Å/: w 1 cm^3 mieści się $10^{24} / 5,45117^3$ komórek elementarnych, ponieważ na 1 komórkę przypadają 4 atomy P, więc w 1 cm^3 zawiera się ok. $2,5 \times 10^{22}$ węzłów fosforowych. A zatem, dla dużej koncentracji azotu rzędu $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ liczba par NN_1 wyniesie $9,6 \times 10^{16} / \text{cm}^3$, co stanowi zaledwie 0,5% całkowitej koncentracji azotu obecnego w GaP.

Prawie wszystkie atomy N są więc centrami izolowanymi /przy założeniu, że azot nie występuje na przykład w międzywęźlu/. Dla porównania: mniejszej koncentracji N - $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ odpowiada $2,4 \times 10^{14} / \text{cm}^3$ par NN_1 , czyli 0,00024%.

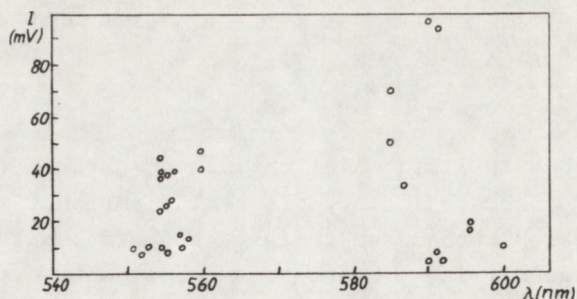
Przy projektowaniu właściwości optycznych warstwy epitaksjalnej przeznaczonej do produkcji diody elektroluminescencyjnej, należy dokonać wyboru takiej koncentracji azotu, która zapewni z jednej strony odpowiednią długość fali, a z drugiej - największą wydajność emisji światła. Z przeprowadzonych doświadczeń /rys. 22/ wynika, że w obszarze dominacji izolowanych atomów N /linia A/, który odpowiada emisji światła zielonego, intensywność fotoluminescencji rośnie ze wzrostem koncentracji azotu, czyli ze wzrostem liczby centrów generujących ekscytany związane. Największe różnice obserwuje się w zakresie koncentracji N : $1 \text{ E}17 - 2 \text{ E}18 / \text{cm}^3$, co odpowiada $\lambda = 550-560 \text{ nm}$.



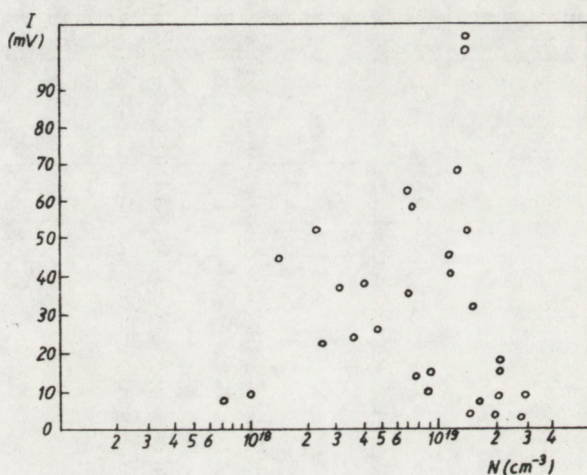
Rys. 22. Widmo fotoluminescencyjne
GaP:N
/NN = $1 \text{ E}19 \text{ cm}^{-3}$,
T = 300 K/

Maksimum dla całego przedziału widmowego przypada dla poziomu N ok. $1 \text{ E}19 / \text{cm}^3$ / $\lambda > 580 \text{ nm}$ /, kiedy zaczyna przeważać mechanizm transferu energii A- NN_1 . Ilustracją graficzną omawianego zjawiska jest rysunek 23, przedstawiający zależność $I = f / \lambda /$ intensywności fotoluminescencji w funkcji długości emitowanej fali.

Duże rozrzuty wartości I /rys. 24/ odpowiadającej poszczególnym koncentracjom azotu nasuwają przypuszczenie, że wydajność świecenia jest związana także z inną właściwością warstwy epitaksjalnej, co zostanie omówione w dalszej części pracy.



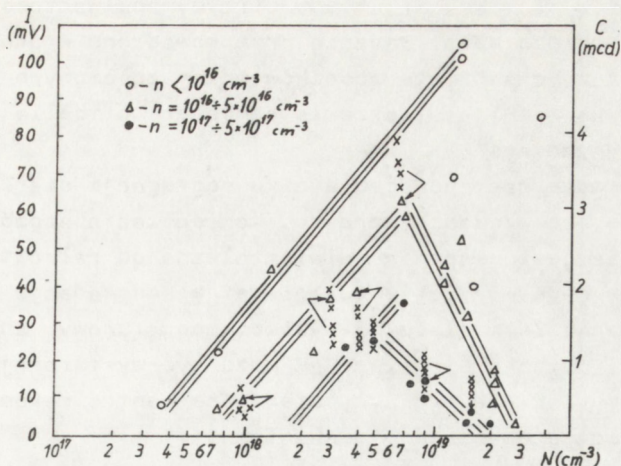
Rys. 23. Zależność intensywności fotoluminescencji /I/ od długości emitowanej fali / λ /



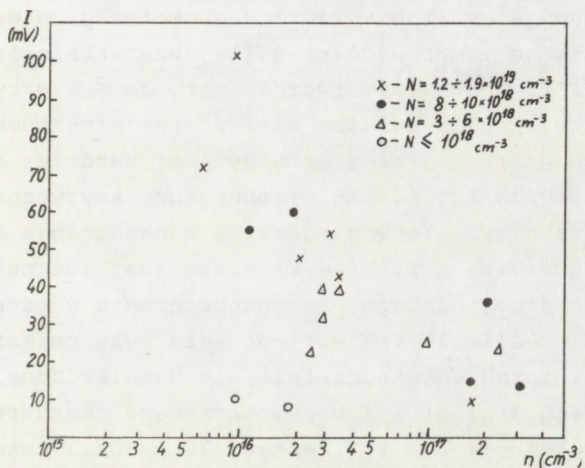
Rys. 24. Zależność intensywności efektu fotoluminescencyjnego I /w mV/ od koncentracji azotu w warstwach GaP:N,S

3.5.2. Wpływ obecności siarki na wydajność efektu fotoluminescencyjnego

Analizując wykres na rysunku 24 pod kątem domieszkowania donorami siarkowymi, można zauważyć, że punkty pomiarowe o podobnej koncentracji S tworzą linie o kształcie zbliżonym do trójkąta, którego podstawą jest oś odciętych /rys. 25/. Okazuje się, że im mniejsza ilość atomów siarki, tym większe jest maksymalne natężenie świecenia /I/ /wierzchołek odpowiedniego trójkąta/. Ponadto, rozszerza się zakres koncentracji N, dla których I przyjmuje wartości średnie. A zatem, wymienione wyżej I_{maks} odpowiada warstwom niedomieszkowanym siarką, dla których optymalną koncentracją azotu jest wartość /1-1,5/ $E19/cm^3$. Spostrzeżenia te nabierają znaczenia, zwłaszcza dla diod zielonych, gdy konieczna mniejsza koncentracja N jest związana z ogólnym zmniejszeniem wydajności świecenia.



Rys. 25. Związek intensywności efektu fotoluminescencyjnego GaP:N,S z koncentracją azotu i sarki n/N . Punkty x odpowiadają światłości $C = f/N$ diod wykonanych z płytek, których fotoluminescencję wskazuje strzałka



Rys. 26. Zależność intensywności efektu fotoluminescencyjnego I w GaP:N,S od koncentracji siarki n dla warstw o różnym poziomie koncentracji azotu

Rysunek 26 przedstawia inne ujęcie tego samego zagadnienia, gdy punkty pomiarowe zgrupowano według podobnej koncentracji N . Widać wyraźnie, że I jest odwrotnie proporcjonalne do zawartości siarki w warstwie. Obserwowany ujemny wpływ atomów S na wydajność fotoluminescencyjną GaP jest znacznie większy niż wynikałoby to wyłącznie z tworzenia poziomu T_3 [64], stanowiącego centra rekombinacji niepromienistej, wywołane obecnością rozszczepionej pary atomów azotu wokół węzła P. Jest to widoczne zwłaszcza w warstwach nie domieszko-

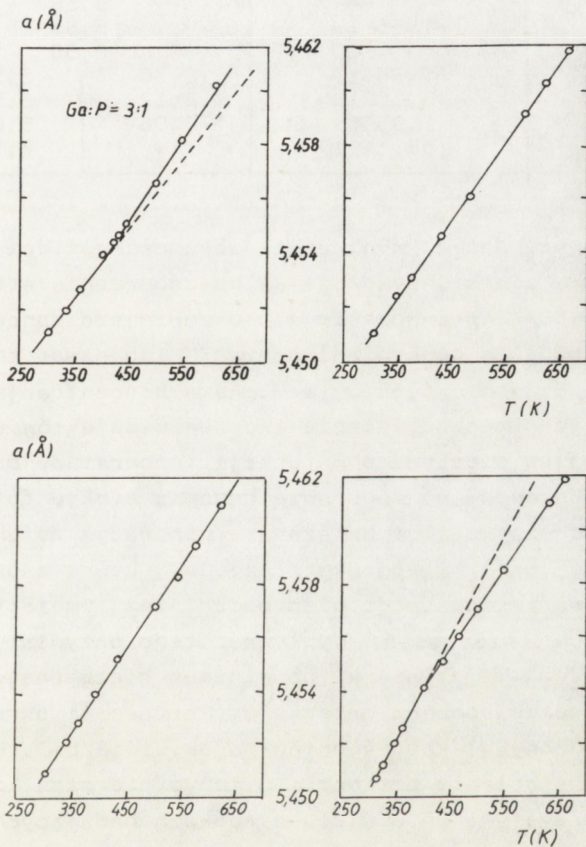
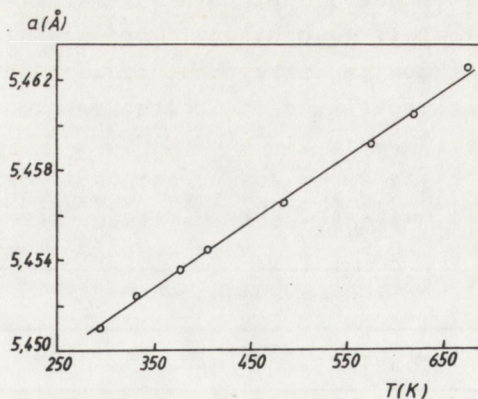
tracji poziomu $T_3 / T_3 \sim N^2$, S/, kiedy otrzymywana wartość intensywności emisji jest bardzo duża. Badania przeprowadzone w pracy [65, 66] wskazują na niższy czas życia nośników mniejszościowych wokół rdzeni dyslokacji - jako rezultat tworzenia atmosfer Cottrella przez kompleksy: atom S - wakans P.

Zjawisko to może następować w wyniku segregacji siarki do dyslokacji, mająca miejsce w czasie wzrostu. Koncentracja atomów S w atmosferze Cottrella jest eksponencjalnie zależna od całkowitej koncentracji siarki w warstwie, co uwydatnia efekt degradacji właściwości luminescencyjnych. Ze względu na wysokotemperaturowy charakter procesu osadzania, dyfuzja siarki w GaP może być wystarczająca do tego, aby atomy S i dyslokacje tworzyły efektywne centra rekombinacji niepromienistej według omawianego mechanizmu.

Dodatkowych informacji dotyczących znaczenia domieszki siarki obecnej w fosforu galu dostarczyły pomiary parametru sieciowego w funkcji temperatury, wykonane metodą Bonda. Wykres funkcji $a = f/T$ dla warstwy stechiometrycznej /koncentracja wakansów V_P bliska równowagowej/ jest linią prostą /rys. 27/. Odchylenie od stechiometrii /niedobór P/ powoduje załamanie linii w punkcie T_K , w wyniku czego otrzymuje się dwie wartości współczynnika rozszerzalności termicznej $\alpha 1$ i $\alpha 2$ /rys. 28/. Charakterystyczne jest, że $\alpha 2$ przyjmuje wartość identyczną ze współczynnikiem dla warstwy stechiometrycznej, co sugeruje, że budowa strukturalna warstwy jest bardziej doskonała w temperaturze powyżej T_K . Poniżej temperatury krytycznej T_K są formowane pewne defekty, których rodzaj i koncentracja decyduje o wartości współczynnika $\alpha 1$. Niewykluczona jest obecność wydzielań Ga w materiale warstwy, ulegających rozpuszczeniu w sieci w temperaturze powyżej T_K . Możliwość ich występowania była rozważana przez [67], chociaż jak dotąd doświadczalnie nie potwierdzona. W przypadku GaP domieszkowanego atomami S i N zaobserwowano charakterystyczne zmiany przebiegu funkcji $a = f/T$ /rys. 29 i 30/. Domieszkowanie siarką powoduje przesunięcie T_K w kierunku wyższych temperatur /poza mierzony zakres/, a współczynnik α jest taki sam, jak dla warstw niestechiometrycznych $\alpha 1 = 5,36 \text{ K}^{-1}$. Obecność azotu natomiast nie wywołuje żadnych zmian - parametr sieci rośnie liniowo ze stałym współczynnikiem rozszerzalności - $5,56 \text{ K}^{-1}$, bardzo zbliżonym do uzyskiwanego dla GaP stechiometrycznego /5,58/. Dzieje się tak zapewne na skutek zapełniania pustych miejsc fosforowych przez atomy azotu. Dowodzi to również, że wspomniany poziom T_3 nie odgrywa w tym przypadku ważnej roli /konc. $T_3 \sim N^2$, S/, jako że domieszkowanie atomami N nawet do wysokiej koncentracji nie powoduje zmian współczynnika rozszerzalności,

Warstwy epitaksjalne domieszkowane jednocześnie siarką i azotem miały współczynnik taki jak GaP stechiometryczny /rys. 31/.

Rys. 27. Zależność stałej sieci nie domieszkowanej warstwy epitaksjalnej GaP od temperatury /Ga:P = 1:1/



Rys. 28, 29, 30, 31. Zależność stałej sieci warstw GaP od temperatury /28-Ga:P = 1,29-GaP:S,30-GaP:N,31-GaP:N,S/

Oznacza to, że w tym zakresie temperatur brak jest defektów /poza tymi, jakie występują w GaP stechiometrycznym/. Duże różnice w wartościach α_1 świadczą jednak o istnieniu w GaP:N, S innych wad strukturalnych. A zatem, można przyjąć, że współczynnik rozszerzalności termicznej powyżej punktu załamania - α_2 , identyczny we wszystkich

przypadkach, jest parametrem charakteryzującym kryształ "prawidłowy". Natomiast α_1 poniżej T_K opisuje stopień zdefektowania warstwy, przyjmuje bowiem różne wartości w zależności od koncentracji wakansów P oraz intensywności domieszkowania /tab. 9/.

Tab. 9. Wyniki pomiarów współczynnika rozszerzalności termicznej warstw epitaksjalnych GaP metodą Bonda.

S	N	$10^6 \cdot \alpha_1$	$10^6 \cdot \alpha_2$	T_K
cm ⁻³	cm ⁻³	K ⁻¹	K ⁻¹	K
-	-	5,34	5,55	510
6,18E16	-		5,36	-
-	1,55E19		5,56	-
-	1E20		5,55	-
6,57E15	1,35E19	6,30	5,55	413
2,46E17	3,25E18	6,12	5,60	373
2,60E17	1,95E19	6,06	5,60	413
1,40E17	ok. 1E17	-	5,58	<373

Z przedstawionych danych wynika, że obecność w sieci GaP tylko jednej domieszki - siarki, wywołuje silne zaburzenia strukturalne / $\alpha = 5,36 < \alpha = 5,58$ /. Wprowadzenie azotu zmniejsza koncentrację defektów - pojawienie się punktu załamania T_K lub nawet zmienia ich charakter / $\alpha_1 = 6,2 > \alpha = 5,58$ /. Im większa koncentracja azotu, tym mniejsze jest jego przeciwdziałanie tworzeniu defektów przez siarkę.

Pomiary parametru sieciowego w funkcji temperatury potwierdzają więc obserwacje dokonane na podstawie badania efektu fotoluminescencyjnego. Obecność siarki jest związana z generacją defektów struktury krystalicznej warstwy epitaksjalnej GaP, które z pewnością występują jako centra rekombinacji niepromienistej, zmniejszając wartość użytkową przyrządu świecącego. Wpływa z tego oczywisty wniosek ograniczenia koncentracji siarki do minimum niezbędnego do zapewnienia odpowiedniej przewodności materiału. Wartość tę określono na podstawie przeprowadzonych eksperymentów na ok. $1E16/cm^3$. Bardziej korzystne byłoby zastąpienie domieszki S innym pierwiastkiem, na przykład krzemem wykorzystywanym w wielu ośrodkach badających technologię związków półprzewodnikowych. W ramach niniejszej pracy ze względu na brak odpowiedniego źródła - nie było to jednak możliwe.

Wykorzystanie telluru lub selenu jako domieszki donorowej nie wchodzi w rachubę ze względu na panującą opinię, popartą licznymi doświadczeniami [46, 47], że pierwiastki te powodują prawie dwukrotny spadek wydajności kwantowej diody w porównaniu z siarką.

Wiązane jest to z zachowaniem się Te i Se jako silnych centrów rekombinacji niepromienistej.

3.5.3. Źródła centrów rekombinacji niepromienistej

Osiągnięcie pożądaných parametrów luminescencji warstwy epitaksjalnej jest z jednej strony związane z efektywnym działaniem wywołującym generację kwantów emitowanego światła /wytwarzanie centrów rekombinacji promienistej/, z drugiej zaś - z celowym osłabieniem wpływu rekombinacji niepromienistej.

Wydażność rekombinacji promienistej można scharakteryzować za pomocą czasu życia nadmiarowych nośników mniejszościowych - τ_R /w materiale typu n są to dziury/. Ze względu na występującą rekombinację niepromienistą użyjemy pojęcia efektywnego czasu życia (τ_{ef}) :

$$\frac{1}{\tau_{ef}} = \sum_i 1/\tau_i$$

Zatem dla rekombinacji promienistej i niepromienistej τ_{ef} wynosi:

$$\frac{1}{\tau_{ef}} = \frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}}$$

a wydażność emisyjna:

$$\eta_R = 1 / (1 + \tau_R / \tau_{NR})$$

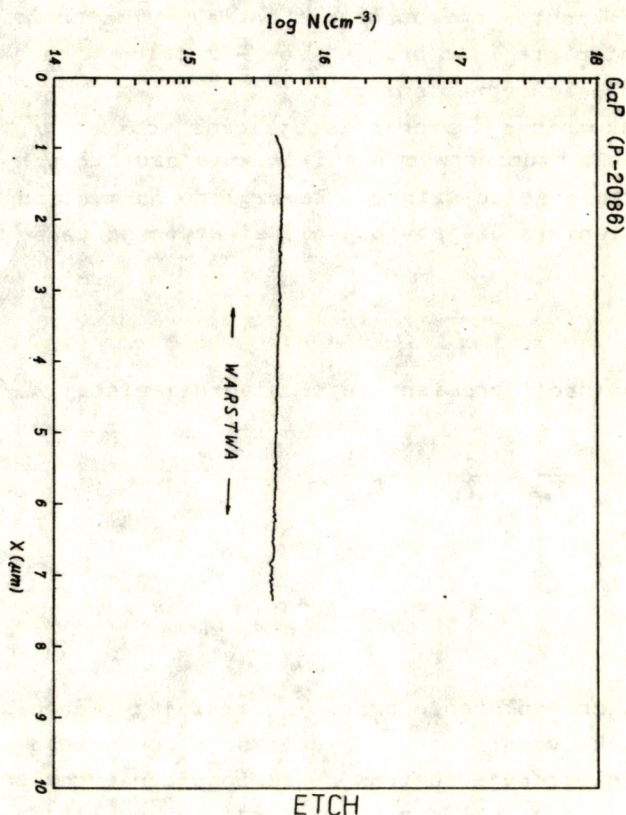
Łatwo zauważyć, że wydłużenie czasu τ_{NR} zmniejszy wartość mianownika, a tym samym zwiększy parametr τ_R . Realizacja powyższego wniosku jest możliwa dzięki eliminacji centrów rekombinacji niepromienistej, którymi mogą być na przykład zanieczyszczenia wprowadzane do warstwy w czasie wzrostu - z podłoża i otaczającego środowiska.

Czystość materiału.

Decydujące znaczenie odgrywa więc czystość materiału, czyli - inaczej mówiąc - koncentracja najrozmaitszych atomów lokujących się w sieci fosorku galu w położeniach węzłowych i międzywęzłowych, a stanowiących ośrodki gaszące. Wykonane przy użyciu urządzenia Polaron pomiary koncentracji nośników w warstwie epitaksjalnej nie domieszkowanej dostarczają częściowych informacji na temat ilości zanieczyszczeń elektrycznie aktywnych o charakterze donorowym.

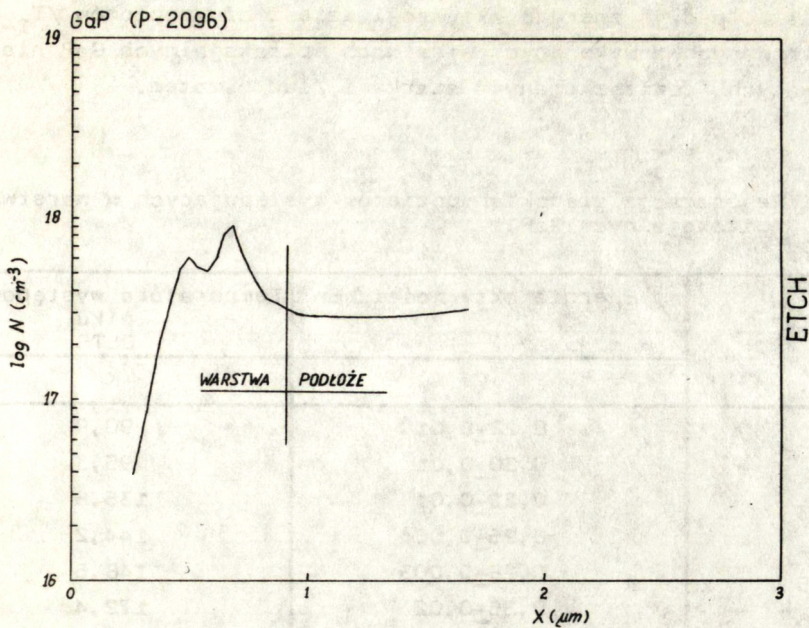
W próbkę z rysunku 32 stwierdzono samoistną koncentrację /4-5/E15 cm^{-3} , co w przypadku GaP jest wynikiem pozytywnym. We wszystkich pozostałych przypadkach koncentracja nośników typu n materiału nie domieszkowanego utrzymywała się na poziomie /1-5/E15 cm^{-3} , co każe przypuszczać, że stopień kompensacji jest wartością stabilną oraz że działanie mające na celu poprawę czystości, powodowałoby konieczność pod-

niesienia poziomu technicznego użytkowanego urządzenia, zmiany stosowanych gazów i innych materiałów wykorzystywanych w operacjach przygotowawczych.



Rys. 32. Profil koncentracji n w warstwie GaP nie domieszkowanej $d = 10 \mu\text{m}$

Rysunek 33 przedstawia charakterystyczny efekt lokalnego wzrostu koncentracji elektronów w bardzo wąskim obszarze przejściowym "podłoże-warstwa" /rzędu $0,05 \mu\text{m}$ /. Zjawisko to może być spowodowane wpływem powierzchni płytki podłożowej, która - poddawana wcześniej długotrwałej obróbce mechaniczno-chemicznej, mimo, że trawiona "in situ" gazowym HCl - zawiera zwiększoną liczbę zanieczyszczeń. Rysunek 13 /który prezentuje wyniki pomiarów warstwy epitaksjalnej nie domieszkowanej metodą spektrometrii elektronów Augera/ dowodzi, jak duży jest wpływ samych tylko czynników atmosferycznych na zanieczyszczenie obszaru przypowierzchniowego /1 godz. trawienia odpowiada 4 nm /. Pomiarzy wykonane tą metodą wskazały także na obecność w materiale warstwy śladowych ilości węgla, chromu, niklu i żelaza.



Rys. 33. Profil koncentracji n na granicy "podłoże - warstwa" epitaksjalna nie domieszkowana / $d = 0,5 \mu\text{m}$ /

Azot jako domieszka szkodliwa.

Obecność azotu jako domieszki izoelektronowej może stać się szkodliwa, jeśli atomy N zajmą położenia niekorzystne, tj. inne niż węzły podsieci fosforowej /np. rozszczepiona para atomów azotu w położeniu międzywęzłowym - cytowany uprzednio poziom T_3 / . Pomiaru wykonane metodą SIMS wykazały jednak, że rezultaty dotyczące koncentracji azotu uzyskane na podstawie fotoluminescencji warstw pokrywają się z wynikami SIMS /rys. 17/. Pozwala to na przyjęcie założenia, że jeżeli część atomów N przyjmuje niekorzystne położenia, stając się zarazem centrum rekombinacji niepromienistej, to są to ilości nieznaczne. Metoda SIMS ujawniła także pewną niejednorodność koncentracji azotu w głębi warstwy /rys. 17/, wynikającą zapewne z niejednorodności strumienia gazów. Periodyczność zmian wskazuje na wpływ czynników geometrycznych - elementów reaktora obracających się w czasie wzrostu.

Defekty punktowe.

Kolejnym narzędziem wykorzystywanym przy optymalizacji właściwości luminescencyjnych warstwy GaP jest metoda DLTS, ujawniająca elektrycznie aktywne defekty. Mogą to być zarówno atomy obcych domieszek, defekty strukturalne, jak i złożone kompleksy defektowe /atom domieszki - defekt strukturalny/.

Tabela 10 podaje energie aktywacji dziesięciu poziomów / T_{1-10} / zarejestrowanych w wykonanych warstwach epitaksjalnych GaP nie domieszkowanych, domieszkowanych siarką i /lub/ azotem.

Tab. 10. Rejestracja głębokich poziomów występujących w warstwach epitaksjalnych GaP.

Poziom	Energia aktywności ΔE_n	Temperatura występowania piku DLTS
	eV	K
T_1	0,22±0,01	90,9
T_2	0,30±0,01	95,3
T_3	0,22±0,01	135,6
T_4	0,25±0,004	144,2
T_5	0,28±0,003	148,6
T_6	0,35±0,02	172,4
T_7	0,33±0,02	180,0
T_8	0,45±0,02	219,0
T_9	0,42±0,01	244,0
T_{10}	0,57±0,01	295,9

Niestety, trudno jest powiązać uzyskane wyniki z danymi prezentowanymi w literaturze [68-77]. Typowe błędy struktury - wakans fosforowy lub atom P w węźle podsieci galu - wytwarzają poziomy energetyczne umiejscowione w strefie zabronionej, niżej niż poziomy T_{1-10} . A zatem, zauważone defekty należałoby może interpretować jako obecność pierwiastków obcych występujących w złożonych kompleksach strukturalnych. Niewątpliwie poziom T_8 odpowiada opisywanej wcześniej parze atomów azotu lokujących się wokół węzła fosforowego / NN_P /. Poziom T_6 mógłby stanowić kompleks "wakans fosforowy - atom siarki" / V_P-S / lub też odpowiadać domieszce Mn, poziom T_1 - kompleks Cu-O, T_7 - obecność kobaltu.

Z danych zamieszczonych w tabeli 11 wynika, że dla próbek o dużej koncentracji azotu i siarki /płytką 9/ poziom T_8 - NN_P wykazuje dużą koncentrację / $64,1E13 \text{ cm}^{-3}$ /. Przy zmniejszaniu koncentracji domieszek N i S gęstość T_8 maleje, co jest zgodne z rezultatami pracy [64]. Duża koncentracja pułapek jest związana także z poziomem T_5 , który bardzo silnie oddziałuje na intensywność fotoluminescencji. Koncentracja T_5 maleje ze wzrostem ilości atomów N i S w warstwie /płytką 1, 5, 8/, może więc pochodzić od obcej domieszki zajmującej te same miejsca w sieci GaP, co azot i siarka.

Tab. 11. Rezultaty pomiarów DLTS warstw epitaksjalnych o charakterystycznych właściwościach.

Płytk ka			IFL/300K/	Koncentracja pułapek $\cdot 10^{-13} \text{ cm}^{-3}$									
	cm^{-3}	cm^{-3}	mV	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅	T ₆	T ₇	T ₈	T ₉	T ₁₀
1	0,44	2,2	9,9	-	1,66	-	-	77,5	-	2,44	2,35	2,01	1,15
2	9,3	4,4	22,1	7,23	-	8,14	-	-	-	-	30,3	-	2,98
3	3,4	1,4	11,3	-	-	-	14,6	-	-	-	3,69	-	-
4	4,5	0,5	12,4	-	-	-	11,7	-	-	-	5,03	-	-
5	1,7	0,8	14,4	-	-	-	-	50,7	-	1,79	-	-	0,52
6	3,9	1,5	16,9	-	-	-	-	-	3,0	-	4,44	2,14	0,46
7	6,3	-	-	-	-	-	-	-	2,4	-	-	-	-
8	2,4	7,3	63,0	-	-	-	-	34,1	-	14,3	29,2	-	-
9	26,7	9,0	13,9	3,7	-	-	-	-	-	-	64,1	-	-

Z dużą zawartością siarki w warstwie wiąże się występowanie poziomu T₁ /płytki 2 i 9/, o umiarkowanej koncentracji pułapek.

Przypadkowość występowania pozostałych defektów należy wiązać raczej z wbudowywaniem do materiału warstwy obcych atomów.

Defekty liniowe.

Próbie oceny, wpływu struktury na własności luminescencyjne GaP dokonano na podstawie pomiarów gęstości dyslokacji - jamek trawienia /EPD/. Z wyników zestawionych w tabeli 12 wynika kilka wniosków:

- najmniejsza otrzymana koncentracja jamek w warstwie wynosi /1,5-2,9/E4 cm^{-2} , czyli prawie 1,5 rzędu mniej niż w podłożu /5E5 cm^{-2} / - rysunek 34;
- poziom 1E4 cm^{-2} uzyskano zarówno w warstwach nie domieszkowanych N, jak i domieszkowanych, co dowodzi, że obecność azotu nie powoduje gwałtownego wzrostu liczby dyslokacji;

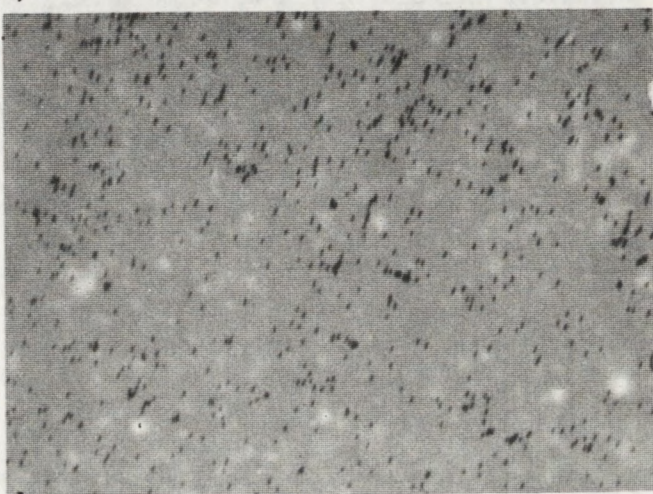
Tab. 12. Wpływ parametrów procesu na gęstość dyslokacji mierzoną na podstawie wytrawionych jamek /EPD/.

Płytk ka	Gęstość dyslokacji	Temperatura procesu	Koncentracja nośnika	Koncentracja azotu	Intensyw- ność PL
		K	cm^{-3}	cm^{-3}	mV
1	8,6E4- 1,1E5	973	5.8E15	-	-
2	8,6E4- 1,1E5	1033	1,4E16	-	-
3	1,6E5	973	1,6E16	2,75E19	8,6
4	6-8E4	1113	1,3E17	2,3E18	56,0
5	1-3E4	1073	2,4E17	6,8E18	35,0
6	1,4E5	1113	2,9E16	1,55E18	43,0
7	6E5	973	4,3E16	2,35E19	4,0
8	4,6E5	1113	1,3E17	-	-
9	8,5E5	1053	1E17	4E18	24,0
10	2,8E5	1113	1,9E16	7,2E17	7,8
11	4,3E5	Płytki podłożowa			

a)



b)



Rys. 34. Obraz wytrawionych jamek dyslokacji w podłożu a/ i w warstwie epitaksjalnej GaP b/; pow. x 250

- największe wartości luminescencji odpowiadają małym EPD/ $<1E5\text{ cm}^{-2}$ /, jednakże w przedziale (1-5) $E5$ nie obserwuje się proporcjonalnej zależności $I = f/EPD$;
- duża wartość EPD - $6E5\text{ cm}^{-2}$ powoduje gwałtowną degenerację intensywności świecenia;
- koncentracja azotu powyżej $1E19\text{ cm}^{-3}$ jest związana z koncentracją jamek powyżej $1E5\text{ cm}^{-2}$.

Wysoka intensywność fotoluminescencji przy małej koncentracji dyslokacji jest logiczną kontynuacją prezentowanego modelu tworzenia kompleksów: atomy S - dyslokacje/

Wpływ strukturalnych defektów liniowych na parametry optyczne zaznacza się wyraźniej jedynie przy granicznych wartościach EPD. Dodatkowym utrudnieniem przy analizie wyników jest fakt, że w podobny sposób wytrawiają się mikrowydzienia obecne w warstwie.

Uzupełnieniem przedstawionych konkluzji są rezultaty badania struktury warstwy GaP metodą spektrometru dwukrystalicznego. Wykrycie obecności dyslokacji niedopasowania generowanych przy dużej koncentracji azotu /rys. 19/ tłumaczy gwałtowne obniżenie fotoluminescencji, gdy $N > 1,5E19 \text{ cm}^{-3}$ /rys. 25/. A zatem, domieszkowanie na poziomie ok. $1-3E19 \text{ cm}^{-3}$ atomów N w podsieci fosforu, powoduje nie tyle wzrost liczby dyslokacji w materiale, ile tworzenie dyslokacji niedopasowania, stanowiących silne centra gaszące.

Metoda spektrometru dwukrystalicznego.

W celu określenia stopnia zdeformowania sieci krystalicznej warstwy epitaksjalnej oraz zbadania występowania większych wydzieleni i dyslokacji niedopasowania zastosowano metodę spektrometru dwukrystalicznego.

Topogramy uzyskane ze spektrometru dwukrystalicznego przedstawiają trzy wąskie prążki odpowiadające maksimum dyfrakcji, pochodzące odpowiednio od warstw epitaksjalnych GaP:N,S i GaP:S oraz od podłoża. Maksima te są związane z różną stałą sieci. Rozmyte maksimum warstwy GaP:N,S jest spowodowane rozkładem dyfuzyjnym azotu w warstwie. Stwierdzono silne niedopasowanie między warstwą GaP:N,S a podłożem /współczynnik niedopasowania zawierał się w przedziale $5E-5 - 4,2E-4$ [78].

Topogramy /rys. 19/ przedstawiają obraz defektów - dyslokacji lub małych wydzieleni. Nie zaobserwowano wyraźnego wzrostu koncentracji tych defektów z domieszkowaniem siarką.

Na rysunkach 19 c i d widoczne są także dyslokacje niedopasowania pojawiające się przy dużej koncentracji azotu.

3.6. Właściwości diod elektroluminescencyjnych GaP

Fosforek galu jest materiałem przezroczystym dla promieniowania w zakresie barwy zielono-żółtej. Fakt ten jest wykorzystywany w konstrukcji diody elektroluminescencyjnej. Generowane światło, w wyniku dostarczania energii elektrycznej, rozchodzi się we wszystkich kierunkach, także w głąb struktury. Druga powierzchnia płytki podłożowej, wolna od warstwy epitaksjalnej, zaopatrzona jest w tzw. reflektor, który odbija przenikające przez materiał podłożowy promieniowanie z powrotem do soczewki z żywicy epoksydowej. Dzięki takiemu rozwiązaniu zewnętrzna wydajność kwantowa diody jest znacznie większa. Istotnego znaczenia nabiera tu wspomniana dyfuzja azotu z warstwy w głąb podłoża. Azot, którego zadaniem jest wiązanie ekscytonów, powoduje

absorpcję światła, czyniąc materiał GaP mniej przezroczystym. W związku z tym, grubość warstwy azotowanej powinna być tak dobrana, aby z jednej strony umożliwiła wykonanie złącza p-n /dyfuzja Zn/, w obszarze którego następuje generacja promieniowania, a z drugiej nie stanowiła zbyt efektywnego filtra dla przechodzącego światła.

W przypadku diod tzw. kształtowych, zaopatrzonych w swoistą matówkę, nie stosuje się reflektora, przez co straty emisji są znaczne. Grubość warstwy azotowanej oraz koncentracja N w podłożu nie jest wtedy tak istotna, jednak taka konstrukcja przyrządu wymaga zastosowania materiału o bardzo drobnych parametrach optycznych.

Sprawność elektroluminescencji można wyrazić następującą zależnością [52] wykorzystującą fakt, że dominujący wkład w emisję diody ma rekombinacja zachodząca po stronie n złącza:

$$\eta_{ext} \sim \gamma n N \tau_{mc} \quad /43/$$

gdzie: γ - sprawność wstrzykiwania dziur do obszaru typu n,
 n - koncentracja nośników większościowych,
 N - koncentracja azotu,

τ_{mc} - czas życia nośników mniejszościowych.

A zatem, wydajność kwantowa diody powinna wzrastać z koncentracją azotu, co jest zgodne z wynikami niniejszej pracy /rys. 25/. Przy pewnej granicznej zawartości atomów N w warstwie, czas życia nośników mniejszościowych zaczyna maleć z powodu zaburzenia struktury krystalicznej GaP:N, występującego przy dużym domieszkowaniu.

Koncentracja nośników większościowych, których źródłem w naszym przypadku jest siarka, nie wzmagała efektu generacji światła przez diodę ze względu na szczególne zachowanie atomów S w warstwie epitaksjalnej fosforu galu, powodujące obniżenie wydajności luminescencji.

Istotny wpływ na parametry optyczne diody ma także sposób przeprowadzenia operacji dyfuzji cynku do GaP w celu wytworzenia obszaru p⁺ złącza. Nieodpowiednia koncentracja Zn lub niekorzystna głębokość złącza p/n może znacznie obniżyć sprawność przyrządu.

Pomiary diod elektroluminescencyjnych wykonanych w CNPME - TZ-3 z materiału GaP:N,S wytworzonego w ramach pracy informują o zadowalającym poziomie parametrów elektrooptycznych. Ze względu na możliwość precyzyjnego regulowania koncentracji azotu w warstwie w szerokim przedziale, długość fali emitowanej przez diodę może być dokładnie zaprojektowana.

Nieustanne dążenie w świecie do zwiększania światłości przyrządów optoelektronicznych zmusza do zastanowienia się nad wyborem odpowiedniego kierunku działania. Wydaje się, że zmniejszenie koncentracji siarki, występującej jako domieszka donorowa, do minimum lub zastą-

pienie jej krzemem, a także optymalizacja procesu dyfuzji cynku do GaP:N odegrają ogromną rolę. Ważnym czynnikiem zwiększającym τ_{mc} jest niewątpliwie poprawa doskonałości budowy krystalograficznej warstwy epitaksjalnej. Oprócz wcześniej wymienianych sposobów, można to osiągnąć przez dopasowanie koncentracji wakansów fosforowych, celowo generowanych w czasie wzrostu epitaksjalnego, do ilości atomów azotu koniecznych do wbudowania do sieci GaP. Minimalna, potrzebna koncentracja N może być określona na podstawie informacji o wymaganej długości emitowanej fali. Niezapewnione miejsca podsieci P są szkodliwe, ze względu na tworzenie centrów rekombinacji niepromienistej, przyjmujących formę pojedynczych defektów oraz kompleksów defektowych z atomami cynku.

4. PODSUMOWANIE

W pracy przedstawiono rezultaty badań obejmujących wzrost i domieszkowanie warstw epitaksjalnych fosorku galu. Przeprowadzono analizę zjawisk termodynamicznych, która posłużyła do ustalenia wstępnych warunków termicznych w komorze reakcyjnej. Sformułowano równanie reakcji osadzania GaP [18], na którym oparto wyliczenia termodynamiczne, m.in. ogólną zależność energii swobodnej ΔG^0 od temperatury. Wykonane eksperymenty doprowadziły do zoptymalizowania parametrów procesu epitaksji GaP nie domieszkowanego.

Rozwiązano problem domieszkowania fosorku galu azotem, nawet do bardzo dużych koncentracji ok. $1E20 \text{ cm}^{-3}$, przez generację wakansów fosforowych w epiwarstwie za pomocą odpowiedniego stosunku ciśnień cząstkowych gazowych reagentów $k = P_{\text{GaCl}}/P_{\text{PH}_3}$, $k = 1-5,65$. Koncentracja azotu mierzona metodą fotoluminescencyjną została potwierdzona pomiarami SIMS.

Zbadanie zależności szybkości wzrostu od temperatury doprowadziło do stwierdzenia, że proces tworzenia warstwy GaP odbywa się w warunkach kontrolowanych za pośrednictwem oceny kinetyki zjawisk powierzchniowych. Obecność amoniaku wpływa na obniżenie prędkości wzrostu /współczynnik 0,65-0,8/. Dane eksperymentalne zostały potwierdzone odpowiednimi wyliczeniami.

W celu uzyskania poprawnej morfologii powierzchni warstw epitaksjalnych oraz pełnej zdolności regulacji koncentracji N, zastosowano dwustopniowy profil temperaturowy w czasie T_1 - wzrost warstwy nie domieszkowanej azotem, T_2 - wzrost GaP:N/. Temperatura T_2 jest dobierana w zależności od wymagań dotyczących poziomu domieszkowania azotem /w korelacji ze współczynnikiem k/.

Na podstawie pomiarów luminescencyjnych i rentgenowskich stwierdzono występowanie dyfuzji azotu w kierunku do podłoża.

Wykreślono i wyliczono rozkład N/x, t/ oraz oszacowano współczynnik dyfuzji N w GaP w temperaturze wzrostu warstwy.

Domieszkowanie siarką zostało zrealizowane do poziomu $5E17 \text{ cm}^{-3}$. Zauważono, że rozrzuty koncentracji nośników większościowych sięgają 30% w ramach płytek 1 procesu. Jest to spowodowane adsorpcją siarki na kwarcowych częściach reaktora.

Dokonano analizy właściwości fotoluminescencyjnych w funkcji koncentracji azotu na podstawie charakterystyk widmowych PL.

Przy koncentracji $N = 1,2E19 \text{ cm}^{-3}$ zaczyna przeważać rekombinacja ekscytonów związanych z parami NN_1 , a już przy $1,5E19 \text{ cm}^{-3}$ transfer energii $A-NN_1$ jest tak silny, że jest obserwowana zmiana długości emitowanej fali z zielonej /560 nm/ na żółtą /590 nm/.

Wyliczono liczbę par NN_1 , która dla całkowitej koncentracji $N = 2E19 \text{ cm}^{-3}$ wynosi $9,6E16 \text{ cm}^{-3}$ czyli 0,5% N.

Szczególną uwagę zwrócono na intensywność efektu fotoluminescencji /I/ i jej zależność od parametrów procesu wzrostu warstwy epitaksjalnej. Stwierdzono, że w przypadku warstw nie domieszkowanych siarką I rośnie z koncentracją azotu, osiągając maksimum przy $N = (1-1,5) E19 \text{ cm}^{-3}$, po czym obniża się. Spadek luminescencji może być spowodowany obecnością obserwowanych dyslokacji niedopasowania, generowanych gdy $N > 1,5E19 \text{ cm}^{-3}$. Rośnie także mierzona metodą DLTS koncentracja poziomu T_3 , interpretowanego jako międzywęzłowa para atomów N wokół węzła P.

Wprowadzenie siarki jako domieszki donorowej powoduje wyraźne pogorszenie właściwości świecących. Wyniki pomiarów współczynnika rozszerzalności termicznej - dokonanych metodą Bonda - również wskazują na nieprawidłowości strukturalne warstwy, spowodowane obecnością atomów S. Nieprawidłowości te zostają częściowo zmniejszone w wyniku wprowadzenia azotu.

Badania nad poprawieniem właściwości luminescencyjnych warstw epitaksjalnych GaP : N, S dotyczyły także centrów rekombinacji niepromienistej. Koncentracja elektronów materiału nie domieszkowanego siarką wynosiła ok. $1E15 \text{ cm}^{-3}$, podczas gdy wprowadzenie azotu obsadzającego miejsca fosforowe zmniejszało koncentrację do poziomu poniżej $1E15 \text{ cm}^{-3}$. Zanieczyszczenia wykryte w epiwarstwie to C, Cr, Ni i Fe. Stosując metodę DLTS sporządzono charakterystykę głębokich poziomów występujących w wytwarzanych warstwach. Zidentyfikowano poziom T_3 i podano możliwą interpretację kilku pozostałych.

Pomiary metodami fotoluminescencyjną i SIMS dowiodły, że ilość atomów N zajmujących położenia międzywęzłowe, stanowiąc tym samym potencjalne źródło centrów rekombinacji niepromienistej, jest znikoma.

Badania parametrów elektrooptycznych wykonanych warstw epitaksjalnych GaP : N, S rozszerzono o pomiary efektu elektroluminescencyjnego struktur ze złączem p-n. Potwierdzone zostały wnioski dotyczące zachowania siarki w sieci fosforu galu. Generalnie, otrzymane diody elektroluminescencyjne emitujące fale świetlne w zakresie 560 i 590 nm

spełniają wymagania stawiane przez producenta - FP Tewa. Optymalizacja właściwości emisyjnych - pożądana w przypadku specjalnych struktur płaskich, tzw. diod kształtowych - jest możliwa w wyniku ograniczenia ilości wakansów fosforowych nie zapełnionych azotem do minimum. Wakanse P tworzą bowiem z cynkiem /domieszką typu p/ silne kompleksy defektowe. Istotną rolę odgrywa także prawidłowość przeprowadzenia dyfuzji Zn, jednak zagadnienie to nie było objęte tematem pracy.

Przeprowadzone badania doprowadziły do uzyskania optymalnych parametrów luminescencyjnych warstw epitaksjalnych fosforu galu dzięki poznaniu mechanizmu wbudowywania domieszki S i N oraz w wyniku znalezienia relacji między właściwościami optycznymi i elektrycznymi GaP, w pochodzeniu niektórych silnych centrów gaszących.

Autor wyraża nadzieję, że wykonana praca przyczyni się do rozwoju krajowej technologii wytwarzania cienkich warstw materiałów półprzewodnikowych metodą epitaksji z fazy gazowej.

LITERATURA

1. Munch W., *Journal of Crystal Growth* 9 /1971/ 144
2. Stringfellow G. B., Weiner M. E., Burmeister R. A., *J. of Electronic Materials* 4 no. 2 /1975/
3. Stringfellow G. B., Kerps D., *Solid-State Electronic* 18 /1975/ 1019
4. Wessels B. W., *J. of the Electrochem. Soc.* 122 no. 3 /1975/
5. Don W. Shaw, *Mechanism in Vapour Epitaxy of Semiconductors, Crystal Growth Theory and Techniques*, ed. CHL. Goodman Plenum Press 1974 vol. 1
6. Kirwan D. J., *J. Electrochem. Soc.* 117 no. 12 /1970/ 1572
7. Stull. D. R., Sinke G. C., *Advan. Chem. Ser.* 18 /1956/
8. Ban V. S., Ettenberg M., *J. Phys. Chem. Solids* 34 /1973/ 1119
9. Czub M. *Rozprawa doktorska* 1985
10. Woronin B. A., Prochorow B. A., Czub M., Goliusow B. A., Łuczka Neorganiczeskije Materiały t. 22 no 9 /1986/ *Izviestja Akademii Nauk SSSR*
11. Ban V. S., *J. Electrochem. Soc.* 118 /1971/ 1473
12. Ban V. S., *J. Electrochem. Soc.* 119 /1972/ 761
13. Korec J., *Prace ITME, Modelowanie procesu epitaksji z fazy gazowej*, zeszyt 15, 1985
14. Riedl W. J., *Kristall und Technik* 7 /1972/ 981
15. Riedl W. J., *Advances in Epitaxy and Endotaxy*, ed. Schneider H. G., Ruth, Elsevier Sci. Pub. Co., Amsterdam /1976/ 97
16. Bloem J., Giling L. J., *Current Topics in Materials Science*, ed. Kaldis E., North Holl.. Publ. Co., Amsterdam vol. 1 1978
17. Bloem J., *Journal of Crystal Growth* 31 /1975/ 256
18. Shepherd W. H., *J. Electrochem. Soc.* 112 /1965/ 988.
19. van der Putte P., Giling L. J., Bloem J., *Journal of Crystal Growth* 31 /1975/ 299
20. Dementev Yu. S., Sokolov E. B., Fedorov V. A., Ilin A. G., Kotova Yu. A., *Izviestja Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy* 14 no. 6 /1978/
21. van den Brekel C. H. J., *Philips Res. Repts.* 32 /1977/ 118
22. van den Brekel C. H. J., Bloem J., *Philips Res. Repts* 32 /1977/ 134
23. Show D. W., *J. Electrochem. Soc.* 115 no. 4 /1968/ 405
24. Di Lorenzo J. V., *Journal of Crystal Growth* 17 /1972/ 189
25. Hollan L., Shiller C., *Journal of Crystal Growth* 22 /1974/ 175
26. Mullin J. B., *Journal of Crystal Growth* 42 /1977/ 77
27. Taylor R. C., *J. Electrochem. Soc.* 116 /1969/ 383
28. Saul R. H., *J. Electrochem. Soc.* 115 no. 11 /1968/ 1184
29. Heyen M., Bruch H., Bachem K. H., Balk P., *Journal of Crystal Growth* 42 /1977/ 127
30. Kressel H., Butler J. K., *Semiconductor Lasers and Heterojunction LEDs*. New York, San Francisco, London, Academic Press 1977
31. Bugajski M., *Spektroskopia centrów izoelektronowych w półprzewodnikach A3B5, rozprawa habilitacyjna*, Warszawa 1985 Pankove J. I., /Springer-Verlag, Berlin, 1977/ 63
32. Dean P. J., *III-V Compound Semiconductors in Electroluminescence*, ed. Pankove J. I. /Springer-Verlag, Berlin, 1977/ 63
33. Bergh A. A., Dean P. J., *Proceedings of the IEEE* 60, no. 2 /1972/ 156
34. Stringfellow G. B., Hall jr H. T., *J. Electrochem. Soc.* 6 /1976/ 916
35. Jacobs K., *Journal of Crystal Growth* 56 /1982/ 362

36. Tietjen J. J., Enstrom R. E., Ban V. B., Richman D., Solid-State Technol. 15 /1972/ 42
37. Lorimor O. G., Dawson L. R., J. Electrochem. Soc. 118 /1971/ 292C
38. Jacobs K., Seifert W., Journal of Crystal Growth 50 /1980/ 701
39. Thomas D. G., Hopfield J. J., Frosch C. J., Physical Review Lett. 15 /1965/ 857
40. Faulkner R. A., Physical Review 175 /1968/ 991
41. Thomas D. G., Hopfield J. J., Physical Review 150 no. 2 /1966/ 680
42. Jaros M., Brand S., J. Phys. C: Solid State Phys. 12 /1979/ 525
43. Saul R. H., J. Electrochem. Soc. 115 no. 11 /1968/ 1184
44. Dean P. J., Thomas D. G., Physical Review 150 /1966/ 690
45. Allen J. G., J. Phys. C: Solid State Phys. 1 /1968/ L 1136
46. Logan R. A., White H. G., Wiegmann W., Solid State Electronics 14 /1971/ 55
47. Logan R. A., White H. G., Wiegmann W., Applied Physics Letters, 13 no. 4 /1968/ 139
48. Czaja W., Krausbauer L., Curtis B. J., Solid State Communications, 8 no. 14 /1970/ 1159
49. Czaja W., Krausbauer L., Curtis B. J., Dean P. J., Solid State Communications, 12 no. 8 /1975/ 807
50. Lindquist P. F., Larsen T. L., Journal of Electronic Materials 4 no. 3 /1975/ 567
51. Wight D. R., Birbeck J. C. H., Trussler J. W.A., Young M. L., J. Phys. D: Appl. Phys. 6 /1973/ 1622
52. Roesler D. M., Swets D. F., J. Appl. Phys. 49 /1978/.
53. Nicklin R., Mosby C. D., Lidgard C., Hart P. B., J. Phys. C: Solid State Phys. 4 /1971/ L 344
54. Tyrkiel E., Termodynamika, Wyd. Politech. Warszaw., W-wa 1978
55. Stringfellow G. B., J. Cryst. Growth 68 /1984/ 111
56. Samuelson L., Omling P., Titze H., Gimmeis H. G., J. Physique 43 /1982/ C5-323
57. Ludowise M. J., J. Appl. Phys. 58 /1985/ R31
58. Smeets M., J. Cryst. Growth 82 /1987/ 385
59. Harrous M., Laporte J. L., Cadoret M., Pariset C., Cadoret R., J. Cryst. Growth 83 /1987/ 279
60. Jurgensen H., Korec J., Heyen M., Balk P., J. Cryst. Growth 66 /1984/ 73
61. Chemical Handbook Nauka Press Moskwa, Sprawocznik po Teplofizicheskim Svoistvam Gazov, Zhidhostey, 1978
62. Beppu T., Iwamoto M. Naito M., Kasami A., IEEE Trans. Electron Devices ED-24 /1977/ 951
63. Hurle D. T. J., J. Phys. Chem. Sol. 40, 613 /1979/
64. Ferenczi G., Krispin P., Somogyi M., J. Appl. Phys. 54 no. 7 /1983/ 3902
65. Dimitriadis C. A., Huang E., Davidson S. M., Solid State Electronics 21 /1978/ 1419
66. Dimitriadis C. A., Solid State Electronics 26 no. 7 /1983/ 633
67. Hurle D. T. J., J. Phys. Chem. Sol. 40 /1979/ 613
68. Dean P. J., White A. M., Hamilton B., Peaker A. R., Gibb R. M., J. Phys. D: Appl. Phys. 10 /1977/ 2545
69. Peaker A. R., Brunwin R. F., Jordan P., Hamilton B., Electronics Letters 15 no. 20 /1979/ 663

70. Brunwin R. F., Hamilton B., Peaker A. R., Hodgkinson J., Solid State Electronics 24 /1981/ 249
71. Rheinlander B., Oelgart G., Haefner H., Pickenhain R., Phys. Stat. Sol. /a/ 87 /1985/ 373
72. Wessels B. W., J. Appl. Phys. 48 /1977/ 1656
73. Vincent G., Bais D., Pinard P., J. Appl. Phys. 46 /1975/ 5173
74. Krispin P., Maege J., Phys. Stat. Solidi. /a/ 84 /1984/ 573
75. Pickenhain R., Jacobs K., Seifert W., Chernyi V., Brehme S., Phys. Stat. Solidi /a/ 85 /1984/ 627
76. Ferczci G., Dozsa L., Somogyi M., Lecture Notes in Physics Proceedings of the International School Sept. 13 - 17, 1982
77. Fabre E., Bhargava R. N., Zwicker W. K., Journal of Electronics Materials 3 no. 2 /1974/ 409
78. Strupiński W., Bąk-Misiuk J., Paszkowicz W., Wierzchowski W., X-ray investigations of GaP : N, S epitaxial layers applied in light emitting diodes, będzie publikowane.
79. Barin I., Knacke O., Kubaschewski D., Thermochemical properties of inorganic substances. 1977
80. Hultgren R., Orr R. L., Anderson D., Kelley K. K., Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys, New York 1963
81. Glushko V. P., Medvedev V. A. et al, Termicheskie konstanty veshchestv, Part I, 1965, Moscow Akademya Nauk SSSR
82. JANAF Thermochemical Tables, US Department of Commerce /National Bureau of Standards/ Institute of Applied Technology, Juni 1971, Supplements 1974, 1975
83. Kubaschewski O., Evans E. U., Alcock C. B., Metallurgical Thermochemistry, London: Pergamon Press 1967
- 84 National Bureau of Standards: Technical News Bulletin, Jan. 1971

/Tekst dostarczono 1988.06.24/

	str.
1. Wstęp	5
2. Stan badań nad wzrostem warstw GaP:S, N metodą epitaksji z fazy gazowej. 6	6
2.1. Metoda otrzymywania warstw epitaksjalnych GaP z fazy gazowej /VPE/	6
2.2. Mechanizm wzrostu	7
2.2.1. Analiza zjawisk termodynamicznych	7
2.2.2. Kinetyka wzrostu warstwy epitaksjalnej	11
2.3. Domieszkowanie	15
2.4. Zjawisko luminescencji w GaP	16
3. Realizacja pracy	19
3.1. Aparatura do otrzymywania warstw GaP metodą VPE	19
3.2. Przygotowanie procesu epitaksji GaP/GaP	20
3.2.1. Materiały wejściowe	20
3.2.2. Podłoża dla warstw	21
3.3. Badanie termodynamicznych uwarunkowań procesu epitaksji	21
3.4. Domieszkowanie siarką i azotem	29
3.5. Parametry optyczne warstwy epitaksjalnej GaP	41
3.5.1. Funkcje domieszki izoelektronowej	41
3.5.2. Wpływ obecności siarki na wydajność efektu fotoluminescencyjnego	44
3.5.3. Źródła centrów rekombinacji niepromienistej	49
3.6. Właściwości diod elektroluminescencyjnych GaP.....	55
4. Podsumowanie	57
Literatura	60



<http://rcin.org.pl>

WAZNIEJSZE SPOSTRZEŻENIE BŁĘDY

Miejsce błędu	Jest	Powinno być
Wklejka po stronie 10 - po podpisie pod rys. 2.4 - po podpisie pod rys. 2.5 - po podpisie pod rys. 2.6 - po podpisie pod rys. 2.7 - opis do rys. 2.7	- - - - Warstwa Mn Próżnioszczelność $[cm^3/s \cdot cm^2] \leq 10$ graficznego $Mn \rightarrow Al_2O_3 - H_2O = MnAl_2O_3 + H_2$	Powiększenie 300x Powiększenie 600x Powiększenie 3000x i 6000x Powiększenie 300x Warstwa Mn Próżnioszczelność $[Pa \cdot m^3 \cdot s^{-1}] \leq 10^{-11}$ graficznego $Mn \rightarrow Al_2O_3 - H_2O = MnAl_2O_3 + H_2$
Str. 15, tabela 2.12 Str. 63, 3 wiersz od góry Str. 83, tabela 4.14	$G_{\theta} = \frac{\alpha E}{(1-\nu)^2} \int_0^b r T(r) dr - \frac{\alpha E}{(1-\nu)^2} \int_0^r T(r) dr \int_0^r T(r) dr \frac{\alpha E \Delta T}{1-\nu}$	$G_{\theta} = \frac{\alpha E}{(1-\nu)^2} \int_0^b r T(r) dr - \frac{\alpha E}{(1-\nu)^2} \int_0^r T(r) dr \int_0^r T(r) dr \frac{\alpha E \Delta T}{1-\nu}$
Str. 87, 5 wiersz od góry	$\int_{\theta}^b r T(r) dr \int_1^r T(r) dr$	$\int_0^b r T(r) dr \int_1^r T(r) dr$
Str. 90, 4 wiersz od dołu	$\int_{\theta}^b r T(r) dr \int_1^r T(r) dr$	$\int_0^b r T(r) dr \int_1^r T(r) dr$