

# PRACE ITME

INSTYTUT  
TECHNOLOGII  
MATERIAŁÓW  
ELEKTRONICZNYCH

ZASTOSOWANIE  
NIESTACJONARNEJ  
SPEKTROSKOPII  
GŁĘBOKICH POZIOMÓW  
DO BADANIA  
STRUKTURY DEFECTOWEJ  
PÓŁPRZEWODNIKÓW  
TYPU  $A^{III}B^V$



**INSTYTUT TECHNOLOGII  
MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH**

**Paweł KAMIŃSKI**

**ZASTOSOWANIE  
NIESTACJONARNEJ SPEKTROSKOPII  
GŁĘBOKICH POZIOMÓW  
DO BADANIA  
STRUKTURY DEFECTOWEJ  
PÓŁPRZEWODNIKÓW  
TYPU A<sup>III</sup> B<sup>V</sup>**

<http://rcin.org.pl>

**Wydawnictwa Przemysłowe WEMA**

## KOLEGIUM REDAKCYJNE

**Wiesław MARCINIAK** (redaktor naczelny), **Andrzej JELEŃSKI** (z-ca redaktora naczelnego), **Andrzej JAKUBOWSKI**, **Jan KOWALCZYK**, **Zdzisław LIBRANT**, **Bohdan PASZKOWSKI**, **Andrzej SZYMAŃSKI**, **Władysław K. WŁOSIŃSKI**, **Eleonora JABRZEMSKA** (sekretarz redakcji).

Adres Redakcji

### **INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH**

**ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa**

tel. 35 30-11 w. 405 redaktor naczelny

34 90-03

35-30-11 w. 407 z-ca redaktora naczelnego

35-44-16

35-30-11 w. 108 sekretarz redakcji

PL ISSN 0209-0066

Od redakcji:

*Zeszyt 36 PRAC ITME zawiera rozprawę habilitacyjną dr inż. Pawła Kamińskiego, kierownika Pracowni Miernictwa Warstw Epitaksjalnych w Zakładzie Epitaksji ITME, złożoną w Instytucie Technologii Elektronowej w Warszawie.*

Paweł KAMIŃSKI: "Zastosowanie niestacjonarnej spektroskopii głębokich poziomów do badania struktury defektowej półprzewodników typu A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>"

Praca jest syntetycznym ujęciem zagadnień, związanych z zastosowaniem niestacjonarnej spektroskopii głębokich poziomów do badania wpływu warunków krystalizacji na strukturę defektową półprzewodników A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>, którą tworzą defekty punktowe. W niskorezystywnych warstwach epitaksjalnych: GaAs<sub>0,6</sub>P<sub>0,4</sub>, GaAs<sub>0,35</sub>P<sub>0,65</sub>, GaAs<sub>0,15</sub>P<sub>0,85</sub> i GaP, będących materiałami wyjściowymi do wytwarzania przyrządów elektroluminescencyjnych, głębokie centra defektowe badano przy pomocy niestacjonarnej spektroskopii pojemnościowej (DLTS). Określono temperaturowe zależności szybkości emisji elektronów oraz ustalono wpływ warunków wzrostu epitaksjalnego na koncentrację głębokich centrów. Przedstawiono hipotetyczną identyfikację wykrytych centrów defektowych i zbadano ich wpływ na sprawność rekombinacji promienistej. Do badania głębokich centrów w wysokorezystywnych monokryształach litych (GaAs:Cr, niedomieszkowany GaAs, i InP:Fe), które są materiałami wyjściowymi do wytwarzania monolitycznych mikrofalowych układów scalonych oraz bardzo szybkich układów logicznych, zastosowano niestacjonarną spektroskopię foto-prądową (PITS). Określono energie aktywacji głębokich centrów i porównano strukturę defektową materiałów o różnej ruchliwości nośników ładunku. Przedstawione w pracy rezultaty badań mogą być wykorzystane do opracowania nowych metod oceny jakości półprzewodników A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> oraz do optymalizacji technologii ich wytwarzania.

Paweł KAMIŃSKI: "Application of Deep Level Transient Spectroscopy to Investigation of III-V Semiconductors Defect Structure"

This work is a treatise dealing with the problems concerning application of deep level transient spectroscopy to investigation of the influence of monocrystallization conditions upon defect structure of III-V semiconductors. The defect structure studied is formed by point defects in III-V semiconductors. In the epitaxial layers of GaAs<sub>0,6</sub>P<sub>0,4</sub>, GaAs<sub>0,35</sub>P<sub>0,65</sub>, GaAs<sub>0,15</sub>P<sub>0,85</sub> and GaP with low resistivity, which are used as starting materials for electroluminescent devices, deep defect centres are studied by means of transient capacitance spectroscopy (DLTS). The characteristics of electron thermal emission rate as a function of temperature have been found and the effect of the epitaxial growth conditions on

the concentration of deep centres has been established. The hypothetical identification of the deep centres is presented and the influence of these centres on the radiative recombination efficiency is shown. In high-resistivity materials (GaAs:Cr, undoped GaAs, and InP:Fe), which are starting materials for monolithic microwave integrated circuits and high-speed digital circuits, deep defect centres are studied by photoinduced transient spectroscopy (PITS). Activation energies of deep centres are determined and the defect structure of materials with various carrier mobility is compared. The results presented in this work may contribute to development of new methods of III-V materials quality control as well as to improvements in technologies of these materials.

Павел КАМИНЬСКИ: "Применение нестационарной спектроскопии глубоких уровней для исследования дефектной структуры полупроводников типа  $A^{III}B^V$ "

Работа является комплексным изложением проблем, связанных с применением нестационарной спектроскопии глубоких уровней для изучения влияния условий кристаллизации на дефектную структуру полупроводников  $A^{III}B^V$ , созданную точечными дефектами. В эпитаксиальных слоях: GaAs<sub>0,6</sub>P<sub>0,4</sub>, GaAs<sub>0,35</sub>P<sub>0,65</sub>, GaAs<sub>0,15</sub>P<sub>0,85</sub> и GaP, с низким удельным сопротивлением, которые являются исходными материалами для светоизлучающих приборов, глубокие дефектные центры были исследованы с помощью нестационарной емкостной спектроскопии (DLTS). Определены температурные зависимости скорости термоэмиссии электронов и обнаружено влияние условий эпитаксиального роста на концентрацию глубоких центров. Предложены гипотетические атомные конфигурации наблюдаемых дефектных центров и изучено их влияние на эффективность излучательной рекомбинации. Для определения параметров глубоких центров в объемных полужолирующих монокристаллах GaAs:Cr, нелегированного GaAs и InP:Fe, которые используются для изготовления интегральных микросхем СВЧ и сверхскоростных цифровых интегральных схем, применяется метод нестационарной фототоковой спектроскопии (PITS). Определены энергии термической активации дефектных центров и проведено сравнение дефектной структуры материалов с различной подвижностью носителей заряда. Представленные результаты могут использоваться для разработки новых методов оценки качества полупроводников  $A^{III}B^V$ , а также для оптимизации технологии их получения.

## 1. WSTĘP

Właściwości elektryczne defektów w półprzewodnikach zależne są od oddziaływania charakterystycznych dla defektów stanów elektrowych ze stanami czystego kryształu. Obserwowane eksperymentalnie stany energetyczne defektów położone są na różnej głębokości w przerwie energetycznej półprzewodnika. Płytkie stany, których odległość od dna pasma przewodnictwa lub wierzchołka pasma walencyjnego może być o dwa rzędy wielkości mniejsza od szerokości przerwy zabronionej, związane są głównie z domieszkami powodującymi niewielkie zaburzenie periodyczności sieci krystalicznej. Domieszki te, nazywane także płytkimi domieszkami, są zjonizowane w temperaturze pokojowej i wpływają na konduktywność materiału oraz rozpraszanie nośników ładunku. W przypadku związków  $A^{III}B^V$  domieszkami tymi są głównie pierwiastki z drugiej i szóstej grupy układu okresowego (Zn, Cd, Se, Te) .

W przypadku płytkich domieszek wartości energii wiązania elektronów lub dziur, obliczone przy pomocy teorii masy efektywnej, są w dużym stopniu zgodne z wartościami eksperymentalnymi. Zgodność ta uzyskiwana jest poprzez zastosowanie modelu wodoropodobnego opartego na założeniu, że o całkowitym zlokalizowanym potencjale defektu decyduje długozasięgowy potencjał kulombowski zaś oddziaływanie skomplikowanego potencjału krótkozasięgowego (odległości mniejsze niż stała sieci) można opisać przy pomocy rachunku zaburzeń. Konsekwencją takiego podejścia są rozmyte funkcje falowe płytkich stanów.

W półprzewodnikach  $A^{III}B^V$  o szerokiej przerwie energetycznej (GaAs, GaP), głębokimi poziomami przyjęto umownie [1] nazywać pozio-

my położone w odległości większej niż 0,1 eV od krawędzi jednego z pasm. Stany te wprowadzane są przez niektóre domieszki (np. metale przejściowe) a także przez rodzime defekty punktowe: luki, rodzime atomy międzywęzłowe, defekty antystrukturalne oraz kompleksy typu domieszka-defekt rodzimy. Defekty punktowe wprowadzające głębokie poziomy energetyczne nazywane są często głębokimi centrami defektowymi [1-4].

W przeciwieństwie do płytkich domieszek, głębokie centra wiążą nośniki ładunku wskutek silnego potencjału krótkozasięgowego. Mogą one wiązać kilka nośników ładunku wielokrotnie zmieniając stan ładunkowy. Funkcje falowe związanych nośników ładunku są silnie zwarte przestrzennie w najbliższym otoczeniu defektu i wynikiem dużego zlokalizowania nośników jest silne oddziaływanie elektron-fonon [1-3].

Własności głębokich centrów są jednak w znacznym stopniu zróżnicowane. Obserwowane są centra [2,3] w otoczeniu których rozkład ładunku jest niezależny od obsadzenia. Są też takie centra, których obsadzenie silnie wpływa na siłę wiązań w najbliższym sąsiedztwie powodując, podczas zmiany stanu ładunkowego, przesunięcia atomów i przejście do stanu metastabilnego [5,6].

Głębokie centra defektowe mają szczególnie silny wpływ na parametry przyrządów ze związków  $A^{III}B^V$ . W półprzewodnikowych źródłach promieniowania (laserach, diodach elektroluminescencyjnych) stanowią one centra rekombinacji niepromienistej [1,4]. W układach scalonych, których podstawowym elementem jest tranzystor MESFET wytwarzony poprzez bezpośrednią implantację płytkich domieszek do półizolującego GaAs, głębokie centra defektowe wpływają na wielkość napięcia progowego a także są źródłem pasożytniczych sprzę-



zeń, występujących pomiędzy elementami umieszczonymi na tym samym podłożu [7,8]. Należy dodać, że półizolujące własności GaAs są wynikiem kompensacji płytkich domieszek przez głębokie centra takie jak Cr lub defekt samoistny EL2 [3].

Systematyczne badania głębokich centrów w materiałach półprzewodnikowych prowadzone są nieprzerwanie od 1960 roku. W latach 1960-1970 badano głównie defekty radiacyjne [9] oraz głębokie poziomy domieszek [10], celowo wprowadzanych do materiału zarówno podczas procesu krystalizacji jak i poprzez wysokotemperaturową dyfuzję. Badania te prowadzone były najczęściej w oparciu o następujące pomiary: pomiary temperaturowej zależności współczynnika Halla [11-13], pomiary termicznie stymulowanego prądu, pomiary niskotemperaturowych widm absorpcji [16], luminescencji [17,18] i fotoprzewodnictwa [19], pomiary widm elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR - Electron Paramagnetic Resonance) [20,21] oraz pomiary widm podwójnego rezonansu elektronowo-jądrowego (ENDOR - Electron-Nuclear Double Resonance [22]).

Techniki pomiarowe, takie jak niestacjonarna pojemnościowa spektroskopia głębokich poziomów (DLTS - Deep Level Transient Spectroscopy) [23-27] oraz niestacjonarna spektroskopia fotoprądowa (PITS - Photo-Induced Transient Spectroscopy) [28-30], które można objąć nazwą niestacjonarnej spektroskopii głębokich poziomów, zostały wynalezione w latach 1974-1979. Wynalezienie metody DLTS, polegającej na pomiarze relaksacyjnych zmian pojemności, spowodowanych termiczną emisją nośników ładunku z głębokich centrów, znajdujących się w warstwie ładunku przestrzennego, dokonało przełomu w metodologii badania głębokich centrów w materiałach niskorezystywnych. Dzięki zastosowaniu tej metody stało się możliwe różnicowanie

głębokich centrów na podstawie temperaturowej zależności szybkości emisji nośników ładunku, charakterystycznej dla danego centrum defektowego [1,31-33]. Jednocześnie zaistniała możliwość szybkiego wyznaczania koncentracji głębokich centrów oraz badania procesu wychwytu nośników ładunku. Wynalezienie metody PITS, której czułość wielokrotnie przewyższa czułość metody termicznie stymulowanego prądu, znacznie rozszerzyło możliwości badania głębokich centrów w materiałach wysokorezystywnych [34-40].

Niniejsza praca jest syntetycznym ujęciem zagadnień związanych z zastosowaniem niestacjonarnej spektroskopii głębokich poziomów do badania zmian zachodzących w strukturze defektowej półprzewodników  $A^{III}B^V$ , widocznych poprzez zmiany koncentracji określonych centrów defektowych. Należy podkreślić, że zagadnienia omawiane w niniejszej pracy dotyczą struktury defektowej, utworzonej przez defekty punktowe, powstające podczas krystalizacji tych materiałów i stanowią podstawę do optymalizacji technologii ich wytwarzania. Praca oparta jest o wyniki badań struktury defektowej niskorezystywnych warstw epitaksjalnych  $GaAs_{1-x}P_x$  i GaP oraz półizolujących monokryształów GaAs i InP. Większość tych wyników opublikowana została w pracach [41-50]. Należy podkreślić, że badania głębokich centrów prowadzone były jednocześnie z opracowywaniem technologii wytwarzania tych materiałów i otrzymane wnioski zostały wykorzystane do jej optymalizacji [51,52].

Praca złożona jest z trzech części. W części pierwszej podsumowano aktualny stan wiedzy na temat powstawania defektów punktowych podczas krystalizacji związków  $A^{III}B^V$  oraz mechanizmów oddziaływania głębokich centrów na swobodne nośniki ładunku. W drugiej części pracy przedstawiono wyniki badań struktury defektowej

niskorezystywnych warstw epitaksjalnych  $\text{GaAs}_{0,6}\text{P}_{0,4}$  /  $\text{GaAs}$ ,  $\text{GaAs}_{0,35}\text{P}_{0,65}$  /  $\text{GaP}$ ,  $\text{GaAs}_{0,15}\text{P}_{0,85}$  /  $\text{GaP}$  i  $\text{GaP}$  /  $\text{GaP}$ , stosowanych do wytwarzania diod elektroluminescencyjnych, emitujących odpowiednio światło czerwone, pomarańczowe, żółte i zielone. Zasadniczym celem tych badań było określenie właściwości centrów, ograniczających sprawność rekombinacji niepromienistej oraz ustalenie czynników technologicznych, wpływających na strukturę defektową warstw epitaksjalnych, osadzanych z fazy gazowej metodą wodorkową. Badania centrów rekombinacji niepromienistej w materiałach elektroluminescencyjnych zostały wykonane w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych w ramach tematów finansowanych i koordynowanych przez Urząd Postępu Naukowo-Technicznego i Wdrożeń (CPBR 8.1). Trzecia część pracy poświęcona jest badaniu głębokich centrów w półizolujących kryształach  $\text{GaAs}$  i  $\text{InP}$  metodą niestacjonarnej spektroskopii foto-prądowej. Celem tych badań było określenie wpływu struktury defektowej tych materiałów na ruchliwość nośników ładunku. Badania głębokich poziomów w półizolującym  $\text{GaAs}$  i  $\text{InP}$  wykonane zostały przez autora podczas rocznego stażu naukowego w University of Wales III-V Semiconductor And Microelectronics Centre w Cardiff w ramach British Council Fellowship.

Kolejne rozdziały niniejszej pracy są następujące :

- rozdział drugi zawiera syntetyczny opis mechanizmów powstawania defektów punktowych podczas krystalizacji półprzewodników  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  oraz omówienie wpływu warunków technologicznych na strukturę defektową monokryształów litych i warstw epitaksjalnych ;
- w rozdziale trzecim opisano mechanizmy oddziaływanie defektów punktowych, tworzących głębokie poziomy energetyczne na swobodne nośniki ładunku ;

- w rozdziale czwartym przedstawiono syntetyczną charakterystykę niestacjonarnej spektroskopii pojemnościowej oraz analizę zmian, zachodzących w strukturze defektowej materiałów elektroluminescencyjnych :  $\text{GaAs}_{0,6}\text{P}_{0,4}$ ,  $\text{GaAs}_{0,35}\text{P}_{0,65}$ ,  $\text{GaAs}_{0,15}\text{P}_{0,85}$  i GaP pod wpływem zmian warunków wzrostu epitaksjalnego ;
- w rozdziale piątym przedstawiono syntetyczny opis niestacjonarnej spektroskopii fotoprądowej oraz wyniki badań półizolujących kryształów GaAs, InP ;
- rozdział szósty zawiera podsumowanie wykonanej pracy oraz wnioski poznawcze i praktyczne ;
- w rozdziale siódmym zaproponowano kierunki dalszych badań struktury defektowej półprzewodników  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  .

## 2. WZROSTOWE DEFEKTY PUNKTOWE W PÓLPRZEWODNIKACH $A^{III}B^V$

### 2.1. Defekty rodzime

W kryształach związków binarnych grupa rodzimych defektów punktowych jest znacznie szersza niż w półprzewodnikach jednoskładnikowych. W monokryształach związków  $A^{III}B^V$  występują bowiem luki ( $V_A, V_B$ ), atomy międzywęzłowe ( $A_i, B_i$ ) i defekty antystrukturalne ( $B_A, A_B$ ) obu składników oraz kompleksy, które mogą być złożone z różnego rodzaju defektów rodzimych. Do niedawna uważano, że dominującymi defektami samoistnymi w związkach  $A^{III}B^V$  są luki w obu podsięciach i właśnie z nimi wiązano podstawowe zmiany własności kryształów wywołane odchyleniami od składu stechiometrycznego [53-55]. Podkreślano przy tym, że ze względu na określoną szerokość obszaru homogeniczności oraz fakt tworzenia roztworu podstawieniowego przez nadmiarowe atomy składników, koncentracja luk w tych związkach może sięgać  $10^{18} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  [53,54]. Przy pomocy dokładnych pomiarów stałej sieci GaAs i InAs pokazano [56,57], że nadmiarowe składniki III grupy (Ga i In) rzeczywiście tworzą roztwory stałe podstawieniowe i w niestechiometrycznych kryształach z ich nadmiarem, dominującymi defektami samoistnymi są luki arsenowe ( $V_{As}$ ). Składniki V grupy wbudowują się jednak zarówno podstawieniowo jak i międzywęzłowo [56,57]. Tak więc, przy nadmiarze arsenu w GaAs mogą jednocześnie występować luki galowe ( $V_{Ga}$ ) oraz atomy międzywęzłowe  $As_i$ .

Generacja defektów samoistnych jest procesem endotermicznym, w wyniku którego powstaje roztwór stały defektów w sieci krystalicznej. Koncentracja tych defektów może być określona równaniem [58]:

$$N_{def} = A \exp(\Delta S_{def}/k) \exp(-\Delta H_{def}/kT) \quad , \quad (1)$$

gdzie  $A$  jest stała,  $\Delta H_{def}$  - zmianą entalpii kryształu konieczną do powstania defektu,  $\Delta S_{def}$  - zmianą entropii kryształu,  $k$  - stała Boltzmanna, a  $T$  - temperaturą w skali bezwzględnej. Ponieważ czynnik entropijny jest niezależny od temperatury, parametrem określającym koncentrację defektów samoistnych jest zmiana entalpii  $\Delta H_{def}$ . Teoretyczne wartości [59] entalpii tworzenia luk, defektów antystrukturalnych oraz par antystrukturalnych  $B_A A_B$  dla kilku związków  $A^{III}B^V$  zamieszczono w tabeli 1.

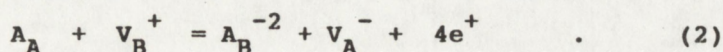
Tabela 1  
Wartości entalpii tworzenia defektów samoistnych w półprzewodnikach  $A^{III}B^V$  [59].

Materiał (AB)	$\Delta H_{def}(V_A)$	$\Delta H_{def}(V_B)$	$\Delta H_{def}(B_A)$	$\Delta H_{def}(A_B)$	$\Delta H_{def}(B_A A_B)$
	eV	eV	eV	eV	eV
GaAs	2,31 (1,6)*	2,31 (2,0)	0,35	0,35	0,7
GaP	2,6 (2,7)	2,86 (1,6)	0,38	0,68	1,06
InP	2,47 (1,5)	1,87 (1,3)	0,42	0,89	1,30

\*) W nawiasach przedstawiono dane z pracy [60]

Wartości entalpii procesu generacji rodzimych defektów międzywęzłowych nie zostały dotychczas określone dla wszystkich związków wymienionych w tabeli 1. Dla GaAs wartości entalpii tworzenia galu i arsenu międzywęzłowego wynoszą odpowiednio  $\Delta H_{def}(Ga_i) > 2,2$  eV [59] i  $\Delta H_{def}(As_i) = 1,25$  eV [60]. Reasumując, można stwierdzić, że pomiędzy wartościami entalpii tworzenia poszczególnych defektów samoistnych w półprzewodnikach  $A^{III}B^V$  zachodzi zależność  $\Delta H_{def}(B_A) < \Delta H_{def}(A_B) < \Delta H_{def}(B_A A_B) < \Delta H_{def}(B_i) < \Delta H_{def}(V_A) < \Delta H_{def}(V_B) < \Delta H_{def}(A_i)$ .

Z powyższej zależności wynika, że w związkach  $A^{III}B^V$  mogą być duże koncentracje defektów antystrukturalnych. Ponadto, w przeciwieństwie do związków  $A^{II}B^{VI}$ , nawet znaczne odchylenia od stechiometrii bardzo słabo wpływają na koncentrację nośników ładunku [59]. Zjawisko to może być spowodowane kompensacją luk przez defekty antystrukturalne, generowane w temperaturze wzrostu kryształu, a także w niższych temperaturach podczas jego chłodzenia. W wyniku oddziaływania naładowanych luk z atomami w położeniach podstawieniowych zachodzi reakcja [59] :

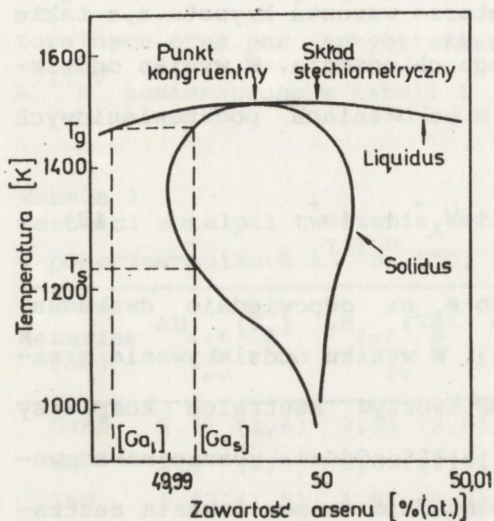


Defekty antystrukturalne typu  $A_B$  lub  $B_A$  są odpowiednio dwuładunkowymi akceptorami lub donorami [59]. W wyniku oddziaływania z naładowanymi lukami mogą one np. w GaP tworzyć neutralne kompleksy typu  $(V_P^+ Ga_P^{-2} V_P^+)$  i  $(V_{Ga}^- P_{Ga}^{+2} V_{Ga}^-)$  [59]. Oddziaływanie naładowanych luk między sobą może również prowadzić do powstawania neutralnych kompleksów np.  $(V_{Ga}^- V_P^+)$  [59]. Tak więc, powstawanie neutralnych kompleksów, złożonych z naładowanych defektów rodzimych, jest również przyczyną słabej zależności koncentracji nośników ładunku w związkach  $A^{III}B^V$  od odchylenia od składu stechiometrycznego.

### 2.1.1. Defekty rodzime w monokryształach litych

Wpływ wielkości odchylenia od stechiometrii na strukturę defektową danego związku  $A^{III}B^V$  zależny jest od kształtu obszaru homogeniczności. Hipotetyczny wykres fazowy układu Ga-As [61], ilustrujący istotne cechy obszaru homogeniczności GaAs przedstawiono na rys.1. Należy zwrócić uwagę (rys.1), że maksymalną temperaturą topnienia, w której skład cieczy i krystalizującego związku jest

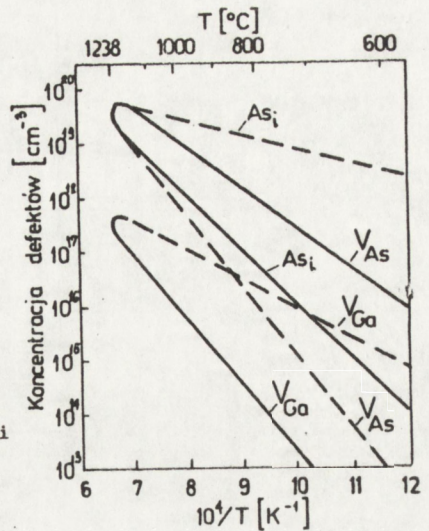
jednakowy (punkt kongruentny), charakteryzuje się materiał bogatszy w gal. Odchylenia składu odpowiadającego punktowi kongruentnemu od składu stechiometrycznego są bardzo małe i trudne do określenia przy pomocy precyzyjnych pomiarów gęstości i stałej sieci ze względu na zbyt małą dokładność wyznaczania mas atomowych Ga i As [56].



Rys.1. Hipotetyczny wykres fazowy Ga-As, ilustrujący zakres rozpuszczalności Ga i As w fazie stałej GaAs [61].

Dlatego też fakt, czy punkt kongruentny jest przesunięty w kierunku nadmiaru Ga bądź nadmiaru As, nie został dotychczas jednoznacznie ustalony. Wyniki niektórych prac [62,63] wskazują na jego położenie po arsenowej stronie wykresu fazowego. Zgodnie z teoretycznymi obliczeniami krzywych solidusa [64], określających konfigurację obszaru homogeniczności GaAs, maksymalną temperaturę topnienia charakteryzuje się materiał, w którym koncentracja nadmiarowych atomów Ga wynosi  $\sim 1,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Obliczenia te, uwzględniające termochemiczne reakcje pomiędzy defektami, pozwoliły również na wyznaczenie [64] zmian koncentracji trzech głównych defektów rodzimych:  $As_i$ ,  $V_{As}$  i  $V_{Ga}$  wzdłuż granicy obszaru homogeniczności (rys.2).





Rys.2. Zmiany koncentracji defektów punktowych w GaAs określone wzdłuż granicy rozpuszczalności w fazie stałej [64]. Linie ciągłe - nadmiar galu, linie przerywane - nadmiar arsenu.

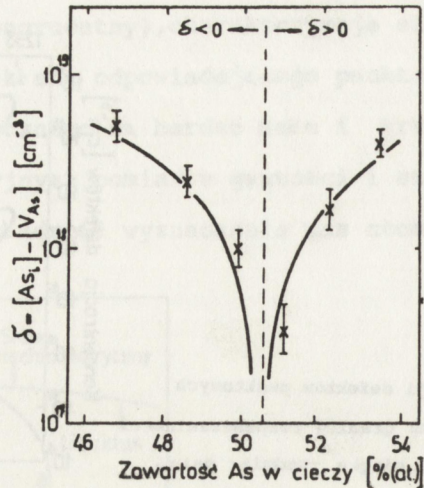
Z przebiegu krzywych przedstawionych na rys.2 wynika, że dominującym mechanizmem generacji defektów rodzimych podczas otrzymywania kryształów GaAs metodą krystalizacji kierunkowej jest mechanizm typu Frenkela

$$As_{AS} = As_i + V_{AS} \quad (3)$$

Tak więc, w kryształach z nadmiarem As dominuje koncentracja międzywęzłowych atomów arsenu  $[As_i]$ , zaś w kryształach z nadmiarem Ga dominuje koncentracja luk arsenowych  $[V_{AS}]$ . Odchylenie kryształu od stechiometrii  $\delta$  można określić poprzez różnicę

$$\delta = [As_i] - [V_{AS}] \quad (4)$$

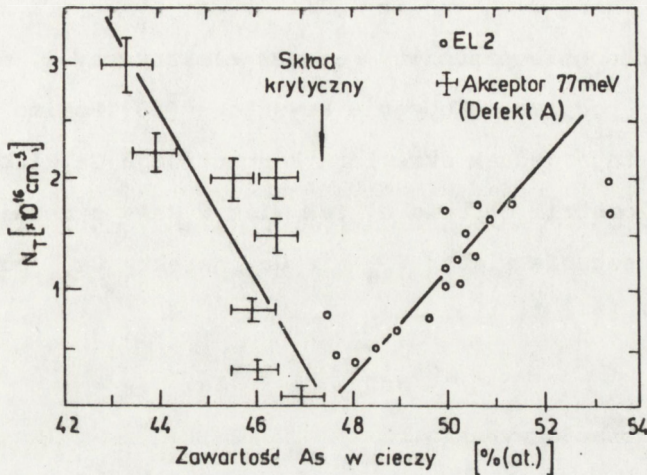
Jak wykazały badania eksperymentalne, przeprowadzone przez Bublaka i współpracowników [65], parametr  $\delta$  zmienia się w zakresie od  $-4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  - przy zawartości arsenu w cieczy  $[As_1] = 46 \text{ \% (at.)}$  do  $+3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  przy  $[As_1] = 53,5 \text{ \% (at.)}$ . Zależność parametru  $\delta$  od zawartości arsenu w cieczy w zakresie od 46  $\text{\% (at.)}$  do 54  $\text{\% (at.)}$  ilustruje rys.3 [61].



rys.3. Zależność niestechiometryczności kryształu ( $\delta$ ) od zawartości arsenu w cieczy. Punkty eksperymentalne określone zostały przez Bubluka i współpracowników [65]. Linie ciągłe są dopasowane teoretycznie przy założeniu  $\delta = \delta_{As}$  [61]. Kryształ stechiometryczny otrzymywany jest z cieczy o zawartości arsenu  $[As_1]=50,5$  % (at.).

Wykres przedstawiony na rys.3 jest bardzo cenny z technologicznego punktu widzenia gdyż pokazuje, że kryształy o składzie stechiometrycznym otrzymywane są z cieczy zawierającej nadmiar arsenu ( $[As_1] = 50,5$  % (at.)). Należy podkreślić fakt, że koncentracja defektów antystrukturalnych, odpowiadająca obserwowanym przez Bubluka i współpracowników [65] zmianom gęstości GaAs, wywołanym zmianami zawartości arsenu w cieczy w zakresie 46 - 54 % (at.), jest rzędu  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Wartość ta jest nieprawdopodobnie duża i sugeruje, że defekty antystrukturalne nie są generowane bezpośrednio podczas krystalizacji [61,65] lecz w wyniku reakcji pomiędzy defektami, zachodzących podczas chłodzenia kryształu. Wpływ niestechiometrii cieczy na koncentrację defektów antystrukturalnych ilustrują dane eksperymentalne [66,67] przedstawione na rys.4. Wyniki te (rys.4) otrzy-

mane zostały poprzez pomiar koncentracji głębokich centrów akceptorowych A, identyfikowanych z  $Ga_{As}$  [66], oraz pomiar koncentracji centrów EL2, związanych z  $As_{Ga}$  [67].



Rys.4. Zestawienie zależności koncentracji centrów EL2 ( $As_{Ga}$ ) i koncentracji akceptorów A ( $Ga_{As}$ ) od zawartości arsenu w cieczy. Punkty eksperymentalne określone zostały odpowiednio przez Holmesa et al. [67] i Elliota et al. [66]. Minimalna koncentracja centrów defektowych występuje w kryształach otrzymywanych z cieczy o zawartości arsenu  $[As_1]=47,5\%$  (at.). Linie ciągłe zostały dopasowane do punktów eksperymentalnych zgodnie z modelem przedstawionym w pracy [61].

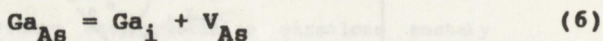
Porównując dane przedstawione na rys.3 i rys.4, łatwo można zauważyć, że przy tej samej zawartości As w cieczy koncentracja defektów antystrukturalnych jest o dwa rzędy wielkości niższa od koncentracji defektów Frenkela. Ponadto, skład cieczy ( $[As_1] \approx 47,5\%$  (at.)), przy którym półizolujący GaAs staje się materiałem typu p, nie odpowiada składowi cieczy ( $[As_1] \approx 50,5\%$  (at.)), z której powstaje materiał o składzie stechiometrycznym. Oba te fakty wyraźnie sugerują, że centra A i EL2 mogą powstawać w wyniku reakcji defek-

tów Frenkela w podsieci Ga, które są w znacznej mniejszości, z będącymi w dużym nadmiarze defektami Frenkela w podsieci As [61].

Defekty Frenkela w podsieci Ga, generowane wskutek reakcji :



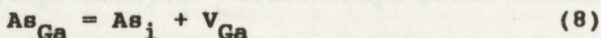
mają prawdopodobnie przeciwny ładunek elektryczny i mogą silnie rekombinować podczas chłodzenia kryształu [68]. Pomimo rekombinacji, zawsze pozostaje jednak określona koncentracja  $Ga_i$  lub  $V_{Ga}$  zależna od stechiometrii materiału. Tak więc, w GaAs z nadmiarem Ga, zawierającym znacznie więcej  $V_{As}$  niż  $Ga_i$ , defekty  $Ga_{As}$  powstają w wyniku reakcji [61] :



a ich koncentracja wynosi :

$$[Ga_{As}] = [Ga_i] = [Ga_i]_0 - [V_{Ga}]_0 \quad (7)$$

Indeksem "0" oznaczono w równaniu (7) początkowe koncentracje  $Ga_i$  i  $V_{Ga}$ , istniejące w temperaturze bliskiej temperatury topnienia GaAs. W materiale z nadmiarem As, w którym koncentracja  $As_i$  jest znacznie większa od koncentracji  $V_{Ga}$ , defekty  $As_{Ga}$  mogą powstawać w wyniku reakcji :



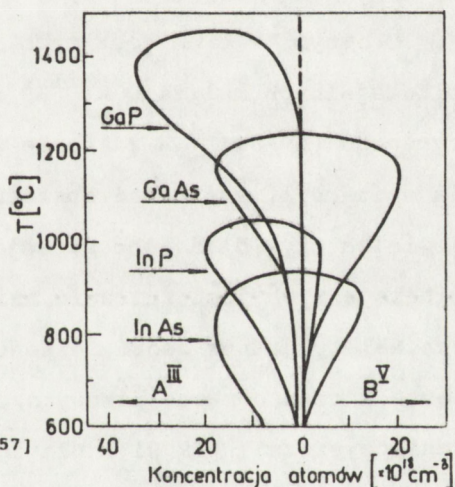
zaś ich koncentracja równa jest [61]

$$[As_{Ga}] = [V_{Ga}] = [V_{Ga}]_0 - [Ga_i]_0 \quad (9)$$

Koncentracje defektów  $Ga_{As}$  i  $As_{Ga}$  w funkcji zawartości arsenu w cieczy, obliczone na podstawie równań (7) i (9) [61], przedstawiono liniami ciągłymi na rys 4. Widoczne jest bardzo dobre dopasowanie obliczeń teoretycznych do danych eksperymentalnych, potwierdzające przedstawiony powyżej mechanizm powstawania defektów antystrukturalnych.

ralnych  $Ga_{As}$  i  $As_{Ga}$  podczas wzrostu kryształów GaAs. Należy podkreślić, że mechanizm ten może być także odpowiedzialny za powstawanie kompleksów  $As_{Ga}As_i$  lub  $As_{Ga}V_{As}$ , z którymi często identyfikowany jest defekt EL2 [61]. Koncentracja tych kompleksów zależna jest głównie od koncentracji  $As_{Ga}$  ze względu na bardzo duży nadmiar  $As_i$  oraz  $V_{As}$  w stosunku do koncentracji  $V_{Ga}$  (rys.2). Zgodnie z hipotezą, że koncentracja defektów antystrukturalnych określona jest poprzez koncentrację defektów typu Frenkela w podsieci galowej, w niedomieszkowanym GaAs otrzymywanym z fazy ciekłej nie może być jednocześnie dużej koncentracji defektów A i EL2. Dotychczasowe wyniki eksperymentalne nie przeczą tej hipotezie [61].

Obszary homogeniczności GaAs oraz kilku innych związków  $A^{III}B^V$ , określone metodami półempirycznymi [57], porównano na rys.5.



Rys.5. Porównanie zakresów rozpuszczalności składników A i B dla różnych związków  $A^{III}B^V$  [57]

W przypadku InP i GaP widoczne jest wyraźne przesunięcie punktu kongruentnego w kierunku nadmiaru atomów pierwiastka III grupy. Zakończenia stechiometrii podczas krystalizacji tych materiałów powodują, podobnie jak w GaAs, powstawanie defektów Frenkela w podsieci składnika B [57] -  $V_B$  w przypadku nadmiaru składnika A oraz  $B_i$

w przypadku nadmiaru składnika B. Ponadto, dla małych odchyłań od składu stechiometrycznego (rzędu kilku % (at.)) nie występuje rozpad roztworów stałych, utworzonych przez jeden ze składników. Przy większych odchyleniach od stechiometrii, roztwór stały, powstały z udziałem nadmiarowego składnika, ulega dekompozycji, w wyniku której tworzą się mikrowydzienia drugiej fazy. Stwierdzono [57], że rozkład roztworów przesyconych atomami składnika A inicjowany jest poprzez generację defektów typu Frenkela  $A_A \rightarrow V_A + A_i$ . Struktura defektowa materiału, powstała po procesie homogenizacji, zależy jednak nie tylko od defektów rodzimych ale również od rodzaju i koncentracji domieszek [57].

#### 2.1.2 . Defekty rodzime w warstwach epitaksjalnych

Głównym źródłem rodzimych defektów punktowych w warstwach epitaksjalnych związków  $A^{III}B^V$  są odchylenia od składu stechiometrycznego [69-81]. W zakresie temperatur od 600 do 900 °C, typowym dla epitaksji, szerokość obszaru homogeniczności GaAs i GaP jest niewielka (rys.5) i koncentracja defektów rodzimych w warstwach epitaksjalnych jest znacznie mniejsza niż w monokryształach litych. Należy jednak dodać, że koncentracja tych defektów jest współmierna, a często nawet przewyższa koncentrację śladowych domieszek (zanieczyszczeń) [69,81]. Dlatego też, defekty rodzime mają silny wpływ na elektryczne i luminescencyjne własności warstw epitaksjalnych [69].

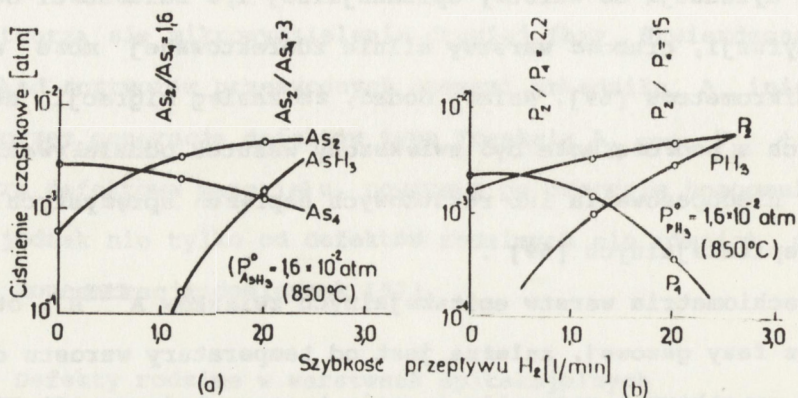
Istotną rolę w formowaniu się struktury defektowej warstw odgrywa monokrystaliczne podłoże. Wskutek fluktuacji składu cieczy podczas krystalizacji kierunkowej [69], koncentracja defektów rodzimych w płytkach podłożowych może być rzędu  $10^{18} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Po-

nadto, wzrost koncentracji tych defektów w warstwie przypowierzchniowej płytek podłożowych może być spowodowany obróbką mechaniczną lub chemiczną płytek przed procesem epitaksji oraz obróbką termiczną w reaktorze. Podczas wzrostu epitaksjalnego defekty z podłoża dyfundują do warstwy epitaksjalnej i, w zależności od szybkości dyfuzji, grubość warstwy silnie zdefektowanej może wynosić kilka mikrometrów [69]. Należy dodać, że zasięg migracji defektów rodzimych z podłoża może być zwiększony wskutek oddziaływania dyslokacji niedopasowania lub resztkowych naprężeń sprężystych w warstwach epitaksjalnych [69].

Stechiometria warstw epitaksjalnych związków  $A^{III}B^V$ , otrzymywanych z fazy gazowej, zależy od temperatury wzrostu oraz od ciśnienia cząstkowych reagentów w gazie transportującym [69-71]. Ciśnienia te są sterowane zewnętrznie poprzez regulację szybkości przepływu reagentów i gazu nośnego (najczęściej  $H_2$ ). Parametrem określającym skład fazy gazowej jest stosunek koncentracji składnika III grupy [ $A^{III}$ ] do koncentracji składnika V grupy [ $B^V$ ] w fazie gazowej. W przypadku osadzania warstw epitaksjalnych GaAs lub GaP metodą wodorkową, źródłem As lub P jest odpowiednio  $AsH_3$  bądź  $PH_3$ , a źródłem Ga jest GaCl, powstający podczas przepływu HCl nad podgrzewanym galem. Temperatura wzrostu warstw wynosi zazwyczaj od 700 do 900°C [70]. Odmiana metody wodorkowej, znana pod nazwą MOVPE (Metal Organic Vapour Phase Epitaxy) jest metoda polegająca na zastosowaniu jako źródła galu związku metaloorganicznego np. trójmetylu galu (TMGa) [70,81]. Zaletą tej metody jest możliwość osadzania warstw w niższych temperaturach, w zakresie 600 - 750°C.

Rozkład termiczny  $AsH_3$  lub  $PH_3$  zachodzi w strefie mieszania, w której temperatura jest o około 100°C wyższa niż w strefie osa-

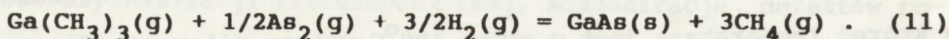
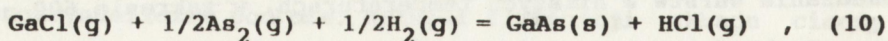
dzania [71]. W wyniku rozkładu termicznego tych związków powstają dwu- i czteroatomowe molekuly  $As_2$  i  $As_4$  lub  $P_2$  i  $P_4$ . Zależności ciśnien cząstkowych tych molekuł od szybkości przepływu  $H_2$ , odpowiednio w układzie  $AsH_3-H_2$  i  $PH_3-H_2$ , przedstawiono na rys.6.



Rys.6. Zmiany ciśnien cząstkowych  $AsH_3$ ,  $As_4$  i  $As_2$  w układzie  $AsH_3 - H_2$  (a) i  $PH_3$ ,  $P_4$  i  $P_2$  w układzie  $PH_3 - H_2$  (b) w funkcji szybkości przepływu  $H_2$  [71].

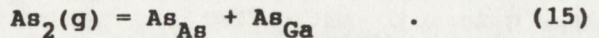
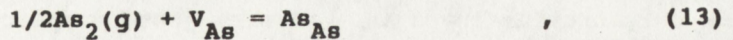
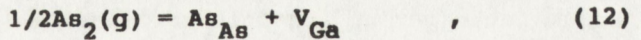
Jak wynika z powyższych zależności, ciśnienia cząstkowe molekuł  $As_2$  i  $P_2$ , w zakresie typowych szybkości przepływu  $H_2$ , przewyższają ciśnienia cząstkowe molekuł  $As_4$  i  $P_4$ . Należy jednak zauważyć, że stosunek  $P_{P_2}/P_{P_4}$  jest przy dużych szybkościach przepływu  $H_2$  znacznie większy niż stosunek  $P_{As_2}/P_{As_4}$ .

Reakcje prowadzące do powstawania GaAs w fazie stałej przy udziale molekuł  $As_2$ , odpowiednio metodę wodorkową lub metodą MOCVD, można przedstawić w postaci [70,71] :





W warunkach równowagi termicznej pomiędzy warstwą GaAs i fazą gazową, defekty rodzime mogą być generowane w wyniku następujących reakcji quasi-chemicznych [72-74] :



Stosując prawo działania mas do równań (11)-(15), koncentracje poszczególnych defektów można wyrazić poprzez ciśnienie cząstkowe  $P_{As_2}$  oraz stałe równowagi odpowiednich reakcji :

$$[V_{Ga}] = K_1 (P_{As_2})^{1/2} \quad , \quad (16)$$

$$[V_{As}] = 1/K_2 (P_{As_2})^{1/2} \quad , \quad (17)$$

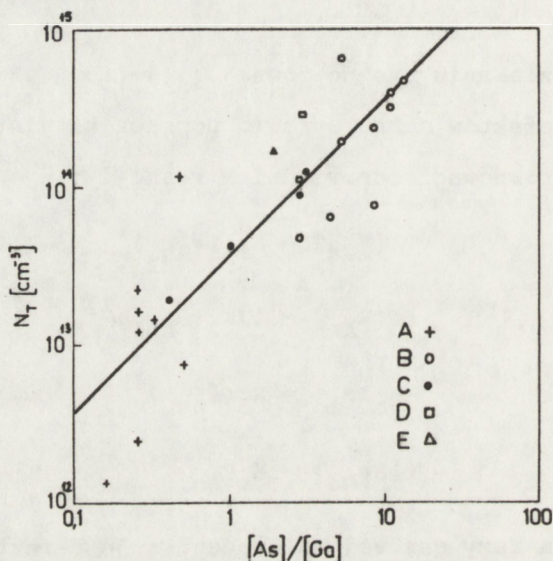
$$[As_i] = K_3 (P_{As_2})^{1/2} \quad , \quad (18)$$

$$[As_{Ga}] = K_4 P_{As_2} \quad . \quad (19)$$

Wpływ składu fazy gazowej na koncentracje defektów rodzimych, wyrażone równaniami (16)-(19), staje się bardziej widoczny jeśli przyjmiemy  $P_{As_2} \sim [As]/[Ga]$  [73]. Łatwo można zauważyć, że w określonej temperaturze wzrostu, stosunek  $[As]/[Ga]$  determinuje strukturę defektową materiału. Przy nadmiarze galu w fazie gazowej, dominującymi defektami są luki arsenowe. W przypadku nadmiaru As, dominuje koncentracja defektów antystrukturalnych  $As_{Ga}$ .

Na rys.7 przedstawiono zależność koncentracji centrów EL2 w warstwach epitaksjalnych GaAs od stosunku  $[As]/[Ga]$  w fazie gazowej. Charakter tej zależności określono metodą najmniejszych kwa-

dratów na podstawie wyników eksperymentalnych, opublikowanych w pracach [75-79]. Przy współczynniku korelacji 0,92, nachylenie prostej, przedstawionej na rys.7, wynosi  $1 \pm 0,2$ . Wynik ten oznacza, że koncentracja centrów EL2 jest proporcjonalna do stosunku  $[As]/[Ga]$  w fazie gazowej. Zgodnie z równaniem (19), koncentracja defektów antystrukturalnych  $As_{Ga}$  również jest proporcjonalna do stosunku  $[As]/[Ga]$ . Tak więc reakcja (15) odgrywa istotną rolę w procesie generacji centrów EL2 w warstwach epitaksjalnych GaAs.



Rys.7. Zależność koncentracji centrów EL2 w warstwach epitaksjalnych GaAs od stosunku koncentracji As do koncentracji Ga w fazie gazowej. Punkty doświadczalne: (A)-Li et al. [75], (B)-Bhattacharya et al. [76], (C)-Miller et al. [77], (D)-Zou [78], (E)-Diegner et al. [79]. Linia ciągła - prosta wyznaczona metodą regresji liniowej.

Analiza procesu generacji defektów rodzimych w warstwach epitaksjalnych związków  $A^{III}B^V$ , przedstawiona na przykładzie GaAs, wskazuje na silną zależność struktury defektowej warstw od składu fazy gazowej. Otrzymywanie warstw o założonej strukturze defektowej jest jednak bardzo trudne ze względu na fluktuacje składu fazy ga-

zowej, spowodowane znacznymi odchyleniami od równowagi podczas wzrostu epitaksjalnego [69-71]. W strefie osadzania zachodzi wiele reakcji chemicznych, w których biorą udział różnorodne lotne związki. W tych warunkach główną rolę zaczyna odgrywać nie tylko równowaga międzyfazowa ale przede wszystkim równowaga chemiczna. Ponadto, procesy transportu masy i adsorpcji produktów reakcji na podłożu mogą również w istotnym stopniu wpływać na stechiometrię warstw [69, 70]. Tak więc, niewielkie zmiany temperatury i szybkości przepływu reagentów mogą powodować istotne zmiany koncentracji defektów rodzimych w warstwach epitaksjalnych.

## 2.2. Domieszki

Domieszki są defektami punktowymi, które w bardzo szerokim zakresie mogą zmieniać własności elektryczne i optyczne półprzewodników  $A^{III}B^V$ . Z technologicznego punktu widzenia, można wyróżnić dwa rodzaje domieszek: domieszki celowo wprowadzane do materiału i domieszki śladowe (zanieczyszczenia), dostające się w sposób niezamierzony podczas wytwarzania materiału. Koncentracja tych ostatnich zależy od czystości materiałów wyjściowych i pomocniczych oraz od warunków krystalizacji. W niedomieszkowanych monokryształach otrzymywanych z fazy ciekłej, koncentracja zanieczyszczeń wynosi zazwyczaj  $5 \times 10^{15} - 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  [35,80]. W warstwach epitaksjalnych otrzymywanych z fazy gazowej, koncentracja zanieczyszczeń zawiera się najczęściej w przedziale  $10^{13} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  [69,81].

Szczególnie silny wpływ domieszek na koncentrację i ruchliwość nośników ładunku powoduje, że jakość związków  $A^{III}B^V$ , z punktu widzenia przydatności do wytwarzania wielu nowoczesnych przyrządów, zależy głównie od koncentracji zanieczyszczeń. W przypadku niedomieszkowanego GaAs, koncentracja krzemu powyżej

$5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  dyskwalifikuje ten materiał jako materiał wyjściowy do produkcji tranzystorów MESFET [35,80]. Należy dodać, że własności półizolujące niedomieszkowanego GaAs uzyskiwane są poprzez kompensację płytkich akceptorów, których źródłem są śladowe atomy węgla [35], głębokimi centrami donorowymi EL2 [35]. Dużą ruchliwość elektronów w warstwach epitaksjalnych GaAs, GaInAs i InP, konieczną do działania diod Gunna i tranzystorów typu HEMT, można otrzymać wówczas, jeśli koncentracja zanieczyszczeń nie przekracza  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  [81]. Głębokie domieszki, na przykład Cu, Fe i Ni, są centrami rekombinacji niepromienistej i ich koncentracja w materiałach elektroluminescencyjnych (GaAs, GaAsP, GaP, AlGaAs) powinna być mniejsza niż  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  [1,4,82].

Atomy domieszek mogą być rozmieszczone w węzłach lub międzywęzłach sieci krystalicznej. Domieszka międzywęzłowa nie uczestniczy w tworzeniu wiązania chemicznego i w zależności od jej struktury elektronowej może być wieloładunkowym centrum donorowym lub akceptorowym [3]. Domieszki podstawieniowe, które w związkach  $A^{III}B^V$  mogą występować w podsieci A lub podsieci B, biorą udział w wiązaniach utworzonych przez zhybrydyzowane orbitale  $sp^3$ . Zależnie od konfiguracji elektronowej, a w szczególności od liczby elektronów walencyjnych, możemy wyróżnić następujące grupy domieszek: domieszki izowalencyjne (izoelektronowe), domieszki monowalencyjne i domieszki multiwalencyjne [3].<sup>23</sup>

Domieszka izowalencyjna, często stosowana w technologii GaAs, jest In ( $5s^2 5p^1$ ). Krystalizacja kierunkowa stopionego GaAs z dodatkiem ~1 % (at.) indu pozwala na otrzymywanie monokryształów o bardzo małej gęstości dyslokacji ( $< 500 \text{ cm}^{-2}$ ) [70]. Śladową domieszka izowalencyjna, występującą zwłaszcza w monokryształach wyciąga-

nych z cieczy metodą Czochralskiego pod osłoną stopionego  $B_2O_3$ , jest bor ( $2s^2 2p^1$ ) [46]. Zawartość boru w monokryształach GaAs może wynosić od 0,1 do 10 ppm [35]. Azot ( $2s^2 2p^3$ ) jest domieszką izowalencyjną stosowaną w celu polepszenia własności luminescencyjnych związków  $A^{III}B^V$  (GaAs, GaP, GaInP), charakteryzujących się skończoną przerwą energetyczną. Zastąpienie atomu fosforu ( $3s^2 3p^3$ ) przez atom azotu, np. w sieci krystalicznej GaP, powoduje silne lokalne zaburzenie potencjału sieci wywołane dużą różnicą pomiędzy tetraedrycznymi promieniami kowalencyjnymi fosforu (1,1Å) i azotu (0,7Å) [49]. W wyniku tej krótkozasięgowej perturbacji periodyczności potencjału powstają płytkie pułapki elektronowe, położone w odległości ~0,01 eV od dna pasma przewodnictwa [84]. Wskutek oddziaływania coulombowskiego elektronów, wychwyconych przez te pułapki, z dziurami w pasmie walencyjnym, tworzą się ekscytony, których promienisty rozpad jest źródłem fotonów [84]. Atomy azotu spełniają w ten sposób rolę centrów rekombinacji promienistej.

Domieszki monowalencyjne, w których liczba elektronów walencyjnych różni się o  $\pm 1$  od liczby elektronów walencyjnych w atomach macierzystych, są w większości płytkimi akceptorami lub donorami. Grupę tę stanowią takie pierwiastki jak: Zn ( $3d^{10} 4s^2$ ), C ( $2s^2 2p^2$ ), Si ( $3s^2 3p^2$ ), Sn ( $5s^2 5p^2$ ), O ( $2s^2 2p^4$ ), S ( $3s^2 3p^4$ ), Se ( $4s^2 4p^4$ ) i Te ( $5s^2 5p^4$ ). Koncentracja tych pierwiastków determinuje położenie poziomu Fermiego oraz silnie wpływa na ruchliwość nośników ładunku.

Domieszki multiwalencyjne, takie jak Cu ( $3d^{10} 4s^1$ ) oraz metale przejściowe: Cr ( $3d^5 4s^1$ ), Mn ( $3d^5 4s^2$ ), Fe ( $3d^6 4s^2$ ), Co ( $3d^7 4s^2$ ) i Ni ( $3d^8 4s^2$ ) wytwarzają znacznie głębsze stany związane niż domieszki monowalencyjne i wpływają głównie na czas życia nośników

ładunku. Niektóre z nich, na przykład Cr w GaAs lub Fe w InP, powodują silną kompensację płytkich domieszek i umożliwiają otrzymanie materiału półizolującego. Miedź charakteryzuje się dużym współczynnikiem dyfuzji w związkach  $A^{III}B^V$  [85] i często występuje jako domieszka śladowa, powodująca niekorzystne zmiany ich własności. Konfiguracja elektronowa rdzenia atomowego miedzi jest identyczna z konfiguracją rdzeni atomowych Ga ( $3d^{10}4s^24p^1$ ) i As ( $3d^{10}4s^24p^3$ ). Ponadto atom Cu posiada o 2 elektrony walencyjne mniej od atomu Ga i umieszczony w podsieci Ga powinien być w GaAs podwójnym akceptorem. Sugestia ta jest zgodna z wynikami eksperymentalnymi stwierdzającymi występowanie w GaAs dwóch poziomów akceptorowych miedzi  $E_V + 0,15$  eV i  $E_V + 0,45$  eV [85]. Zgodnie z konfiguracją elektronową Ga i As, defekt antystrukturalny  $Ga_{As}$  ( $\Delta Z = -2$ ) jest również podwójnym akceptorem wytwarzającym stany związane  $E_V + 0,077$  eV i  $E_V + 0,23$  eV [86]. Analogicznie, defekt  $As_{Ga}$  ( $\Delta Z = +2$ ) jest podwójnym donorem, charakteryzującym się głębokimi poziomami  $E_V + 0,75$  eV ( $As_{Ga}^{0/+}$ ) i  $E_V + 0,5$  eV ( $As_{Ga}^{+/+}$ ) [87].

W tabeli 2 zestawiono wartości koncentracji zanieczyszczeń, wykrytych [86] w kryształach półizolującego GaAs. Kryształy te wyciągane były z niedomieszkowanej cieczy metodą Czochralskiego pod osłoną  $B_2O_3$ , zwana w skrócie metodą LEC (Liquid Encapsulated Czochralski), w tym samym urządzeniu wysokociśnieniowym firmy Metals Research. Badania zawartości zanieczyszczeń przeprowadzono metodą spektroskopii masowej ze źródłem iskrowym, wykorzystując próbki z monokryształów wyciąganych z tygli kwarcowych oraz z tygli wykonanych z pirolitycznego azotku boru (pBN) [88]. Dla porównania, zamieszczono także wyniki analizy spektralnej kryształów GaAs:Cr, otrzymanych metodą Bridgmana, których parametry spełniły wymagania dla zastosowań do wytwarzania układów scalonych [35].

Tabela 2

Zestawienie wartości koncentracji zanieczyszczeń istniejących w półizolującym GaAs. Porównanie materiału niedomieszkowanego [88] i domieszkowanego Cr [35].

Pierwiastek chemiczny	GaAs (niedom.) MR-A (tygiel SiO <sub>2</sub> ) (cm <sup>-3</sup> )	GaAs (niedom.) MR-B (tygiel PBN) (cm <sup>-3</sup> )	GaAs:Cr (ładka SiO <sub>2</sub> ) (cm <sup>-3</sup> )
B	6,6x10 <sup>15</sup>	4,4x10 <sup>15</sup>	< 2x10 <sup>14</sup>
C	≤ 4,4x10 <sup>16</sup>	≤ 4,4x10 <sup>16</sup>	nie wykryto
N	≤ 3,1x10 <sup>17</sup>	≤ 4,4x10 <sup>16</sup>	-
O	≤ 9,7x10 <sup>17</sup>	≤ 4,4x10 <sup>17</sup>	-
Na	< 1,3x10 <sup>15</sup>	< 8,9x10 <sup>14</sup>	-
Mg	4,4x10 <sup>14</sup>	3,5x10 <sup>14</sup>	4,5x10 <sup>14</sup>
Al	1,3x10 <sup>14</sup>	< 1,8x10 <sup>14</sup>	-
Si	4,4x10 <sup>15</sup>	3,1x10 <sup>14</sup>	2x10 <sup>16</sup>
S	4,4x10 <sup>15</sup>	6,6x10 <sup>15</sup>	3x10 <sup>15</sup>
Ca	4,4x10 <sup>16</sup>	1,3x10 <sup>16</sup>	-
Cr	< 1,3x10 <sup>14</sup>	< 2,2x10 <sup>14</sup>	3,1x10 <sup>16</sup>
Mn	< 8,9x10 <sup>13</sup>	< 1,8x10 <sup>14</sup>	4,7x10 <sup>14</sup>
Fe	1,3x10 <sup>14</sup>	< 2,2x10 <sup>14</sup>	4,7x10 <sup>15</sup>
Cu	< 1,8x10 <sup>14</sup>	< 2,7x10 <sup>14</sup>	-
Zn	< 4,4x10 <sup>14</sup>	6,6x10 <sup>14</sup>	-
Te	< 3,5x10 <sup>14</sup>	< 4,4x10 <sup>14</sup>	4x10 <sup>13</sup>
Se	-	-	3x10 <sup>14</sup>

Zastosowanie tygli z pBN, których cena wielokrotnie przewyższa cenę tygli kwarcowych, umożliwia obniżenie koncentracji krzemu w półizolującym GaAs o ponad rząd wielkości i uzyskanie ruchliwości nośników ładunku większej od 5000 cm<sup>2</sup>/Vs [35]. Należy podkreślić, że w kryształach otrzymywanych z tygli kwarcowych zawartość

krzemu i boru zależna jest od stężenia cząsteczek  $H_2O$  w  $B_2O_3$ . Ze wzrostem stężenia cząsteczek wody w topniku od 200 do 1000 ppm koncentracja Si maleje od  $\sim 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  do  $\sim 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  zaś koncentracja boru od  $\sim 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  do  $\sim 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  [35]. Zawartość pary wodnej w  $B_2O_3$  jest zatem parametrem krytycznym z punktu widzenia otrzymania GaAs o własnościach półizolujących metodą LEC i w przypadku suchego  $B_2O_3$  otrzymywany materiał staje się typu n. Optymalna zawartość  $H_2O$  w  $B_2O_3$  wynosi 700-800 ppm [35]. Zbyt duże stężenie cząsteczek wody w topniku wpływa bowiem na proces krystalizacji, powodując powstawanie zblizniaczeń [35,88]. W półizolującym GaAs otrzymywanym metodą Bridgmana zawartość węgla i boru jest bardzo niska natomiast duża jest koncentracja krzemu. Należy dodać, że poprzez prowadzenie procesu krystalizacji w atmosferze tlenu możliwe jest obniżenie zawartości krzemu w kryształach GaAs otrzymywanych tą metodą do  $\sim 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  [80]. Oprócz krzemu, śladową domieszką donorową jest także siarka. Na koncentrację siarki w kryształach GaAs dominujący wpływ ma czystość arsenu [35]. W zależności od producenta arsenu, koncentracja siarki w GaAs zawiera się w przedziale  $10^{14} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  [80]. Koncentracja innych zanieczyszczeń: Se, Te, Cr, Fe, Mn, Mg i Cu zależna jest przede wszystkim od czystości materiałów wsadowych i w dobrej klasy półizolującym GaAs wynosi zazwyczaj  $10^{13} - 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  [35]. Typowe wartości koncentracji Zn są w przedziale  $10^{14} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  [35].

Identyfikacja zanieczyszczeń w warstwach epitaksjalnych związków  $A^{III}B^V$  jest znacznie trudniejsza niż w litych monokryształach. Czułość spektroskopii masowej, a nawet intensywnie rozwijającej się w ostatnich latach techniki SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) jest bowiem zbyt mała do wykrywania śladowych domie-



szek, których zawartość może być poniżej 0,01 ppm. Tak więc, zamiast technik analitycznych, do identyfikacji zanieczyszczeń w warstwach epitaksjalnych stosowane są pomiary optyczne i elektryczne, umożliwiające wyznaczenie energii jonizacji domieszki. Najczęściej przeprowadzane są niskotemperaturowe (2-5 K) pomiary widm fotoluminescencji lub widm fotoprzewodnictwa oraz oparte na efekcie Halla pomiary temperaturowych zależności koncentracji i ruchliwości nośników ładunku [81].

W warstwach epitaksjalnych otrzymywanych z fazy gazowej, głównymi zanieczyszczeniami determinującymi koncentrację nośników ładunku są domieszki amfoteryczne: Si, Ge i C, które wbudowują się w podsieć zarówno składnika A jak i składnika B [81]. Sposób wbudowywania się tych domieszek zależy w dużym stopniu od warunków wzrostu warstwy. Podczas osadzania warstw GaAs w układzie Ga-AsCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>, zwiększenie ułamka molowego AsCl<sub>3</sub> w strumieniu gazów na wejściu do reaktora powoduje znaczne zmniejszenie zawartości Si w podsieci Ga [69]. W warstwach GaAs osadzanych metodą OMVPE, ze wzrostem szybkości przepływu AsH<sub>3</sub> wzrasta koncentracja donorów Si<sub>Ga</sub> oraz donorów Ge<sub>Ga</sub> i akceptorów Ge<sub>As</sub> maleje natomiast koncentracja akceptorów Si<sub>As</sub> [81]. Głównym źródłem krzemu w tych warstwach są prawdopodobnie metaloorganiczne związki Ga, w których zawartość krzemu jest zazwyczaj rzędu kilku ppm [81]. Nośnikiem śladowych atomów Ge jest prawdopodobnie AsH<sub>3</sub> [81]. Atomy węgla w warstwach epitaksjalnych otrzymywanych metodą OMVPE pochodzą z organicznych molekuł (np. CH<sub>4</sub>). Przy optymalnych warunkach wzrostu, koncentracja tych atomów może być niższa od 10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup> [81]. Stwierdzono [70,81], że akceptory C<sub>As</sub> bardzo często występują w warstwach otrzymywanych ze źródła TMGa. Zastosowanie TEGA (trójetylalu) po-

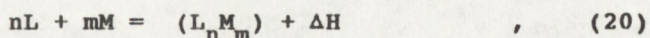
woduje zmniejszenie koncentracji akceptorów  $C_{As}$  poniżej granicy wykrywalności [81]. Domieszka śladowa, szczególnie silnie degradująca jakość warstw epitaksjalnych związków  $A^{III}B^V$ , jest tlen, którego obecność w strefie osadzania może być spowodowana nieszczelnością aparatury, desorpcją ze ścianek reaktora, nieodgazowaniem detali grafitowych lub zanieczyszczeniem reagentów, a w szczególności  $AsH_3$ . Należy podkreślić, że wpływ stężenia tlenu w fazie gazowej na koncentrację tlenu w warstwie epitaksjalnej jest różny w przypadku GaAs i AlGaAs. Jeśli strumień gazów zawiera kilka ppm  $O_2$  lub  $H_2O$  to koncentracja atomów tlenu w GaAs jest mniejsza niż  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  (granica wykrywalności metodą SIMS). Koncentracja tlenu w AlGaAs może być w tych warunkach rzędu  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  [81]. Tak więc, podczas osadzania warstw epitaksjalnych AlGaAs metodą OMVPE, zawartość tlenu w strumieniu gazów w strefie osadzania powinna być mniejsza od 0,0001 ppm [81].

### 2.3. Kompleksy

Kompleksy są złożonymi defektami punktowymi, powstającymi wskutek oddziaływania pomiędzy defektami prostymi, zlokalizowanymi w jednym węzle sieci krystalicznej lub w jednym międzywęzlu (defekty typu Frenkela, defekty antystrukturalne, atomy domieszek).

Oddziaływanie pomiędzy defektami zachodzi najczęściej podczas chłodzenia kryształu lub podczas obróbki termicznej, prowadzonej w celu otrzymania materiału o odpowiednich właściwościach elektrycznych lub optycznych [59,83]. Istnieje wówczas określone prawdopodobieństwo, że migrujące defekty proste zajmą sąsiednie miejsca w sieci krystalicznej. Właściwości kompleksów, charakteryzujących się mniejszą symetrią, mogą znacznie różnić się od właściwości poszczególnych defektów składowych.

Siły działające pomiędzy sąsiadującymi defektami mogą być wywołane oddziaływaniem coulombowskim, wiązaniami kowalencyjnymi, naprężeniami mechanicznymi bądź oddziaływaniem fononowym [89]. Powstawanie kompleksów w wyniku oddziaływania pomiędzy prostymi defektami L i M można opisać przy pomocy następującej reakcji quasi-chemicznej [55] :



gdzie  $\Delta H$  jest entalpią tworzenia kompleksu  $L_n M_m$ . Jeśli poszczególne defekty proste i utworzone przez nie kompleksy są statystycznie rozłożone, to zależność pomiędzy koncentracją kompleksów ( $L_n M_m$ ) i koncentracjami defektów biorących udział w reakcji (20) przybiera postać [89] :

$$\frac{[(L_n M_m)]}{[L]^n [M]^m} = K_{LM} = \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \quad , \quad (21)$$

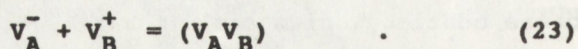
gdzie  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  jest zmianą energii swobodnej Gibbsa , a  $K_{LM}$  - stałą równowagi reakcji (20) . Wyrażając zmianę entropii  $\Delta S$  poprzez składową konfiguracyjną oraz składową związaną z drganiami sieci , stałą równowagi  $K_{LM}$  można określić równaniem [89] :

$$K_{LM} = z f \exp(-\Delta H/kT) \quad , \quad (22)$$

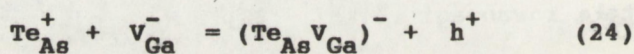
gdzie  $z$  jest liczbą defektów M znajdujących się w sieci krystalicznej w najbliższym sąsiedztwie defektu L, zaś  $f$  - parametrem określającym zmianę widma drgań sieci w otoczeniu powstającego kompleksu. Kompleks jest stabilny jeśli  $\Delta H \gg 2kT$  , to znaczy jeśli energia wiązania defektów tworzących kompleks jest większa od energii migracji termicznej .

Najprostszymi, a jednocześnie najczęściej występującymi kompleksami w związkach  $A^{III}B^V$  są podwójne luki ( $V_A V_B$ ) [90], powsta-

jące w wyniku reakcji :

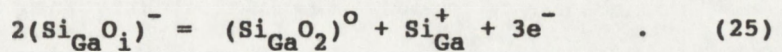


W widmie fotoluminescencji GaAs, z podwójnymi lukami ( $V_{Ga} V_{As}$ ) związany jest pik występujący przy energii fotonów  $\sim 0,96$  eV [90]. Istotny wpływ na własności elektryczne i optyczne GaAs mają kompleksy akceptorowe utworzone przez pływki donory i zjonizowane luki galowe  $V_{Ga}^-$  [91]. Kompleksy te powodują kompensację materiału, w wyniku której koncentracja elektronów określona z pomiarów współczynnika Halla jest mniejsza od koncentracji wprowadzonej domieszki. Zakładając obecność tych kompleksów, można także wyjaśnić charakter zmian koncentracji elektronów, zachodzących podczas obróbki termicznej GaAs oraz kształt krzywych rozpuszczalności Te, Sn i Ge w warstwach epitaksjalnych GaAs otrzymywanych z fazy gazowej lub z fazy ciekłej [91]. W GaAs domieszkowanym tellurem, kompleksy  $(Te_{As} V_{Ga})^-$ , powstające w wyniku reakcji :



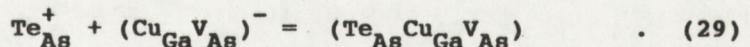
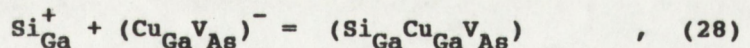
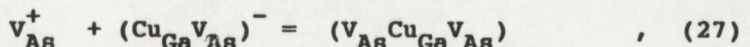
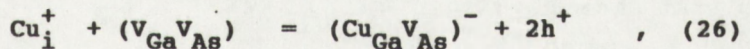
są centrami rekombinacyjnymi, powodującymi występowanie w widmie fotoluminescencji szerokiego piku przy energii 1,2eV [91]. Duża koncentracja kompleksów  $(Te_{As} V_{Ga})^-$ , istniejąca w materiale silnie domieszkowanym tellurem ( $n > 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ), powoduje, że obserwowane zmiany stałej sieci GaAs ( $\Delta a > 2 \times 10^{-4} \text{ \AA}$ ) w funkcji koncentracji Te są o ponad rząd wielkości większe od zmian określonych prawem Vegarda [91]. Po obróbce termicznej GaAs:Te powstają również międzywęzłowe pary  $Ga_i As_i$  [91]. W GaAs domieszkowanym Sn, kompleks  $(Sn_{Ga} V_{Ga})^-$  jest dominującym centrum akceptorowym, pomimo obecności akceptorów  $Sn_{As}^-$  [92]. Zaobserwowano [92] silny wpływ kompleksów

$(\text{Sn}_{\text{Ga}}\text{V}_{\text{Ga}})^{-}$  na ruchliwość nośników ładunku w warstwach epitaksjalnych GaAs osadzanych z roztworów z nadmiarem arsenu. W GaAs:Ge, oprócz kompleksów  $(\text{Ge}_{\text{Ga}}\text{V}_{\text{Ga}})^{-}$  powstają prawdopodobnie także neutralne pary  $(\text{Ge}_{\text{Ga}}\text{Ge}_{\text{As}})$  [72]. Podobnie, w GaAs:Si występują kompleksy  $(\text{Si}_{\text{Ga}}\text{V}_{\text{Ga}})^{-}$  oraz pary  $\text{Si}_{\text{Ga}}\text{Si}_{\text{As}}$  [93]. Obecność tlenu i krzemu w kryształach GaAs sprzyja powstawaniu kompleksów  $(\text{Si}_{\text{Ga}}\text{O}_i)^{-}$  [93]. Podczas obróbki termicznej kryształów, kompleksy te mogą ulegać transformacji zgodnie z reakcją [93] :



Należy podkreślić, że ze wzrostem temperatury do 1100 K reakcja (25) zachodzi głównie w prawą stronę i w jej wyniku powstają płytkie donory  $\text{Si}_{\text{Ga}}^{+}$ . W wyższych temperaturach, około 1200 K, reakcja ta przebiega w lewym kierunku i jej skutkiem jest wzrost koncentracji kompleksów  $(\text{Si}_{\text{Ga}}\text{O}_i)^{-}$  [93].

Szczególnie silnymi centrami rozpraszania nośników ładunku w GaAs są kompleksy z udziałem Cu [85,90]. Powstają one w wyniku oddziaływania międzywęzłowych i podstawieniowych atomów miedzi z defektami rodzimymi i płytkimi domieszkami. Oddziaływanie to można opisać przy pomocy następujących reakcji [90] :



Pomiary widm fotoluminescencji kryształów GaAs, skorelowane z badaniami zależności koncentracji Cu od warunków wzrostu, pozwoliły

przyporządkować kompleksom  $(\text{Cu}_{\text{Ga}}\text{V}_{\text{As}})$ ,  $(\text{Si}_{\text{Ga}}\text{Cu}_{\text{Ga}}\text{V}_{\text{As}})$ ,  $(\text{Te}_{\text{As}}\text{Cu}_{\text{Ga}}\text{V}_{\text{As}})$ ,  
i  $(\text{V}_{\text{As}}\text{Cu}_{\text{Ga}}\text{V}_{\text{As}})$  odpowiednio następujące poziomy rekombinacyjne:  
1,02 eV , 1,22 eV , 1,295 eV i 1,35 eV [90].

Kompleksem  $\text{As}_{\text{Ga}}\text{V}_{\text{Ga}}\text{V}_{\text{As}}$  może być defekt EL2. Taką konfigurację  
atomową EL2 zaproponowali Wagner i Van Vechten [94] w oparciu o  
analizę termodynamiczną przeprowadzoną przez Zou [95] oraz inter-  
pretację widm EPR i ENDOR. Przedstawili oni także tezę, że centrum  
EL2 nie jest związane z jednym kompleksem, ale z rodziną komple-  
ksów, posiadających podobne własności elektryczne, lecz różniących  
się konfiguracją defektów rodzimych:  $\text{As}_{\text{Ga}}$ ,  $\text{V}_{\text{Ga}}$  i  $\text{V}_{\text{As}}$  [96]. Prawdop-  
odobny jest bowiem fakt, że wyniki badań defektu EL2, otrzymane  
przy pomocy różnych metod eksperymentalnych, mogą dotyczyć różnej  
konfiguracji kompleksu  $\text{As}_{\text{Ga}}\text{V}_{\text{Ga}}\text{V}_{\text{As}}$ . Tak więc, w skład rodziny kom-  
pleksów EL2 może wchodzić zaproponowany przez Zou i współpracownik-  
ków [97] kompleks  $\text{As}_{\text{Ga}}\text{V}_{\text{As}}\text{V}_{\text{Ga}}$ .

Wśród kompleksów w GaP, istotny wpływ na sprawność rekombi-  
nacji promienistej mogą mieć następujące kompleksy :  $\text{V}_{\text{Ga}}\text{O}_{\text{P}}$ ,  $\text{SiO}_{\text{P}}$ ,  
 $\text{C}_{\text{Ga}}\text{O}_{\text{P}}$ ,  $\text{Te}_{\text{As}}\text{V}_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$  i  $\text{V}_{\text{Ga}}\text{P}_{\text{Ga}}\text{V}_{\text{Ga}}$  [98]. W ostatnich latach , metoda  
ODMR (Optically Detected Magnetic Resonance) stwierdzono możli-  
wość powstawania kompleksów  $\text{P}_{\text{Ga}}\text{Cu}_{\text{Ga}}$  oraz kompleksów typu  $\text{Ga}_i$  -  
płytki akceptor [99] .

### 3. ODDZIAŁYWANIE GŁĘBOKICH CENTRÓW DEFECTOWYCH NA SWOBODNE NOŚNIKI ŁADUNKU

Oddziaływanie głębokich centrów na swobodne nośniki ładunku obserwowane jest poprzez emisję lub wychwyt nośników. Procesom tym, które mogą być stymulowane termicznie lub optycznie, towarzyszy zmiana stanu ładunkowego głębokich centrów.

Szybkość zmiany koncentracji elektronów w pasmie przewodnictwa, wyrażona przy pomocy parametrów centrów defektowych, przybiera następującą postać :

$$\frac{dn}{dt} = \sum_i e_{ni}^{\circ} n_i - n \sum_i \sigma_{ni} v_n (N_i - n_i) \quad (30)$$

gdzie  $e_{ni}^{\circ}$  jest szybkością emisji elektronów z  $i$ -tego centrum defektowego charakteryzującego się poziomem energetycznym  $E_{Ti}$ ,  $N_i$  - koncentracją  $i$ -tych centrów,  $n_i$  - koncentracją  $i$ -tych centrów obsadzonych elektronami,  $\sigma_{ni}$  - przekrojem czynnym na wychwyt elektronów przez centra  $i$ -tego rodzaju, a  $v_n$  - średnią prędkością termiczną elektronów. Szybkość zmiany koncentracji dziur w pasmie walencyjnym wynosi :

$$\frac{dp}{dt} = \sum_i e_{pi}^{\circ} (N_i - n_i) - p \sum_i \sigma_{pi} v_p n_i \quad (31)$$

gdzie  $e_{pi}^{\circ}$  jest szybkością emisji dziur z poziomu  $E_{Ti}$  do pasma walencyjnego,  $\sigma_{pi}$  - przekrojem czynnym na wychwyt dziur przez  $i$ -te centra, a  $v_p$  - średnią prędkością termiczną dziur. Znajac szybkości zmian koncentracji swobodnych elektronów i dziur,

możemy określić szybkość zmiany koncentracji elektronów związanych przez  $i$ -te centra

$$\frac{dn_i}{dt} = (e_{pi}^o + n \sigma_{ni} v_n) (N_i - n_i) - (e_{ni}^o + p \sigma_{pi} v_p) n_i \quad (32)$$

Jeśli koncentracje swobodnych nośników  $n$  i  $p$  są niezmiennie w czasie i jednorodnie rozłożone przestrzennie, to zmienna w czasie koncentracja  $n_i(t)$  dąży wykładniczo do wartości ustalonej

$$n_i(t \rightarrow \infty) = \frac{(n c_{ni} + e_{pi}^o) N_i}{nc_{ni} + pc_{pi} + e_{ni}^o + e_{pi}^o} \quad (33)$$

gdzie  $c_{ni} = \sigma_{ni} v_n$  jest współczynnikiem wychwytu elektronów zaś  $c_{pi} = \sigma_{pi} v_p$  - współczynnikiem wychwytu dziur. Stałą czasową zależności  $n_i(t)$  określa suma szybkości wychwytu i emisji elektronów i dziur

$$\tau_i = \frac{1}{nc_{ni} + pc_{pi} + e_{ni}^o + e_{pi}^o} \quad (34)$$

W praktyce, procesy wychwytu i emisji nośników ładunku badane są niezależnie i warunki eksperymentu pozwalają na uproszczenie równań (33) i (34). W przypadku pułapkowania elektronów lub dziur spełnione są odpowiednio warunki  $nc_{ni} \gg pc_{pi}$  lub  $pc_{pi} \gg nc_{ni}$ . Proces rekombinacji zachodzi wówczas, jeśli zbliżone są wartości szybkości wychwytu elektronów i dziur  $nc_{ni} \approx pc_{pi}$ . Podczas generacji nośników w obszarze ładunku przestrzennego ( $n \approx 0, p \approx 0$ ) wartości  $n_i(t \rightarrow \infty)$  i  $\tau_i$  zależne są wyłącznie od szybkości emisji elektronów i dziur.

Parametry  $e_{ni}^o$  i  $e_{pi}^o$  w powyższych równaniach reprezentują



szybkości emisji zachodzącej z udziałem zarówno przejść termicznych jak i optycznych . Wyodrębniając składowe związane z rodzajem energii wywołującej przejścia nośników ładunku do pasma przewodnictwa lub pasma walencyjnego , szybkości emisji elektronów i dziur możemy przedstawić w postaci [4]

$$e_{ni}^{\circ} = e_{ni} + e_{ni}^{\circ} \quad (35)$$

$$e_{pi}^{\circ} = e_{pi} + e_{pi}^{\circ} \quad (36)$$

gdzie  $e_{ni}$  jest szybkością termicznej emisji elektronów ,  $e_{pi}$  - szybkością termicznej emisji dziur , a  $e_{ni}^{\circ}$  i  $e_{pi}^{\circ}$  - szybkościami emisji stymulowanej optycznie . Należy dodać , że

$$e_{ni}^{\circ} = \sigma_{ni}^{\circ} \Phi \quad (37)$$

$$e_{pi}^{\circ} = \sigma_{pi}^{\circ} \Phi \quad (38)$$

gdzie  $\sigma_{ni}^{\circ}$  jest przekrojem czynnym na optyczną emisję elektronów z poziomu  $E_{Ti}$  do pasma przewodnictwa ,  $\sigma_{pi}^{\circ}$  - przekrojem czynnym na optyczną emisję dziur do pasma walencyjnego , a  $\Phi$  - gęstością strumienia fotonów .

Istota większości eksperymentalnych metod badania głębokich centrów jest pomiar temperaturowej zależności szybkości termicznej emisji elektronów lub dziur ( $e_{ni}$  lub  $e_{pi}$ ). Zależność tę, wyznaczoną teoretycznie [36], można przedstawić w postaci

$$e_{ni} = \sigma_{ni} v_n N_c g_n' \exp( - E_{Ti}/kT ) \quad (39)$$

gdzie  $E_{Ti} = E_c - E_i$  jest energią jonizacji centrum ,  $N_c$  - efektywną gęstością stanów w pasmie przewodnictwa ,  $g_n'$  - współczynnikiem degeneracji ,  $k$  - stałą Boltzmana , a  $T$  - temperatura w skali bezwzględnej . Uwzględniając fakt , że parametry  $N_c$  ,  $v_n$  ,

$\sigma_{ni}$  i  $E_{Ti}$  są zależne od temperatury [36]

$$N_o = \frac{2(2\pi m_n^* kT)^{3/2}}{h^3} \quad (40)$$

$$v_n = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_n^*}} \quad (41)$$

$$\sigma_{ni} = \sigma_{ni\infty} \exp(-E_{oi}/kT) \quad (42)$$

$$E_{Ti} = E_{Ti0} - \alpha_i T \quad (43)$$

równanie (39) można przekształcić do postaci

$$e_{ni} = \gamma_n [g_n \sigma_{ni\infty} \exp(\alpha_i/k)] T^2 \exp[-(E_{Ti0} + E_{oi})/kT] \quad (44)$$

gdzie  $E_{oi}$  jest energią termicznej aktywacji procesu wychwytu ,  $\sigma_{ni\infty}$  - ekstrapolowana wartość  $\sigma_{ni}$  dla  $T \rightarrow \infty$  ,  $\alpha_i$  - temperaturowym współczynnikiem energii jonizacji centrum defektowego ,  $E_{Ti0}$  - energią jonizacji centrum w temperaturze 0 K , a  $\gamma_n$  - współczynnikiem materiałowym zależnym od masy efektywnej  $m_n^*$  . Obliczone wartości współczynników  $\gamma_n$  i  $\gamma_p$  , charakteryzujących wpływ rodzaju materiału na szybkość emisji elektronów i dziur, zestawiono w tabeli 3.

Równanie (44) posiada duże znaczenie praktyczne dla charakteryzacji głębokich centrów defektowych . Centra te różnicowane są bowiem na podstawie wykresów Arrheniusa , ilustrujących eksperymentalnie określone zależności  $\ln(e_{ni}/T^2)$  jako funkcji  $1/T$  [31,32]. Zgodnie z równaniem (44), o nachyleniu wykresu Arrheniusa decyduje suma  $E_{Ti0} + E_{oi} = E_{ai}$  , która nazywana jest [36] energią aktywacji głębokiego centrum. Przekrój czynny  $\sigma_{ai} = \sigma_{ni\infty} g_n \exp(\alpha_i/k)$  , wyznaczony na podstawie danych, określających punkt przecięcia wy-

wykresu Arrheniusa z osią rzędną nazywany jest pozornym przekro-  
 jem czynnym na wychwyty elektronów lub dziur [31,32]. Wielkości  $E_{ai}$   
 i  $\sigma_{ai}$  są katalogowymi parametrami głębokich centrów defektowych .

Tabela 3

Wartości współczynników charakteryzujących wpływ rodzaju materia-  
 łu na szybkość emisji elektronów i dziur w półprzewodnikach A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>.

	InP	GaAs	GaAs <sub>1-x</sub> P <sub>x</sub>		GaP
			x=0,4	x=(0,45-0,85)	
$\gamma_n \times 10^{-20}$ [cm <sup>-2</sup> K <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]	1,26	1,09	6,85	7,66	8,2
$\gamma_p \times 10^{-20}$ [cm <sup>-2</sup> K <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]	6,52	4,07	4,07	4,88	4,88

Z termodynamicznego punktu widzenia, energia jonizacji  $E_{Ti}$  od-  
 powiada zmianie energii swobodnej Gibbsa  $\Delta G_{ni}$  ( $\Delta G_{pi}$ ) potrzebnej do  
 emisji elektronu (dziury) z głębokiego centrum defektowego .  
 Uwzględniając fakt, że zmiana energii swobodnej powiązana jest ze  
 zmianą entalpii  $\Delta H_{ni}$  i zmianą entropii  $\Delta S_{ni}$  następująca zależ-  
 nością termodynamiczną :

$$\Delta G_{ni} = \Delta H_{ni} - T\Delta S_{ni} \quad , \quad (45)$$

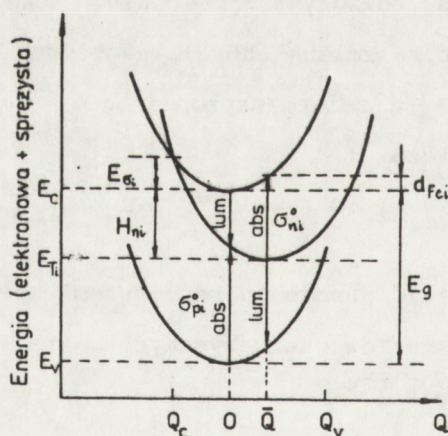
możemy łatwo określić znaczenie termodynamiczne występujących w  
 równaniu (44) parametrów energetycznych . Znaczenie to wyrażają  
 następujące równania :

$$\Delta S_{ni} = \alpha_i \quad , \quad (46)$$

$$\Delta H_{ni} = E_{ai} - E_{\sigma i} \quad . \quad (47)$$

Pozorny przekrój czynny na wychwyty elektronów  $\sigma_{ai}$  jest więc iloczynem  $\sigma_{ni\omega}$  i czynnika entropijnego  $g_n \exp(\Delta S_{ni}/k)$ .

Wykładnicza zależność  $\sigma_{ni} = f(T)$ , opisywana równaniem (42), jest charakterystyczna dla wychwyty bezpromienistego, wyzwalającego emisję wielofononową [100]. W wyniku silnego sprzężenia elektronowo-fononowego energia progowa optycznej emisji elektronu z głębokiego centrum jest większa od zmiany entalpii  $\Delta H_{ni}$  o wartość parametru  $d_{Fci}$  zwanego przesunięciem Francka-Condon [1]. Parametr ten określany jest eksperymentalnie na podstawie pomiaru zależności  $\sigma_{ni}^o = f(h\nu)$ , a także poprzez pomiar szybkości termicznej emisji nośników w funkcji natężenia pola elektrycznego przy dostatecznie silnej, wspomaganiej fononami, emisji tunelowej [1-3]. Sens fizyczny parametru  $d_{Fci}$  oraz energii termicznej aktywacji wychwyty  $E_{oi}$  ilustruje rys.8, przedstawiający wykres zależności całkowitej energii wiązania elektronu przez głębokie centrum defektowe od współrzędnej konfiguracyjnej  $Q$ . Na rysunku tym widoczne są również



Rys.8. Model konfiguracyjny głębokiego centrum defektowego ilustrujący sprzężenie elektronowo-fononowe.

optyczne przejścia nośników ładunku związane z emisją lub absorpcją fotonów. Wskutek sprzężenia z siecią krystaliczną, przejściu elektronu swobodnego do stanu związanego z głębokim centrum towarzyszy zmiana równowagowego położenia atomów w najbliższym otoczeniu centrum, której następstwem są silne wibracje sieci związane z rozpraszaniem energii fononów. Przy założeniu, że dla dominującego modu wibracji energia fononu wynosi  $\hbar\omega_0$ , parametr  $d_{rci}$  można wyrazić w postaci [1] :

$$d_{rci} = S\hbar\omega_0 \quad (48)$$

gdzie  $S$  jest parametrem empirycznym zwanym współczynnikiem Huanga-Rhysa. Iloczyn  $S\hbar\omega_0$  określa więc przyrost energii wiązania elektronu spowodowany relaksacją sieci.

#### 4. BADANIE STRUKTURY DEFETKOWEJ MATERIAŁÓW ELEKTROLUMINESCENCYJNYCH OTRZYMYWANYCH METODĄ EPITAKSJI Z FAZY GAZOWEJ

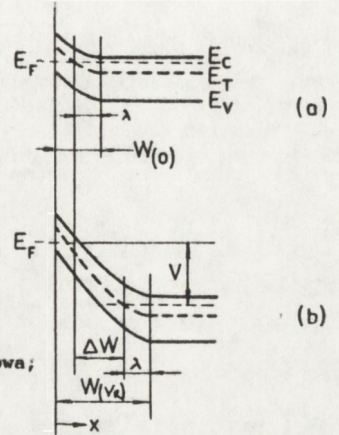
##### 4.1 . Niestacjonarna spektroskopia pojemnościowa (DLTS)

Niestacjonarna spektroskopia pojemnościowa (DLTS) polega na pomiarze relaksacyjnych zmian pojemności spowodowanych termiczną emisją nośników ładunku z głębokich centrów defektowych znajdujących się w warstwie ładunku przestrzennego. Centra te są uprzednio zapełniane nośnikami ładunku poprzez impulsową zmianę szerokości warstwy zaporowej, wywołaną impulsową zmianą napięcia polaryzującego. Rozważmy model pasmowy półprzewodnika typu n z bariera Schottky'ego. Koncentracja głębokich centrów, charakteryzujących się poziomem energetycznym  $E_{Ti}$ , wynosi  $N_{Ti}$ . Po skokowym przyłożeniu napięcia wstecznego  $V_R$ , jak pokazano na rys.9, szerokość warstwy ładunku przestrzennego zwiększa się od  $w(0)$  do  $w(V_R)$ . W chwili początkowej  $t=0$ , głębokie centra defektowe, położone w obszarze o szerokości  $\Delta w = w(V_R) - w(0)$ , są zapełnione elektronami. Należy zauważyć, że w obszarze przylegającym bezpośrednio do powierzchni styku metal-półprzewodnik głębokie centra zawsze są nieobsadzone, zaś w obszarze warstwy ładunku przestrzennego, graniczącym z neutralnym półprzewodnikiem typu n, zawsze obsadzone elektronami. Szerokość tego ostatniego obszaru określona jest wyrażeniem [101] :

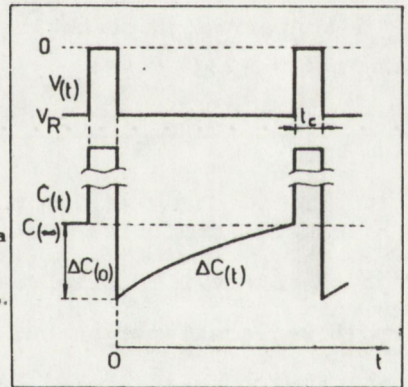
$$\lambda = \left[ \frac{2\epsilon (E_F - E_{Ti})}{q^2 (N_D - N_A)} \right]^{1/2} \quad (49)$$

w którym  $E_F$  jest poziomem Fermiego,  $\epsilon$  - przenikalnością dielek-

tryczną półprzewodnika,  $q$  - elementarnym ładunkiem elektrycznym, a  $N_D - N_A$  - koncentracją elektronów, równą różnicy pomiędzy koncentracją płytkich donorów i płytkich akceptorów. Kształt impulsu wypełniającego oraz przebieg niestacjonarnego sygnału pojemnościowego, generowanego w wyniku termicznej emisji nośników ładunku, ilustruje rys.10.



Rys.9. Model pasmowy złącza metal-półprzewodnik typu n z barierą Schottky'ego ilustrujący położenie zlokalizowanych stanów  $E_T$  w obszarze neutralnym i w warstwie ładunku przestrzennego; (a)-polaryzacja zerowa; (b)-polaryzacja w kierunku zaporowym  $V=V_R$ .



Rys.10. Niestacjonarna zmiana pojemności spowodowana termiczną emisją większościowych nośników ładunku po skokowej zmianie napięcia polaryzującego próbkę w postaci diody Schottky'ego lub złącza p<sup>+</sup>-n.

Zależność niestacjonarnej pojemności w funkcji czasu określona jest równaniem [23]:

$$\Delta C(t_0) = \Delta C(t_c) \exp(-e_{ni} t) \quad , \quad (50)$$

w którym  $t_0$  jest szerokością impulsu zapełniającego a  $\Delta C(t_0)$  - zmiana pojemności w chwili początkowej  $t=0$ . Należy dodać, że wartości  $\Delta C(t_0)$  są dodatnie jeśli emitowane są nośniki mniejszościowe lub ujemne w przypadku emisji nośników większościowych [4]. Zależność amplitudy niestacjonarnego przebiegu pojemności od szerokości impulsu zapełniającego można przedstawić w postaci [23]

$$\Delta C(t_0) = \Delta C(\infty) [1 - \exp(-t_0/\tau_{4i})] \quad , \quad (51)$$

gdzie  $\Delta C(\infty) = \Delta C(t_0 \rightarrow \infty)$  a  $\tau_{4i} = \sigma_{ni} \langle v_n \rangle n + e_{ni}$ . Wyrażenie określające koncentrację głębokich centrów ma postać [102]

$$N_{Ti} = N_s \left[ \left( \frac{C_s}{C_0} \right)^2 - 1 \right] \left[ \left( \frac{E_s}{qV_s} \right)^{1/2} \frac{C_s}{C_0} - 1 \right]^{-2} \quad , \quad (52)$$

gdzie  $C_s$  jest pojemnością warstwy ładunku przestrzennego w stanie stacjonarnym,  $C_0 = C_s + \Delta C(\infty)$ ,  $E_s = E_F - E_{Ti}$ ,  $N_s = N_D - N_A$ , a  $V_s$  jest różnicą pomiędzy napięciem przyłożonym  $V_R$  i napięciem dyfuzyjnym  $V_d$ . W praktyce często spełniony jest warunek  $N_{Ti} \ll N_D - N_A$  i koncentracja głębokich centrów określana jest z uproszczonej zależności [23]

$$N_{Ti} = 2 \frac{|\Delta C(\infty)|}{C_s} (N_D - N_A) \quad . \quad (53)$$

Badania głębokich centrów w materiałach elektroluminescencyjnych metodą DLTS przeprowadzono przy pomocy spektrometru produkcji węgierskiej typu DLS 81. W spektrometrze tym, do analizy temperaturowych zmian stałej czasowej niestacjonarnego sygnału  $\Delta C(t)$  zastosowano nanowoltomierz homodynamiczny. Sygnał DLTS, otrzymywany na wyjściu nanowoltomierza homodynamicznego formowany jest poprzez skorelowanie niestacjonarnego przebiegu  $\Delta C(t, T)$  z zadany impulsowym sygnałem odniesienia  $f(t)$ . Widmo DLTS można opisać równaniem [103]



$$S(T) = \frac{1}{t_f} \int_0^{t_f} f(t) \Delta C(t, T) dt \quad , \quad (54)$$

gdzie

$$f(t) = \begin{cases} 1 & \text{dla } 0 < t \leq t_f/2 \\ -1 & \text{dla } t_f/2 < t \leq t_f \end{cases} \quad , \quad (55)$$

a  $t_f$  jest czasem powtarzania impulsów wypełniających . Szybkość emisji nośników ładunku w temperaturze odpowiadającej maksimum sygnału DLTS określona jest równaniem [104 ]

$$\tau_i^{-1} = e_{ni} = 2,26f \quad , \quad (56)$$

gdzie  $f = t_f^{-1}$  jest częstotliwością powtarzania impulsów wypełniających .

Równania (56), (51) i (53), umożliwiające wyznaczenie zależności  $e_{ni}(T)$ ,  $\sigma_{ni}(T)$  oraz koncentracji głębokich centrów  $N_{Ti}$ , oparte są na założeniu, że niestacjonarny sygnał  $\Delta C(t)$  jest przebiegiem wykładniczym, charakteryzującym się stałą czasową  $\tau_i$ . W praktyce założenie to nie zawsze jest spełnione. Zakłócenia wykładniczego charakteru przebiegu  $\Delta C(t)$  zależne są od rodzaju materiału w którym badane są centra defektowe oraz od wielkości napięcia polaryzującego warstwę ładunku przestrzennego [105, 106]. W przypadku kryształów mieszanych (np. GaAsP, InGaP, InGaAsP) niestacjonarny zanik pojemności nie jest eksponencjalny wskutek lokalnych fluktuacji składu chemicznego w otoczeniu danego centrum defektowego [105, 107]. Należy dodać, że widma DLTS dla kryształów mieszanych charakteryzują się większą szerokością połówkową niż dla kryształów dwuskładnikowych. Sposób wyznaczania koncentracji głębokich centrów w kryształach mieszanych poprzez komputerową symulację widm DLTS przedstawiono w pracy [105]. Sposób ten oparty jest na założeniu, że

energia aktywacji głębokiego centrum jest zmienna losowa, której gęstość prawdopodobieństwa opisywana jest rozkładem Gaussa. Parametrami tego rozkładu są: średnia wartość energii aktywacji  $\langle E_{ai} \rangle$ , wyznaczana z wykresu Arrheniusa oraz odchylenie standardowe, które określane jest na podstawie dopasowania widma otrzymanego w wyniku symulacji komputerowej do widma zmierzonego. Koncentracja głębokich centrów obliczana jest przy pomocy równania (53) oraz współczynników korekcyjnych, zależnych od wartości  $\langle E_{ai} \rangle$ , a także od szerokości półśrodkowej sygnału DLTS i temperatury, w której sygnał ten osiąga maksimum [105]. Metodę określania parametrów procesu wychwytu nośników ładunku w kryształach mieszanych przedstawiono w pracy [108]. Metoda ta polega na przyjęciu gaussowskiego rozkładu wartości energii aktywacji termicznej wychwytu i dopasowaniu teoretycznej zależności  $\Delta C(t_c)$  do zależności eksperymentalnej. Dopasowywanymi parametrami są: średnia wartość energii aktywacji termicznej wychwytu  $\langle E_{ai} \rangle$ , odchylenie standardowe i graniczna wartość przekroju czynnego  $\sigma_{i\infty}$ .

Zakłócenia eksponencjalnego charakteru sygnału  $\Delta C(t)$ , zależne od przyłożonego napięcia, związane są z obecnością swobodnych nośników ładunku w warstwie ładunku przestrzennego oraz wpływem natężenia pola elektrycznego na szybkość termicznej emisji nośników ładunku. Założenie, że koncentracja swobodnych nośników w warstwie zaporowej jest pomijalnie mała, słuszne jest jedynie w obszarze, którego odległość od granicy z obszarem neutralnym jest znacznie większa od długości drogi Debye'a  $L_D = (\epsilon kT/q^2 N_D)$  [109]. Teoretyczna analiza kinetyki zapełniania głębokich centrów defektowych poprzez impulsową zmianę napięcia polaryzacji diody Schottky'ego przedstawiona została w pracy [106]. Praktycznym rezulta-

tem tej analizy było opracowanie metody określania przekroju czynnego na wychwyt nośników ładunku, eliminującej wpływ wychwytu nośników w warstwie zaporowej. Podstawowymi mechanizmami określającymi wpływ natężenia pola elektrycznego na szybkość emisji nośników ładunku są: efekt Poole'a-Frenkela, efekt tunelowy i efekt tunelowy wspomagany fononami [110,111]. W wyniku efektu Poole'a-Frenkela wzrasta szybkość emisji nośników wskutek obniżenia bariery potencjału wokół głębokiego centrum proporcjonalnie do pierwiastka kwadratowego z natężenia pola elektrycznego [112]. Czysty efekt tunelowy obserwowany jest w bardzo silnych polach elektrycznych ( $\sim 10^7$  V/cm), które nie występują w warstwie ładunku przestrzennego podczas badania centrów defektowych. Najczęściej, badania te prowadzone są w słabszych polach elektrycznych ( $\sim 10^5$  V/cm), w których zachodzi tunelowanie wspomagane fononami, polegające na absorpcji energii drgań sieci i tunelowaniu elektronu przez barierę potencjału przy wyższej energii [111]. Wpływ natężenia pola elektrycznego na szybkość emisji nośników ładunku może być kontrolowany poprzez zastosowanie różnicowej metody DLTS [113], umożliwiającej badanie głębokich centrów w ściśle określonym obszarze warstwy ładunku przestrzennego. Metoda ta polega na zastosowaniu dwóch impulsów zapełniających, przy czym amplituda  $V_1$  pierwszego impulsu jest większa od amplitudy  $V_2$  drugiego impulsu. Szerokość obszaru w którym zapełniane są głębokie centra określona jest różnicą pomiędzy szerokością warstwy ładunku przestrzennego przy  $V_2$  i  $V_1$ . Różnicowa metoda DLTS umożliwia także wykorzystanie anizotropowego charakteru wpływu pola elektrycznego na szybkość emisji nośników ładunku do badania symetrii głębokich centrów [114].

## 4.2. Struktura defektowa warstw epitaksjalnych $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$

### 4.2.1. Głębokie centra w warstwach epitaksjalnych $\text{GaAs}_{0,6}\text{P}_{0,4}:\text{Te}$

Warstwy epitaksjalne  $\text{GaAs}_{0,6}\text{P}_{0,4}$  były otrzymywane metodą wodorkową na silnie domieszkowanych tellurem podłożach GaAs o orientacji  $\langle 100 \rangle$  z odchyleniem  $\sim 2^\circ$  w kierunku  $\langle 110 \rangle$ . Osadzano je w przemysłowym reaktorze typu AMG-500 stosując  $\text{H}_2$  jako gaz nośny oraz następujące reagenty: Ga,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{PH}_3$  i HCl. Po osadzeniu cienkiej warstwy GaAs ( $x=0$ ) o grubości  $\sim 3\mu\text{m}$ , skład warstwy zmieniano w sposób zaprogramowany w celu uzyskania odpowiedniego profilu rozkładu zawartości fosforu. Całkowita grubość warstw epitaksjalnych zawierała się w przedziale (38-110)  $\mu\text{m}$ . Grubość warstw o stałej zawartości fosforu ( $x \approx 0,4$ ) wynosiła (20-50)  $\mu\text{m}$ . Rozkłady zawartości fosforu w obszarach o zmiennej wartości ułamka molowego  $x$  określano na przekrojach warstw, w kierunku prostopadłym do powierzchni, przy pomocy mikroanalizatora rentgenowskiego typu JXA-3A firmy JEOL. Maksymalny gradient zawartości fosforu w tych obszarach wynosił (0,63 - 2,5)  $\%(\text{at.})/\mu\text{m}$ . Koncentracja telluru w warstwach sterowano poprzez kontrolę szybkości przepływu  $\text{H}_2$  zawierającego około 10ppm  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Te}$ . Temperatura procesu osadzania wynosiła (780 - 810) $^\circ\text{C}$  a szybkość wzrostu warstw o stałym składzie ( $x \approx 0,4$ ) była równa  $\sim 0,2 \mu\text{m}/\text{min}$ . Koncentrację elektronów w warstwach o stałym składzie ( $x \approx 0,4$ ) zmieniano w zakresie  $(0,3-3,6) \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ . Próbkami w których badano głębokie centra defektowe były diody Schottky'ego i diody elektroluminescencyjne wytwarzane poprzez dyfuzję Zn [115].

Widmo DLTS, typowe dla warstw epitaksjalnych  $\text{GaAs}_{0,6}\text{P}_{0,4}:\text{Te}$  otrzymywanych z fazy gazowej przy stosunku ciśnień cząstkowych

$P_{HCl}^O / (P_{AsH_3}^O + P_{PH_3}^O) \approx 1$ , przedstawiono na rys.11. W warstwach tych występują trzy rodzaje głębokich centrów, oznaczone symbolami T1, T2 i T3. Wartości energii aktywacji oraz pozornego przekroju czynnego na wychwyt elektronów, określone na podstawie odpowiednich wykresów Arrheniusa (rys.12), wynoszą :

$$T1 - E_{a1} = 0,20\text{eV} , \sigma_{a1} = 1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$$

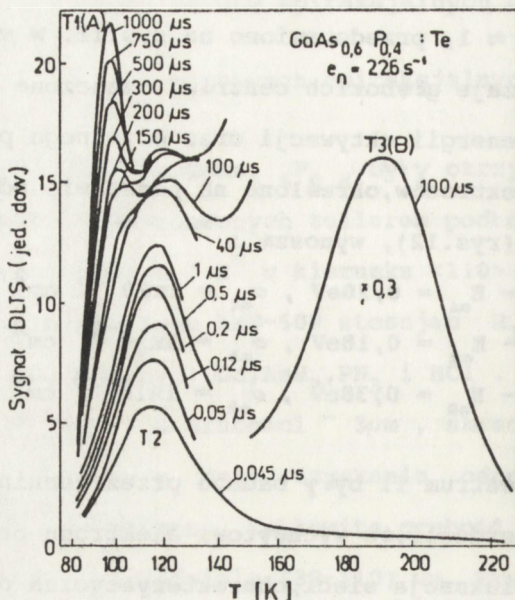
$$T2 - E_{a2} = 0,18\text{eV} , \sigma_{a2} = 5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$$

$$T3 - E_{a3} = 0,38\text{eV} , \sigma_{a3} = 1 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$$

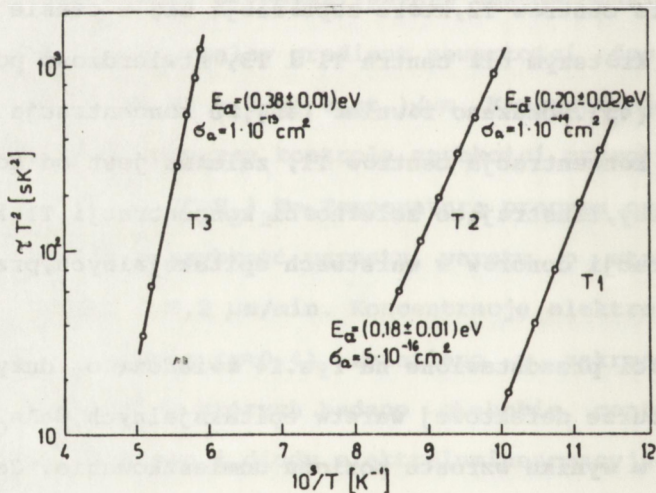
Właściwości centrum T1 były badane przez Henninga i Thomasa [116], którzy stwierdzili, że wychwytowi elektronu przez tę pułapkę towarzyszy duża relaksacja sieci, charakterystyczna dla centrów DX. Zaproponowany przez nich model konfiguracyjny centrum T1, ilustrujący dużą różnicę pomiędzy entalpią  $\Delta H_{n1} = E_{a1} - E_{o1}$  i energią fotojonizacji  $E_{i0}$ , przedstawiono na rys.13 .

Istnienie centrów T2, które zapełniają się w czasie o dwa rzędy wielkości krótszym niż centra T1 i T3, stwierdzono po raz pierwszy w pracy [45]. Pokazano również [45], że koncentracja centrów T2, podobnie jak koncentracja centrów T1, zależna jest od koncentracji donorów. Wykresy, ilustrujące zależności koncentracji T1 i T2 w funkcji koncentracji donorów w warstwach epitaksjalnych, przedstawiono na rys.14 .

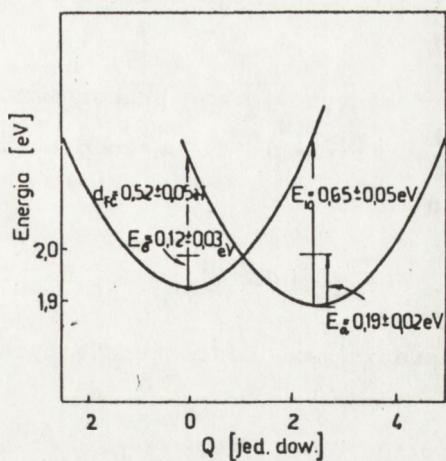
Zależności przedstawione na rys.14 świadczą o dużych zmianach w strukturze defektowej warstw epitaksjalnych  $GaAs_{0,6}P_{0,4} : Te$ , zachodzących w wyniku wzrostu poziomu domieszkowania. Jak wskazują współczynniki kierunkowe prostych (rys.14), dopasowanych metodą najmniejszych kwadratów do punktów eksperymentalnych, koncentracja centrów T1 jest w przybliżeniu proporcjonalna do kwa-



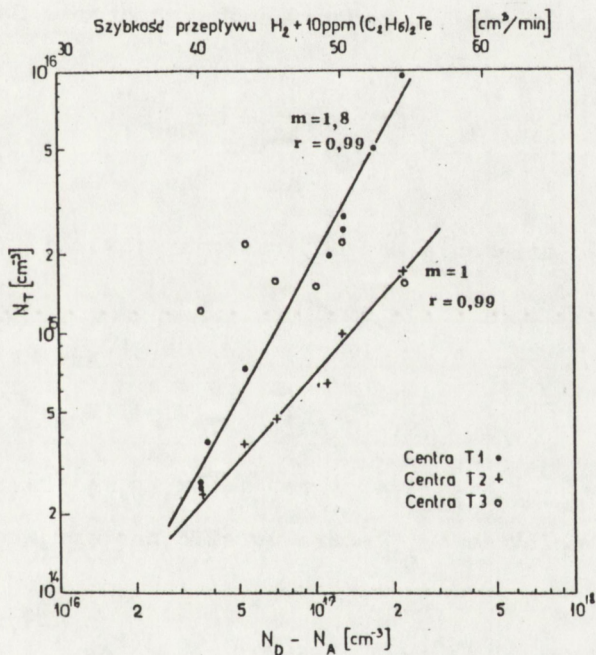
Rys.11. Widmo DLTS typowe dla warstw epitaksjalnych  $\text{GaAs}_{0,6}\text{P}_{0,4}:\text{Te}$ , otrzymywanych przy  $P_{\text{HCl}}^0/(P_{\text{AsH}_3}^0 + P_{\text{PH}_3}^0) \approx 1$ . Warstwa nr 3178B5,  $N_D - N_A = 4,8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Widoczne są zmiany wysokości pików, odpowiadających pułapkom T1, T2 i T3, ze wzrostem szerokości impulsu zapełniającego.



Rys.12. Wykresy  $T^2/e_n$  w funkcji  $1000/T$  dla głębokich centrów defektowych w warstwach epitaksjalnych  $\text{GaAs}_{0,6}\text{P}_{0,4}:\text{Te}$ , otrzymywanych przy  $P_{\text{HCl}}^0/(P_{\text{AsH}_3}^0 + P_{\text{PH}_3}^0) \approx 1$ .



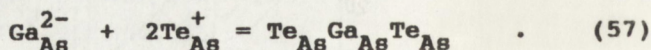
Rys.13. Model konfiguracyjny centrum T1 (0,20 eV) [116]. Widoczna jest duża relaksacja sieci, charakterystyczna dla centrów DX.



Rys.14. Zmiany koncentracji centrów T1 (0,20 eV), T2 (0,18 eV), T3 (0,38 eV) w warstwach epitaksjalnych  $\text{GaAs}_{0,6}\text{P}_{0,4}$ :Te wywołane wzrostem koncentracji Te.

dratu koncentracji Te a koncentracja centrów T2 jest liniową funkcją koncentracji Te .

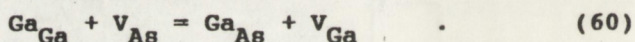
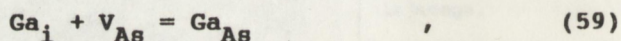
Na podstawie otrzymanych wyników eksperymentalnych (rys.14), można wysunąć hipotezę, że centra T1 są kompleksami  $Te_{As} Ga_{As} Te_{As}$ , powstającymi w wyniku reakcji :



Zgodnie z prawem działania mas, koncentracja tych kompleksów określona jest równaniem

$$[Te_{As} Ga_{As} Te_{As}] = K_5 [Ga_{As}^{2-}] [Te_{As}^{+}]^2 \quad (58)$$

w którym  $K_5$  jest stałą równowagi reakcji (57), zależną od temperatury. Defekty antystrukturalne  $Ga_{As}$  powstają podczas oddziaływania międzywęzłowych lub podstawieniowych atomów Ga z lukami arsenowymi [58,72] :



Stosując prawo działania mas do reakcji (59) i (60) otrzymamy odpowiednio

$$[Ga_{As}] = K_6 [Ga_i] [V_{As}] \quad (61)$$

$$[Ga_{As}] = K_7 [V_{As}] / [V_{Ga}] \quad (62)$$

Przyjmując  $[V_{Ga}] = K_1 (P_{As_2})^{1/2}$  i  $[V_{As}] = 1/K_2 (P_{As})^{1/2}$  (równania 16,17) koncentrację defektów  $Ga_{As}$  można wyrazić następująco

$$[Ga_{As}] = (K_6/K_2) [Ga_i] (P_{As_2})^{-1/2} \quad (63)$$

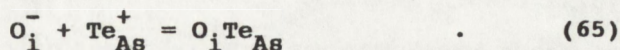
lub

$$[Ga_{As}] = (K_7/K_1 K_2) (P_{As_2})^{-1} \quad (64)$$



Tak więc, koncentracja kompleksów  $\text{Te}_{\text{As}}\text{Ga}_{\text{As}}\text{Te}_{\text{As}}$  zależna jest również od ciśnienia cząstkowego  $P_{\text{As}_2}$ .

Centra T2 mogą być kompleksami złożonymi z ujemnego jonu domieszki śladowej i  $\text{Te}_{\text{As}}^+$ . Uwzględniając fakt, że najbardziej prawdopodobną domieszką śladową jest tlen [81], centra T2 mogą być kompleksami  $(\text{O}_i^- \text{Te}_{\text{As}}^+)$ , powstającymi w wyniku reakcji :



Zgodnie z prawem działania mas, koncentracja tych kompleksów określona jest równaniem

$$[\text{O}_i \text{Te}_{\text{As}}] = K_8 [\text{O}_i^-] [\text{Te}_{\text{As}}^+] \quad (66)$$

w którym  $K_8$  jest stałą równowagi reakcji (65).

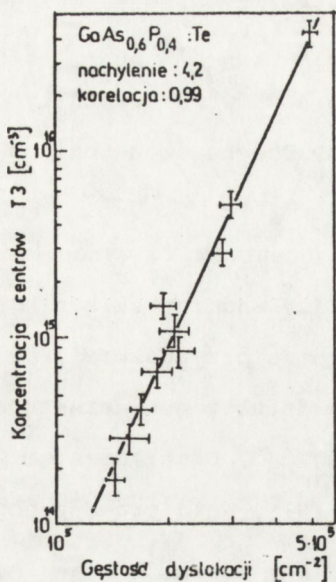
Jak wskazują dane, przedstawione na rys.14, zmiana koncentracji donorów nie wpływa na koncentrację centrów T3. Wyniki badań właściwości centrów T3 opublikowane zostały w pracach [42,45,117,118]. Określony został wpływ lokalnych fluktuacji składu chemicznego na kształt widma DLTS a także wpływ tych fluktuacji na sposób wyznaczania przekroju czynnego na wychwyt elektronów [118]. Przedstawiona została hipoteza, że koncentracja centrów T3 zależna jest od gęstości dyslokacji [117]. W ramach niniejszej pracy przeprowadzono weryfikację tej hipotezy poprzez określenie zależności koncentracji tych centrów od gęstości dyslokacji nachylonych w warstwach  $\text{GaAs}_{0,6}\text{P}_{0,4}$ . Gęstością dyslokacji nachylonych, których źródłem są dyslokacje niedopasowania, sterowano poprzez zmianę gradientu zawartości fosforu w warstwach przejściowych ( $0 < x < 0,4$ ) [42]. Wykres koncentracji centrów T3 w funkcji gęstości dyslokacji nachylonych przedstawiono na rys.15.

Istotne znaczenie dla identyfikacji centrów T3 ma stwierdzenie

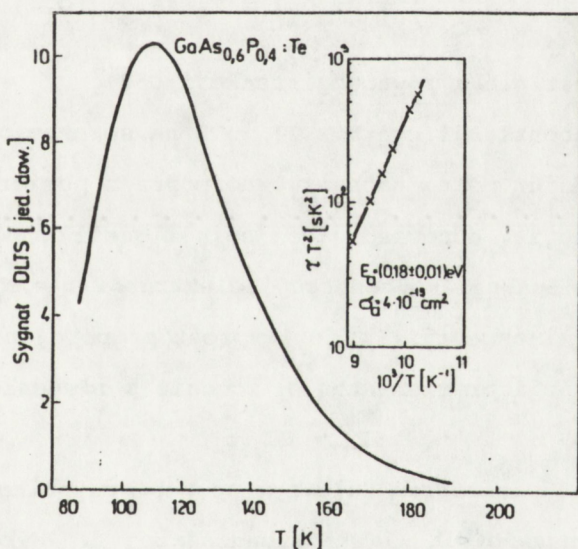
nie czy centra te związane są ze stanami dyslokacyjnymi istniejącymi w rdzeniu dyslokacji, czy raczej z defektami punktowymi skupionymi wokół dyslokacji. Zgodnie z modelem Shockley'a [119], odległość pomiędzy rozerwanymi wiązaniami jest porównywalna ze stałą sieci i dla gęstości dyslokacji rzędu  $10^5 \text{ cm}^{-2}$  odpowiednia gęstość stanów dyslokacyjnych jest mniejsza od  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$ . Jak wskazują wyniki eksperymentalne (rys.15), koncentracja centrów T3 jest o dwa rzędy wielkości większa od gęstości stanów dyslokacyjnych, zgodnej z modelem Shockley'a. Ponadto, zależność koncentracji centrów T3 od gęstości dyslokacji jest nieliniowa ( $N_{T3} \sim N_{dis}^{4,2}$ ). Tak więc, centra te nie są związane ze stanami dyslokacyjnymi i można przyjąć, że tworzą je defekty punktowe, które powstają podczas generacji dyslokacji nachylonych [69].

Generacja dyslokacji nachylonych spowodowana jest wyspowym mechanizmem zarodkowania i wzrostu warstwy epitaksjalnej [120,121]. Podczas koalescencji poszczególnych wysp, znaczna ilość dyslokacji niedopasowania, których osie są równoległe do kierunku [110] i  $[1\bar{1}0]$ , ulega przegięciu i zmienia kierunek na [100] lub [211], tworząc w ten sposób dyslokacje nachylone [121]. Defekty punktowe, obserwowane jako centra T3, mogą powstawać podczas wspinania się dyslokacji nachylonych wraz ze wzrostem grubości warstwy epitaksjalnej [91,122]. Zgodnie z mechanizmem opisanym przez Petroffa i Kimerlinga [122], do wspinania się dyslokacji w półprzewodnikach  $A^{III}B^V$  wystarczający jest nadmiar jednego rodzaju defektów rodzimych, na przykład międzywęzłowych atomów  $Ga_i$ . Ruch dyslokacji następuje poprzez zakotwiczenie się tych atomów w rdzeniu dyslokacji oraz generację luk arsenowych  $V_{As}$  [122].

Na rys.16 pokazano widmo DLTS, typowe dla warstw epitaksjal-



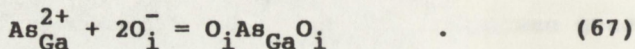
Rys.15. Zależność koncentracji centrów T3 (0,38 eV) od gęstości dyslokacji w warstwach epitaksjalnych GaAs<sub>0,6</sub>P<sub>0,4</sub>:Te .



Rys.16. Widmo DLTS, typowe dla warstwach epitaksjalnych otrzymywanych przy  $P_{\text{HCl}}^{\text{O}} / (P_{\text{AsH}_3}^{\text{O}} + P_{\text{PH}_3}^{\text{O}}) \approx 0,2$ . Warstwa nr 2152B4,  $N_D - N_A = 8,7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

nych  $\text{GaAs}_{0,6}\text{P}_{0,4}:\text{Te}$ , otrzymywanych z fazy gazowej przy stosunku ciśnień cząstkowych  $P_{\text{HCl}}^{\text{O}} / (P_{\text{AsH}_3}^{\text{O}} + P_{\text{PH}_3}^{\text{O}}) \approx 0,2$ . Wskutek znacznego nadmiaru składników V grupy, w warstwach tych (rys.16) nie występują centra T1, T2 i T3. Obecne są natomiast centra T4, dla których  $E_a = (0,18 \pm 0,01)\text{eV}$  i  $\sigma_a = 4 \times 10^{-15} \text{cm}^2$ . Przy koncentracji  $N_D - N_A \approx 1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ , koncentracja centrów T4 wynosiła  $1,3 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ .

Ze względu na znaczny nadmiar składników V grupy w fazie gazowej, a zwłaszcza As, można przypuszczać, że centra T4 są kompleksami, utworzonymi przez defekty antystrukturalne  $\text{As}_{\text{Ga}}$ , atomy międzywęzłowe  $\text{As}_i$  lub luki  $\text{V}_{\text{Ga}}$ . Uwzględniając śladową zawartość tlenu w strefie osadzania [81], dość prawdopodobna jest reakcja



Zgodnie z prawem działania mas, koncentracja kompleksów  $\text{O}_i\text{As}_{\text{Ga}}\text{O}_i$  określona jest równaniem

$$[\text{O}_i\text{As}_{\text{Ga}}\text{O}_i] = K_9 [\text{As}_{\text{Ga}}^{2+}] [\text{O}_i^-]^2, \quad (68)$$

w którym  $K_9$  jest stałą równowagi reakcji (67).

Wpływ koncentracji centrów T1 i T2 na sprawność rekombinacji promienistej dziur można zaobserwować poprzez pomiar intensywności fotoluminiscencji, odpowiadającej emisji quasi-krawędziowej ( $\lambda_{\text{max}} = 660 \text{ nm}$ ), w funkcji koncentracji elektronów  $n = N_D - N_A$ . Intensywność fotoluminiscencji  $I_{\text{Fl}}$  jest wprost proporcjonalna do sprawności rekombinacji promienistej  $\eta_r$  zgodnie z równaniem [123]

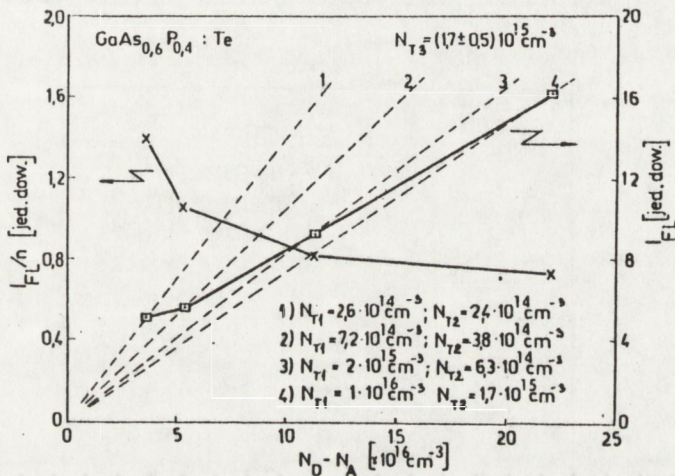
$$I_{\text{Fl}} = G I_{\text{vz}} \eta_r, \quad (69)$$

w którym  $G$  jest parametrem zależnym od współczynnika absorpcji, zaś  $I_{\text{vz}}$  - intensywnością wiązki wzbudzającej. Wyrażając sprawność rekombinacji promienistej poprzez promienisty ( $\tau_r$ ) i niepromienisty ( $\tau_{\text{nr}}$ ) czas życia oraz przyjmując  $\tau_{\text{nr}} \ll \tau_r$  [82], równanie

(67) można przedstawić w postaci

$$I_{FL} = GI_{vz} \tau_{nr} Bn \quad , \quad (70)$$

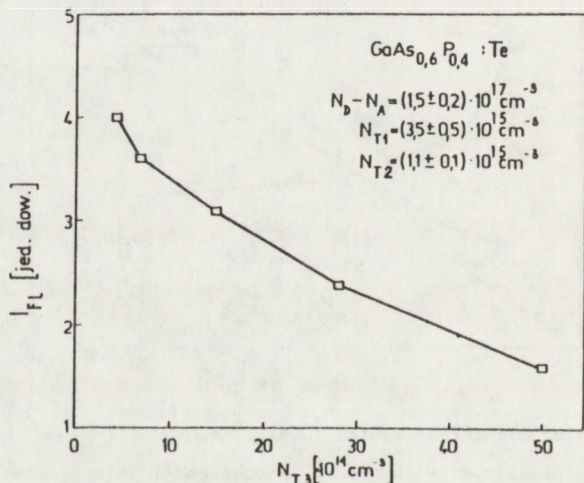
gdzie B jest współczynnikiem rekombinacji promienistej . Tak więc zależność intensywności fotoluminescencji w funkcji  $n = N_D - N_A$  można zilustrować linią prostą , której nachylenie zależne jest od niepromienistego czasu życia  $\tau_{nr} = 1 / \sum_{i=1}^s N_{Ti} \sigma_{pi} \langle v_p \rangle$  . Zmiany nachylenia prostych  $I_{FL} = f(N_D - N_A)$  , spowodowane wzrostem koncentracji centrów T1 i T2 przy ustalonej koncentracji centrów T3 , przedstawiono na rys.17 .



Rys.17. Zależność intensywności fotoluminescencji ( $\lambda_{max} = 660$  nm,  $T = 300$  K), znormalizowanej względem koncentracji elektronów (skala lewa) oraz zależność intensywności nieznormalizowanej (skala prawa) od koncentracji donorów w warstwach GaAs<sub>0,6</sub>P<sub>0,4</sub>Te. Liniami przerywanymi zaznaczono zmiany intensywności fotoluminescencji w funkcji  $N_D - N_A$  przy określonej koncentracji centrów T1 i T2.

Wyniki pokazane na rys.17 mają duże znaczenie praktyczne gdyż ujawniają zmianę niepromienistego czasu życia nośników mniejszościowych, wywołaną zmianą struktury defektowej materiału wskutek zwiększenia poziomu domieszkania. Trudno jest jednak ustalić,

który rodzaj centrów T1 czy T2 ma decydujący wpływ na sprawność rekombinacji promienistej. Biorąc pod uwagę fakt, że centra T2 charakteryzują się znacznie większym przekrojem czynnym na wychwyty elektronów niż centra T1 (rys.11) oraz fakt, że w próbkach o dużej koncentracji centrów T1 ( $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ), w których nie występowały centra T2, stwierdzono dużą sprawność rekombinacji promienistej [115], można przypuszczać, że dominujący wpływ na degradację własności luminescencyjnych materiałów mają centra T2. Przedstawiony powyżej mechanizm powstawania centrów T2 wskazuje, że obniżenie koncentracji tych centrów możliwe jest poprzez zmniejszenie śladowej zawartości tlenu w reaktorze.



Rys.18. Zależność intensywności fotoluminescencji ( $\lambda_{\text{max}} = 660 \text{ nm}$ ,  $T = 300 \text{ K}$ ) od koncentracji centrów T3 przy ustalonej koncentracji donorów i ustalonej koncentracji centrów T1 i T2 w warstwach epitaksjalnych GaAs<sub>0,6</sub>P<sub>0,4</sub>:Te.

Zmiany intensywności fotoluminescencji spowodowane wzrostem koncentracji centrów T3, przy stałej koncentracji donorów oraz stałej koncentracji centrów T1 i T2, ilustruje rys.18. Otrzymane wyniki wskazują, że wysoka sprawnością rekombinacji promienistej

charakteryzują się warstwy w których koncentracja centrów T3 jest mniejsza od  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Zgodnie z rys.15, gęstość dyslokacji nachylonych w tych warstwach nie przekracza  $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ . W warstwach o niskiej gęstości dyslokacji grubość obszaru o zmiennym składzie była większa od  $\sim 40 \mu\text{m}$  [42].

Wyniki przeprowadzonych badań pozwalają na sformułowanie następujących wniosków technologicznych :

1. Struktura defektowa warstw epitaksjalnych  $\text{GaAs}_{0,6}\text{P}_{0,4}\text{:Te}$  na podłożach GaAs zależy od składu fazy gazowej, gęstości dyslokacji niedopasowania i poziomu domieszkowania.
2. Przyrost sprawności rekombinacji promienistej poprzez wzrost koncentracji donorów w zakresie  $(0,3 - 3) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  ograniczony jest powstawaniem głębokich centrów defektowych T1 ( $E_a = 0,20 \text{ eV}$ ,  $\sigma_a = 1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ ) i T2 ( $E_a = 0,18 \text{ eV}$ ,  $\sigma_a = 5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ ). Zmniejszenie koncentracji centrów T1 możliwe jest prawdopodobnie poprzez wzrost ciśnienia cząstkowego  $P_{\text{As}_2}$ . W celu zmniejszenia koncentracji centrów T2 należy prawdopodobnie obniżyć poziom śladowego stężenia tlenu w strefie osadzania.
3. Przy określonej koncentracji donorów, wzrost sprawności rekombinacji promienistej możliwy jest poprzez zmniejszenie koncentracji głębokich centrów T3 ( $E_a = 0,38 \text{ eV}$ ,  $\sigma_a = 1 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$ ), których koncentracja zależna jest od maksymalnego gradientu stężenia fosforu w warstwie o zmiennym składzie. Minimalna grubość tej warstwy, konieczna dla zmniejszenia koncentracji centrów T3 poniżej  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , wynosi około  $40 \mu\text{m}$ .

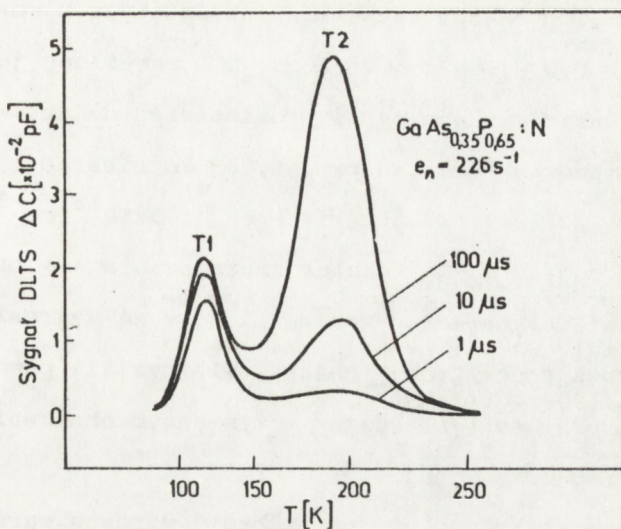
4.2.2. Głębokie centra w warstwach epitaksjalnych  $\text{GaAs}_{0,35}\text{P}_{0,65}:\text{N}$   
i  $\text{GaAs}_{0,15}\text{P}_{0,85}:\text{N}$

Warstwy epitaksjalne  $\text{GaAs}_{0,35}\text{P}_{0,65}$  i  $\text{GaAs}_{0,15}\text{P}_{0,85}$  osadzone były na podłożach GaP, o koncentracji elektronów  $\sim 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , zorientowanych w kierunku  $\langle 100 \rangle$ . Temperatura osadzania zmieniana była w zakresie 780 - 840 °C. Całkowita grubość warstw wynosiła około 50 μm, zaś grubość warstwy o stałym składzie, domieszkowanej azotem była większa od 15 μm. Warstwy  $\text{GaAs}_{0,35}\text{P}_{0,65}:\text{N}$  domieszkowane były również siarką, natomiast warstwy  $\text{GaAs}_{0,15}\text{P}_{0,85}:\text{N}$  domieszkowano Te lub S. Koncentracja elektronów w obu rodzajach warstw zawierała się w przedziale  $(0,2 - 2) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Próbkami służącymi do badania głębokich centrów były diody elektroluminescencyjne (DEL). Złącza p<sup>+</sup>-n wytwarzane były poprzez dyfuzję Zn. Diody z  $\text{GaAs}_{0,35}\text{P}_{0,65}:\text{N}$  emitowały światło o barwie pomarańczowej ( $\lambda_{\text{max}} = 630 \pm 3 \text{ nm}$ ) a diody z  $\text{GaAs}_{0,15}\text{P}_{0,85}:\text{N}$  emitowały światło o barwie żółtej ( $\lambda_{\text{max}} = 585 \pm 3 \text{ nm}$ ).

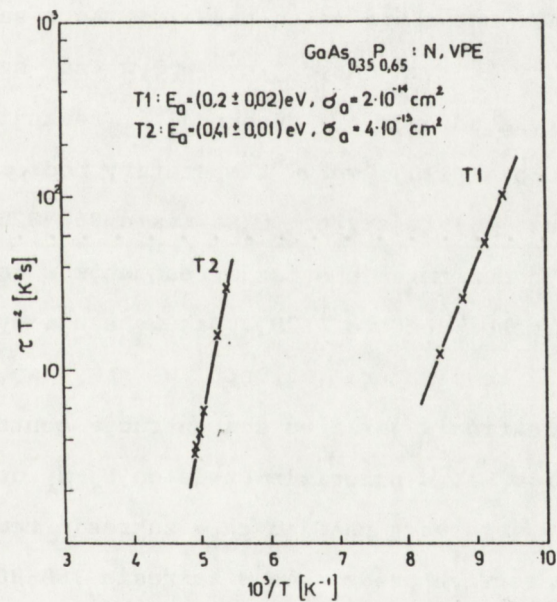
Widmo DLTS, typowe dla warstw epitaksjalnych  $\text{GaAs}_{0,35}\text{P}_{0,65}:\text{N}$  przedstawiono na rys.19, zaś wykresy Arrheniusa, na podstawie których określono parametry centrów T1 ( $E_a = 0,20 \text{ eV}$ ,  $\sigma_a = 2 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ ) i T2 ( $E_a = 0,41 \text{ eV}$ ,  $\sigma_a = 4 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$ ) ilustruje rys.20. Jak wskazuje zależność wysokości pików DLTS od szerokości impulsu zapełniającego (rys.19), centra T1 zapełniają się w czasie o dwa rzędy krótszym niż centra T2. Tak więc, pułapka T1 charakteryzuje się znacznie większym przekrojem czynnym na wychwyt elektronów niż pułapka T2.

Wpływ koncentracji donorów na koncentrację centrów T1 i T2 oraz na światłość DEL ilustruje rys.21. Obserwowana zależność pomiędzy koncentracją centrów T1 i T2 a koncentracją donorów pozwa-





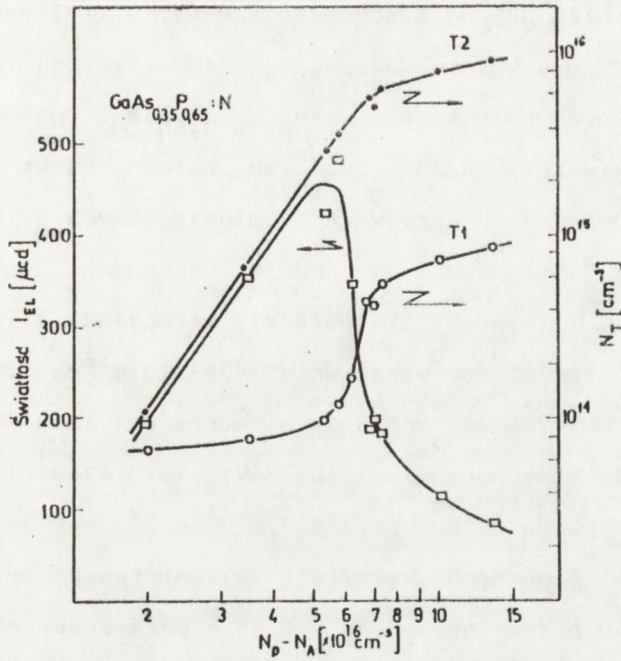
Rys.19. Widmo DLTS dla warstw epitaksjalnych  $\text{GaAs}_{0,35}\text{P}_{0,65}:\text{N}$ . Widoczne są zmiany wysokości pików, odpowiadających pułapkom T1 i T2 od szerokości impulsu zapełniającego.



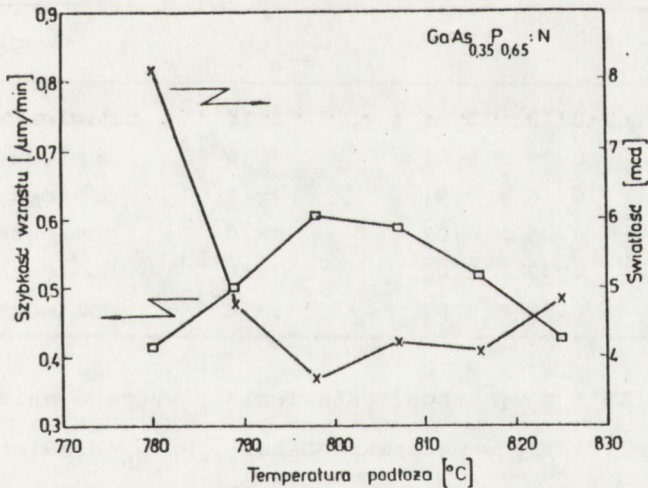
Rys.20. Wykresy  $\tau T^2/e_n$  w funkcji  $1000/T$  dla głębokich centrów defektowych w warstwach epitaksjalnych  $\text{GaAs}_{0,35}\text{P}_{0,65}:\text{N}$ .

la przypuszczać, że centra te są kompleksami typu  $D^+$ -defekt rodzi-  
 my lub  $D^+O_i^-$ . Wpływ  $N_D - N_A$  na światłość DEL określony jest poprzez  
 zależność sprawności rekombinacji promienistej dziur, wstrzykiwa-  
 nych do przyłączowego obszaru typu n, od koncentracji elektronów  
 w tym obszarze [82,124]. W zakresie  $N_D - N_A < 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  sprawność  
 ta rośnie ze wzrostem  $N_D - N_A$  wskutek zmniejszania się promienistego  
 czasu życia związanych ekscytonów [124]. W zakresie  $N_D - N_A >$   
 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , wzrost koncentracji centrów T1 (rys.21) powoduje spadek  
 niepromienistego czasu życia dziur a tym samym obniżenie sprawnoś-  
 ci rekombinacji promienistej .

Wpływ temperatury podłoża na szybkość wzrostu warstw  $\text{GaAs}_{0,35}$   
 $\text{P}_{0,65}$  :N oraz światłość DEL ilustruje rys.22 . Jak wskazują zależ-  
 ności przedstawione na rys.22 , największą światłością charaktery-  
 zują się DEL, które wytworzone zostały w materiale otrzymanym w za-  
 kresie  $780-790^\circ\text{C}$ . Łatwo też można zauważyć, że w zakresie tempera-  
 tur  $780-800^\circ\text{C}$  , w którym decydujący wpływ na szybkość wzrostu  
 warstw ma kinetyka adsorpcji , desorpcji i reakcji chemicznych na  
 powierzchni podłoża [125], wpływ temperatury podłoża na światłość  
 DEL jest znacznie silniejszy niż w zakresie  $800-825^\circ\text{C}$  , w którym  
 szybkość wzrostu determinuje dyfuzja reagentów w fazie gazowej w  
 kierunku powierzchni podłoża [125]. Jak wskazują wyniki przedsta-  
 wione na rys.23, temperatura wzrostu warstwy wpływa zarówno na  
 koncentrację elektronów jak i na koncentrację centrów T1 i T2. Kon-  
 centracja centrów T1, w przeciwieństwie do  $N_D - N_A$  oraz  $N_{T2}$  , jest  
 jednak wyższa w warstwach osadzanych w zakresie temperatur  $800-$   
 $-825^\circ\text{C}$  niż w warstwach osadzanych w zakresie  $780-800^\circ\text{C}$  . Tak więc  
 koncentracja centrów T1 zależna jest nie tylko od koncentracji do-  
 norów ale również od temperatury wzrostu warstwy epitaksjalnej. Za-



Rys.21. Wpływ koncentracji donatorów w warstwach  $\text{GaAs}_{0,35}\text{P}_{0,65}\text{N}$  na koncentrację centrów T1 (0,20 eV) i T2 (0,41 eV) oraz na światłość DEL.



Rys.22. Wpływ temperatury osadzania na szybkość wzrostu warstw epitaksjalnych  $\text{GaAs}_{0,35}\text{P}_{0,65}\text{N}$  i światłość DEL.

leżność światłości DEL od koncentracji centrów T1 ilustruje rys.24.

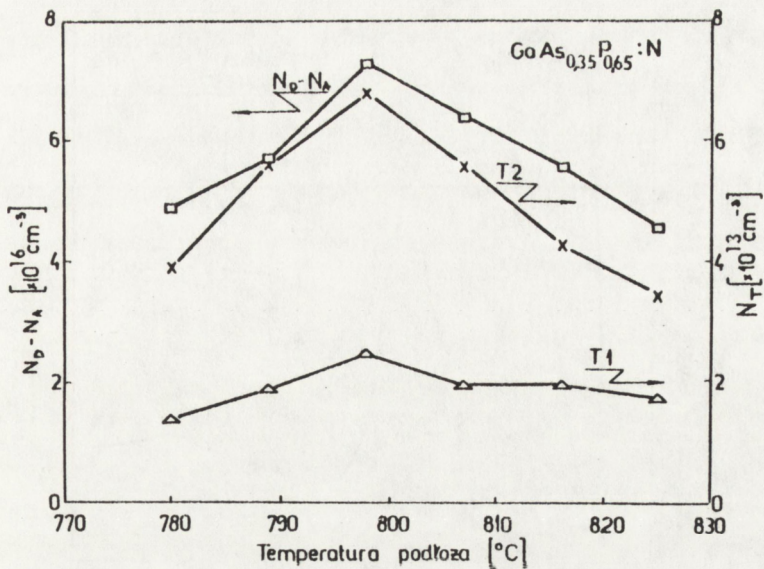
Widma DLTS dla warstw  $\text{GaAs}_{0,15}\text{P}_{0,35}:\text{N}$  (rys.25) są bardziej złożone niż w przypadku warstw  $\text{GaAs}_{0,35}\text{P}_{0,65}:\text{N}$ . Ponadto, struktura defektowa warstw  $\text{GaAs}_{0,15}\text{P}_{0,35}:\text{N}$  zależna jest od rodzaju domieszki donorowej. W warstwach domieszkowanych S, o koncentracji elektronów  $\sim 3 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ , występują następujące centra defektowe: T1(0,18eV), T2(0,20eV), T3(0,16eV), T4(0,25eV) i T6(0,39 eV), których koncentracja jest w zakresie  $(0,5-5) \times 10^{13} \text{cm}^{-3}$ . W warstwach domieszkowanych Te, o koncentracji elektronów  $\sim 1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ , obserwowane są tylko trzy pułapki :T3(0,16eV), T5(0,42eV) i T6(0,39eV), których koncentracja wynosi  $(5,3-9,3) \times 10^{13} \text{cm}^{-3}$ . Wykresy Arrheniusa dla wszystkich pułapek wykrytych w warstwach epitaksjalnych  $\text{GaAs}_{0,15}\text{P}_{0,85}:\text{N}$  przedstawiono na rys.26 a parametry tych pułapek zestawiono w tabeli 4.

Tabela 4

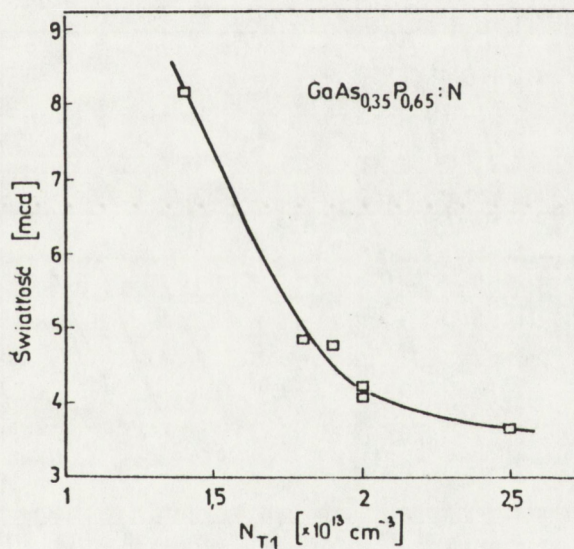
Parametry pułapek występujących w warstwach epitaksjalnych  $\text{GaAs}_{0,15}\text{P}_{0,85}:\text{N}$

Pułapka	$E_a$ [eV]	$\sigma_a$ [ $\text{cm}^2$ ]	Uwagi
T1	$0,18 \pm 0,01$	$2 \times 10^{-13}$	domieszka:S
T2	$0,20 \pm 0,01$	$7 \times 10^{-13}$	domieszka:S
T3	$0,16 \pm 0,01$	$2 \times 10^{-15}$	domieszka:S lub Te
T4	$0,25 \pm 0,02$	$1 \times 10^{-15}$	domieszka:S
T5	$0,42 \pm 0,02$	$7 \times 10^{-13}$	domieszka:Te
T6	$0,39 \pm 0,02$	$5 \times 10^{-15}$	domieszka:S lub Te

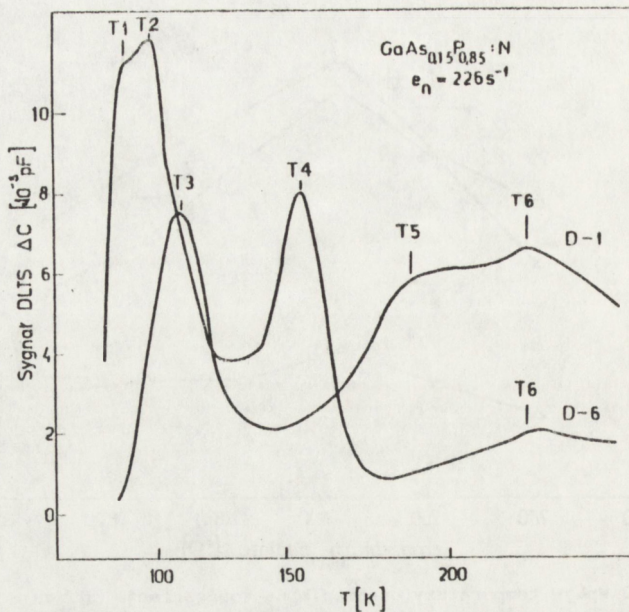
Jak wynika z powyższego zestawienia, występowanie niektórych pułapek (T1, T2, T4, T5) w warstwach  $\text{GaAs}_{0,15}\text{P}_{0,85}:\text{N}$  zależne jest od rodzaju domieszki. Fakt ten może być związany z różnymi tetraedrycznymi promieniami kowalencyjnymi Te(0,137nm) i S(0,104nm).



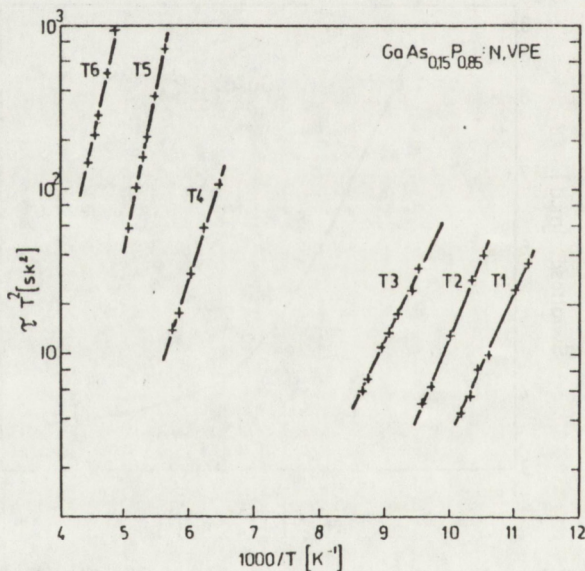
Rys.23. Wpływ temperatury osadzania na koncentrację donorów oraz koncentrację centrów T1 (0,20 eV) i T2 (0,41 eV) w warstwach epi-taksjalnych GaAs<sub>0,35</sub>P<sub>0,65</sub>:N.



Rys.24. Wpływ koncentracji centrów T1 (0,20 eV) w warstwach epi-taksjalnych GaAs<sub>0,35</sub>P<sub>0,65</sub>:N na światłość DEL.

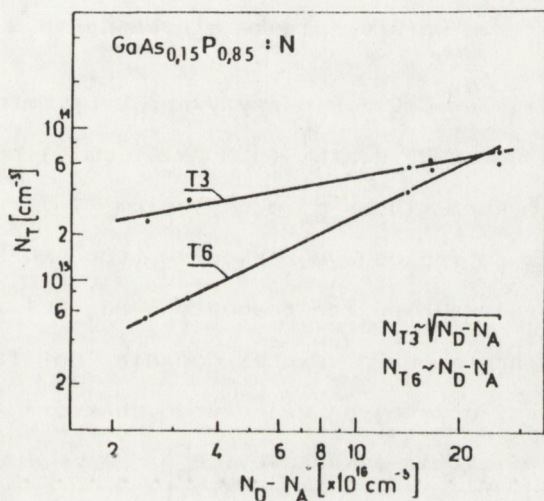


Rys.25. Widma DLTS dla warstw  $\text{GaAs}_{0,15}\text{P}_{0,85}:\text{N}$ . (D-1) - warstwa domieszkowana Te,  $N_D - N_A = 1,6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ; (D-6) - warstwa domieszkowana S,  $N_D - N_A = 3,3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .



Rys.26. Wykresy  $\tau T^2 / e_n$  w funkcji  $1000/T$  dla głębokich centrów defektowych w warstwach epitaksjalnych  $\text{GaAs}_{0,15}\text{P}_{0,85}:\text{N}$ .

Ponadto, różnica w strukturze defektowej warstw może być spowodowana różnymi zanieczyszczeniami, obecnymi w materiałach stosowanych jako źródła domieszek -  $\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  i  $\text{H}_2\text{S}$ . Pułapki T3 (0,16eV) i T6 (0,39eV) występują zarówno w warstwach domieszkowanych tellurem jak i w warstwach domieszkowanych siarką. Zmiany koncentracji tych pułapek w funkcji  $N_D - N_A$  przedstawiono na rys.27. Jak wskazują nachylenia prostych, dopasowanych do punktów eksperymentalnych (rys.27), spełnione są następujące zależności:  $N_{T3} \sim (N_D - N_A)^{1/2}$  i  $N_{T6} \sim (N_D - N_A)$ .



Rys.27. Zależność koncentracji centrów T3 (0,16 eV) i koncentracji centrów T6 (0,39 eV) od koncentracji donorów w warstwach  $\text{GaAs}_{0,15}\text{P}_{0,85}\text{N}$ .

#### Wnioski technologiczne :

1. Struktura defektowa warstw  $\text{GaAs}_{0,35}\text{P}_{0,65} : \text{N}$  zależna jest od koncentracji donorów (S). Optymalna koncentracja donorów ze względu na sprawność rekombinacji promienistej wynosi  $\sim 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .
2. Sprawność rekombinacji promienistej w warstwach  $\text{GaAs}_{0,35}\text{P}_{0,65} : \text{N}$  determinuje koncentracja centrów T1 ( $E_a = 0,20\text{eV}$ ,  $\sigma_a = 2 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ )

która zależna jest nie tylko od koncentracji donorów ale również od temperatury osadzania . Najniższą koncentrację tych centrów stwierdzono w próbkach pochodzących z warstw osadzanych w temperaturze  $\sim 780^{\circ}\text{C}$  .

3. W warstwach  $\text{GaAs}_{0,15}\text{P}_{0,85}\text{:N}$  , obok głębokich centrów, charakterystycznych dla danego rodzaju domieszki donorowej (Te lub S) , istnieją także centra, których koncentracja jest niezależna od rodzaju domieszki i wzrasta ze wzrostem koncentracji donorów .

#### 4.3. Struktura defektowa warstw epitaksjalnych GaP:N,S

Warstwy epitaksjalne GaP:N,S otrzymywane były metodą wodorkową na silnie domieszkowanych siarką ( $n \approx 2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ) podłożach GaP, zorientowanych w kierunku  $\langle 100 \rangle$  z odchyleniem  $4-7^{\circ}$  w kierunku  $\langle 110 \rangle$ . Warstwy osadzano w pionowym reaktorze typu AMG-500 stosując  $\text{H}_2$  jako gaz nośny oraz następujące reagenty :  $\text{PH}_3, \text{HCl}$  i Ga . Domieszkowanie warstw następowało wskutek dodania do fazy gazowej  $\text{NH}_3$  i  $\text{H}_2\text{S}$  . Skład fazy gazowej na wejściu do reaktora charakteryzowały następujące ciśnienia cząstkowe :  $P_{\text{H}_2}^{\text{O}} = 0,94 \text{ atm}$  ,  $P_{\text{PH}_3}^{\text{O}} = 0,006 \text{ atm}$  ,  $P_{\text{HCl}}^{\text{O}} = 0,034 \text{ atm}$  ,  $P_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{O}} = 2 \times 10^{-7} \text{ atm}$  ,  $P_{\text{NH}_3}^{\text{O}} = 0,02 \text{ atm}$  . Temperaturę podłoża zmieniano w zakresie  $833-858^{\circ}\text{C}$  . Szybkość wzrostu w tym zakresie temperatur wynosiła  $\sim 0,3 \mu\text{m}/\text{min}$ . Całkowita grubość typowej warstwy epitaksjalnej była około  $30 \mu\text{m}$ , zaś grubość warstwy domieszkowanej azotem wynosiła  $10 \mu\text{m}$ . Przed procesem osadzania, umieszczone w reaktorze podłoża trawiono w przepływie  $\text{HCl}$  w temperaturze  $850^{\circ}\text{C}$ . Warstwy osadzano przy ustalonej wartości stosunku  $P_{\text{HCl}}^{\text{O}}/P_{\text{PH}_3}^{\text{O}}$ , równej  $5,7$  .



Pomiary widm DLTS przeprowadzono przy pomocy próbek w postaci diod Schottky'ego oraz dyfuzyjnych diod elektroluminescencyjnych ze złączem p<sup>+</sup>-n, emitujących światło o barwie żółto-zielonej ( $\lambda_{\max} = 568\text{nm}$ ).

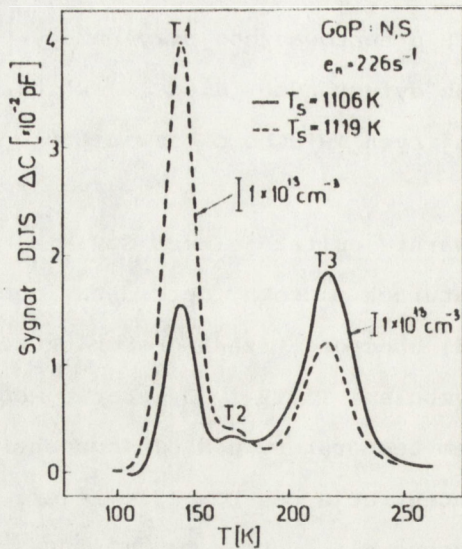
Widma DLTS dla warstw epitaksjalnych GaP:N,S, osadzanych przy dwóch różnych temperaturach podłoża, przedstawiono na rys.28. Widoczna jest (rys.28) obecność trzech głębokich centrów defektowych, oznaczonych symbolami T1, T2 i T3. Łatwo można również zauważyć, że ze wzrostem temperatury podłoża koncentracja centrów T1 wzrasta natomiast koncentracja centrów T3 maleje. Wykresy Arrheniusa, charakterystyczne dla centrów T1, T2 i T3 (linie ciągłe) oraz wykresy Arrheniusa, charakterystyczne dla centrów E1, E3 i E4, wyznaczone przez Tella i Kuijpersa [126] (linie przerywane), ilustruje rys.29. Jak wynika z rys.29, centra T1, T2 i T3 oraz odpowiednio centra E1, E3 i E4 są tymi samymi centrami defektowymi. Należy dodać, że Tell i Kuijpers [126] nie przedstawili jednak żadnej sugestii, dotyczącej identyfikacji centrów E1, E3 i E4. Parametry głębokich centrów występujących w warstwach epitaksjalnych GaP:N,S zestawiono w tabeli 5.

Tabela 5

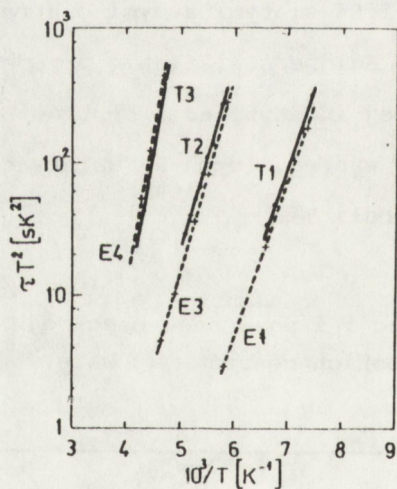
Wartości energii aktywacji i pozornego przekroju czynnego na wychwyt elektronów dla głębokich centrów w warstwach epitaksjalnych GaP:N,S.

Próbka	$E_a$ (eV)	$E_a^a$ (eV)	$\sigma_a$ (cm <sup>2</sup> )
T1	0,24 ± 0,01	0,23 (E1)	3x10 <sup>-15</sup>
T2	0,28 ± 0,01	0,29 (E3)	5x10 <sup>-16</sup>
T3	0,44 ± 0,02	0,47 (E4)	7x10 <sup>-14</sup>

<sup>a)</sup> Wartości określone przez Tella i Kuijpersa [126].

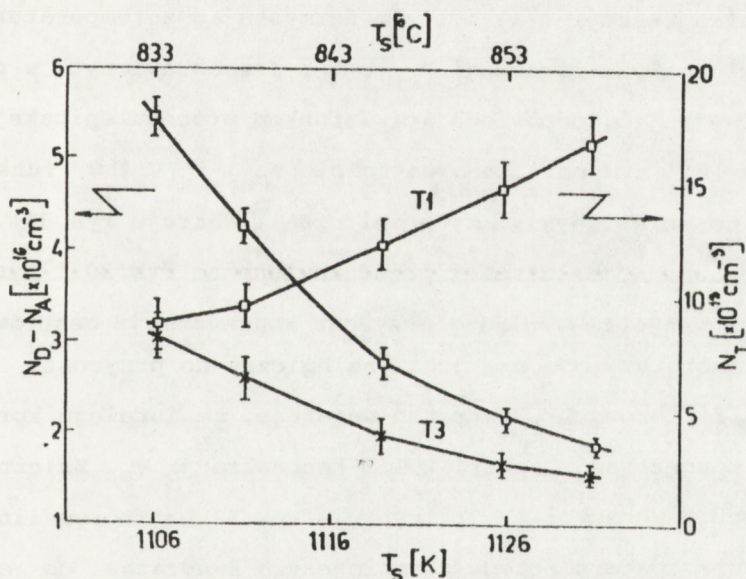


Rys.28. Widma DLTS dla warstw epitaksjalnych GaP:N,S osadzanych w różnych temperaturach.



Rys.29. Wykresy  $T^2/e_n$  w funkcji  $1000/T$  dla głębokich centrów defektowych w warstwach epitaksjalnych GaP:N,S. Liniami przerywanymi zaznaczono temperaturowe zmiany szybkości emisji elektronów określone w pracy [126].

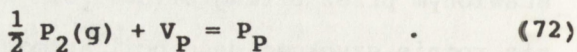
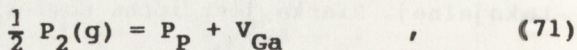
Na rys.30 przedstawiono wpływ temperatury podłoża na koncentrację elektronów  $N_D - N_A$  oraz na koncentrację centrów T1 i T3. Widoczny (rys.30) spadek  $N_D - N_A$  ze wzrostem temperatury podłoża spowodowany jest głównie malejącą koncentracją siarki w warstwie epitaksjalnej. Siarka jest lotną domieszką i zgodnie z modelem przedstawionym przez Stringfellowa [81] ze wzrostem temperatury osadzania rośnie szybkość desorpcji atomów siarki z powierzchni warstwy epitaksjalnej. Mechanizm wzrostu koncentracji centrów T1 oraz maleńia koncentracji centrów T3 ze wzrostem temperatury podłoża wyjaśniają termochemiczne modele tych centrów.



Rys.30. Wpływ temperatury podłoża na koncentrację elektronów  $N_D - N_A$  oraz koncentrację centrów T1 (0,24 eV) i T3 (0,44 eV) w warstwach epitaksjalnych GaP:N,S.

## A. Model centrum T1

Reakcje quasi-chemiczne prowadzące do powstawania luk galowych i luk fosforowych w stanie równowagi pomiędzy GaP i faza gazowa można przedstawić w postaci [74] :



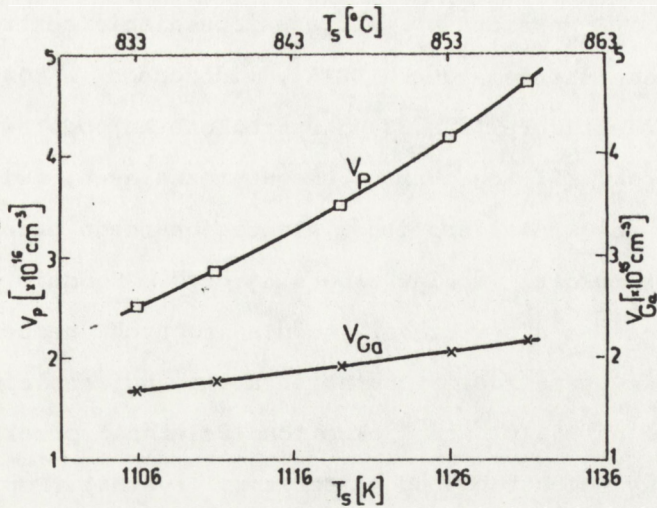
Zgodnie z prawem działania mas , koncentracja luk galowych  $[V_{Ga}]$  i luk fosforowych  $[V_P]$  określona jest odpowiednim równaniem :

$$[V_{Ga}] = K_{10} P_{P_2}^{1/2} \quad , \quad (73)$$

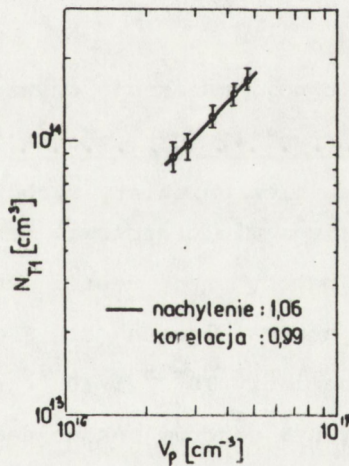
$$[V_P] = 1/K_{11} P_{P_2}^{1/2} \quad , \quad (74)$$

gdzie  $K_{10}$  i  $K_{11}$  są zależnymi od temperatury stałymi równowagi odpowiednich reakcji (71) i (72). Korzystając z temperaturowych zależności stałych równowagi  $K_{10}$  i  $K_{11}$ , przedstawionych w pracy [74], oraz przyjmując, odpowiadającą warunkom procesu epitaksji wartość  $P_{P_2} = 3,9 \times 10^{-3}$  atm, obliczono wartości  $[V_{Ga}]$  i  $[V_P]$  w funkcji temperatury podłoża . Wyniki tych obliczeń ilustruje rys.31 .

Porównując zależności przedstawione na rys.30 i rys.31, łatwo można zauważyć, że względny przyrost koncentracji centrów T1 w funkcji temperatury podłoża jest analogiczny do przyrostu koncentracji luk fosforowych . Fakt ten sugeruje, że istnieje korelacja pomiędzy koncentracją centrów T1 i koncentracją  $V_P$ . Zależność  $N_{T1}$  od obliczonych wartości  $[V_P]$  ilustruje rys.32 na którym linia ciągła dopasowana została metodą najmniejszych kwadratów do eksperymentalnych wartości  $N_{T1}$ . Jak wskazuje nachylenie prostej (rys.32), koncentracja centrów T1 jest wprost proporcjonalna do koncentracji luk fosforowych . Tak więc centra T1 są prawdopodobnie lukami  $V_P$  .



Rys.31. Zmiany koncentracji luk galowych i luk fosforowych obliczone w funkcji temperatury podłoża.



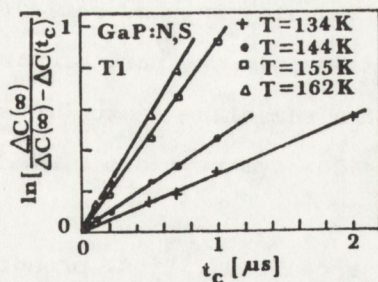
Rys.32. Zależność koncentracji centrów T1 (0,24 eV) od obliczonej koncentracji luk fosforowych. Linia ciągła dopasowana została metodą regresji liniowej do punktów eksperymentalnych.

Na rys.33 pokazano wpływ czasu zapełniania centrów T1 elektronami na amplitudę sygnału DLTS, mierzonego w różnych temperaturach. Linie ciągłe (rys.33), wykreślone na podstawie dopasowania zależności (51) do punktów eksperymentalnych, świadczą o wykładniczej zależności amplitudy niestacjonarnego przebiegu pojemności od szerokości impulsu zapełniającego. Zgodnie z równaniem (51), wyznaczono stałą czasową  $\tau_1$  dla różnych temperatur próbki i przyjmując wyznaczoną z charakterystyki pojemnościowo-napięciowej wartość  $n = 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  określono zależność przekroju czynnego na wychwyty elektronów od temperatury (rys.34). Poprzez dopasowanie równania (42) do punktów eksperymentalnych (linia ciągła na rys.34), określono energię termicznej aktywacji wychwyty  $E_{\sigma} = (90 \pm 10) \text{ meV}$  i ekstrapolowaną wartość przekroju czynnego  $\sigma_{n\infty} = 1,2 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ . Tak więc, energia jonizacji centrum T1 wynosi  $E_{T0} = E_{\sigma} - E_{\sigma} = 0,15 \text{ eV}$ . Wartość ta jest zbliżona do wartości energii jonizacji luk  $V_p$ , która obliczona przy pomocy funkcji Greena wynosi  $0,20 \text{ eV}$  [127].

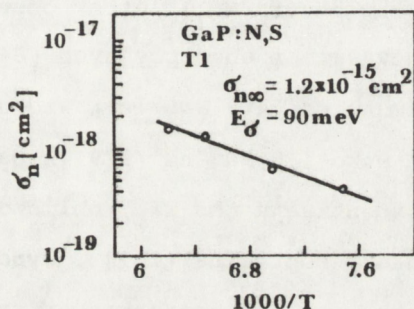
Temperaturowa zależność przekroju czynnego na wychwyty elektronów przez centra T1 (rys.34) jest zgodna z teorią Henry'ego i Lanqa [100], opisująca niepromienisty wychwyty nośników ładunku poprzez sprzężenie z emisją wielofononową. Wartości przekroju czynnego, wyznaczone przy pomocy tej teorii rosną wykładniczo ze wzrostem temperatury a ekstrapolowana (dla  $T \rightarrow \infty$ ) wartość graniczna  $\sigma_{\infty}$  zawiera się pomiędzy  $10^{-15}$  i  $10^{-14} \text{ cm}^2$ . Tak więc, centrum T1 może być efektywnym centrum rekombinacji niepromienistej.

#### B. Model centrum T3

Obecność centrów T3 w warstwach epitaksjalnych GaP obserwowana była również przez Wesselsa [128], który próbował znaleźć ko-



Rys.33. Zmiany amplitudy sygnału DLTS, odpowiadającego emisji elektronów z centrów T1 (0,24 eV), w funkcji szerokości impulsu zapełniającego. Linie ciągłe dopasowane są metodą regresji liniowej do punktów eksperymentalnych, wyznaczonych w określonej temperaturze.



Rys.34. Temperaturowa zależność przekroju czynnego na wychwyt elektronów przez centra T1 (0,24 eV) na podstawie której wyznaczona została energia termicznej aktywacji wychwyty oraz graniczna wartość przekroju czynnego na wychwyt elektronów.

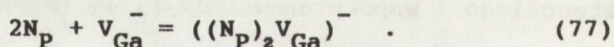
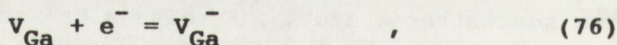
relację pomiędzy koncentracją tych centrów i koncentracją donorów oraz koncentracją azotu. Korelacja ta została znaleziona przez Ferencziego i współpracowników [114], którzy określili empiryczną zależność koncentracji centrów T3 od koncentracji elektronów  $n = N_D - N_A$  i koncentracji azotu  $[N_P]$ :

$$N_{T3} = k_1 n [N_P]^2, \quad (75)$$

gdzie  $k_1$  jest stałym współczynnikiem. Nie przedstawili oni jednak żadnego modelu centrów T3, wyjaśniającego otrzymaną zależność

empiryczna. Wyrazili oni jedynie przypuszczenie [114], że centra T3 mogą być rozszczepiona, międzywęzłowa para atomów azotu. Rozszczepienie jest w tym przypadku rozumiane jako rozseparowanie dwóch atomów azotu w kierunku  $\langle 100 \rangle$  symetrycznie względem węzła fosforowego.

Fakt, że koncentracja centrów T3 jest proporcjonalna do kwadratu koncentracji azotu świadczy o udziale dwóch atomów azotu w położeniu podstawieniowym w tworzeniu centrum T3. Ponadto, obecność par, złożonych z atomów azotu umieszczonych w dwóch najbliższych węzłach fosforowych (centra  $NN_1$ ) była obserwowana poprzez pomiary widm luminescencyjnych i absorpcyjnych [84, 129, 130]. Stwierdzono, że atomy azotu tworzące parę  $NN_1$  leżą wzdłuż kierunku  $\langle 110 \rangle$ , a odległość między nimi wynosi 0,385 nm [129]. W badanych warstwach epitaksjalnych GaP, koncentracja par  $NN_1$ , obliczona zgodnie z metodą podaną przez Thomasa i Hopfielda [129], wynosi około  $6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . Uwzględniając fakt, że obliczona koncentracja luk galowych jest rzędu  $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  (rys.31), prawdopodobnym modelem centrum T3 może być więc kompleks, złożony z luki galowej i dwóch atomów azotu stanowiących parę  $NN_1$  (rys.35), powstający w wyniku następujących reakcji:



Stosując prawo działania mas do reakcji (76) i (77), koncentrację luk  $V_{\text{Ga}}^-$  i kompleksów  $((N_{\text{P}})_2 V_{\text{Ga}})^-$  można wyrazić w postaci

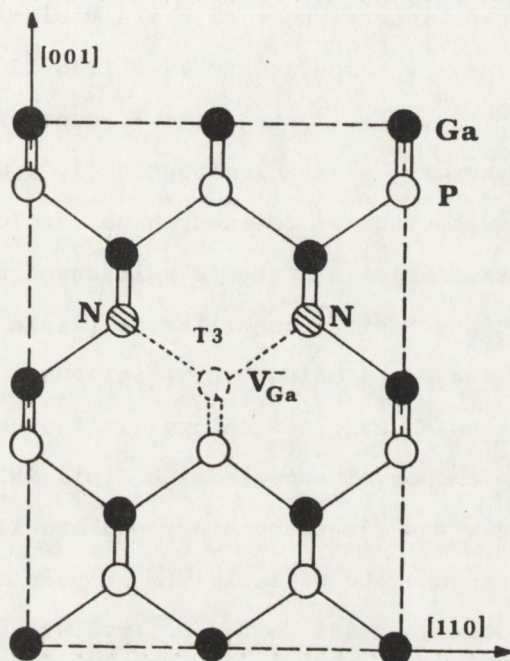
$$[V_{\text{Ga}}^-] = K_{12} [V_{\text{Ga}}]n \quad (78)$$



$$[((N_P)_2V_{Ga})^-] = K_{12}[V_{Ga}^-][N_P]^2 \quad , \quad (79)$$

gdzie  $K_{12}$  i  $K_{18}$  są odpowiednio stałymi równowagi reakcji (76) i (77). Podstawiając równanie (78) do wyrażenia (79) otrzymamy

$$[((N_P)_2V_{Ga})^-] = K_{12}K_{18}[V_{Ga}^-]^n [N_P]^2 \quad . \quad (80)$$

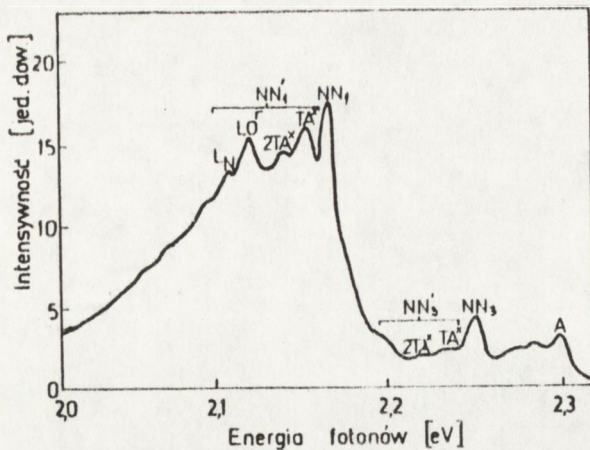


Rys.35. Hipotetyczna konfiguracja atomowa centrum T3 (0,44 eV) w rzucie na płaszczyznę  $(1\bar{1}0)$ .

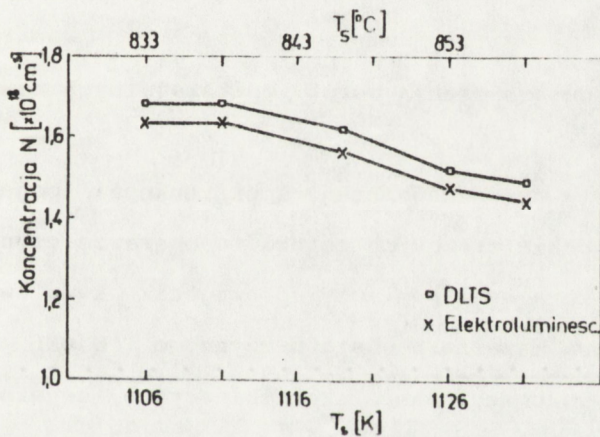
Równanie (80) jest zgodne z empirycznym wyrażeniem (75), określającym zależność koncentracji centrów T3 od koncentracji elektronów i koncentracji azotu. Z równania (80) wynika także, że wpływ temperatury podłoża na koncentrację kompleksów  $((N_P)_2V_{Ga})^-$  jest zależny od zmian  $[V_{Ga}^-]$ ,  $[N_P]$  i  $n$  w funkcji temperatury podłoża.

Zgodnie z rys.31, koncentracja luk galowych w niewielkim stopniu zmienia się z temperaturą podłoża w zakresie 833-858<sup>o</sup>C . Pomiary koncentracji azotu , przeprowadzone metoda absorpcji optycznej, wykazały, że koncentracja azotu jest w przybliżeniu stała i wynosi około  $1,6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  niezależnie od temperatury podłoża. Koncentrację azotu określano również na podstawie stosunku intensywności linii NN<sub>1</sub> do intensywności linii A w widmie elektroluminescencji , zmierzonym w temperaturze 77 K [115,130], a także na podstawie widm DLTS , wykorzystując empiryczną zależność (75) . Widmo niskotemperaturowej elektroluminescencji, wywołanej promienistą rekombinacją ekscytonów związanych na izolowanych atomach azotu (linia A), jak również ekscytonów związanych na parach atomów azotu , znajdujących się w najbliższych (linia NN<sub>1</sub>) i trzecich pod względem wzajemnej odległości (linia NN<sub>3</sub>) węzłach fosforowych, przedstawiono na rys.36 . Zbiory linii oznaczone NN<sub>1</sub>' i NN<sub>3</sub>' są replikami fononowymi odpowiednich linii NN<sub>1</sub> i NN<sub>3</sub> . Zmiany koncentracji azotu w funkcji temperatury podłoża ilustruje rys.37. Fakt , że koncentracja azotu w niewielkim stopniu maleje ze wzrostem temperatury podłoża od 833 do 858<sup>o</sup>C (rys.37) jest zgodny z termodynamiczną analizą procesu domieszkowania azotem warstw epitaksjalnych GaP , przeprowadzona przez Stringfellowa i współpracowników [131]. Tak więc, wpływ temperatury podłoża na koncentrację kompleksów  $((N_p)_2V_{Ga})^-$  występuje głównie poprzez zależność koncentracji elektronów od temperatury podłoża .

Jak wynika z rys.30, koncentracja centrów T3 zmienia się w funkcji temperatury podłoża analogicznie do koncentracji elektronów . Korelację pomiędzy N<sub>T3</sub> i N<sub>D</sub>-N<sub>A</sub> przedstawiono rys.38 , zaznaczając przy każdym punkcie eksperymentalnym temperaturę podłoża.

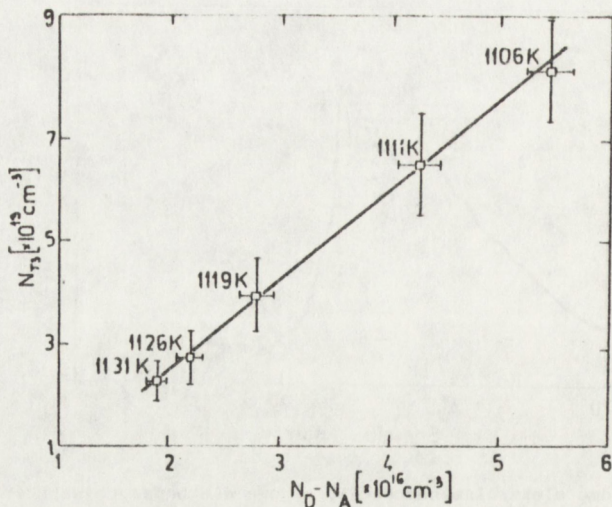


Rys.36. Widmo elektroluminescencji, typowe dla badanych warstw GaP:N,S , zmierzone w temperaturze 77 K.



Rys.37. Wpływ temperatury podłoża na koncentrację azotu w badanych warstwach GaP:N,S.

Liniowa zależność pokazana na (rys.38) stanowi potwierdzenie modelu identyfikującego centra T3 z kompleksami  $((N_P)_2V_{Ga})^-$  i wyjaśnia dlaczego koncentracja centrów T3 maleje ze wzrostem temperatury podłoża .



Rys.38. Zależność koncentracji centrów T3 (0,44 eV) od koncentracji elektronów w warstwach epitaksjalnych GaP:N,S osadzanych w różnych temperaturach.

### C. Wpływ temperatury osadzania warstw epitaksjalnych na sprawność kwantową DEL

Główną zaletą niestacjonarnej spektroskopii pojemnościowej jest możliwość badania głębokich centrów w obszarze czynnym DEL w celu znalezienia korelacji pomiędzy sprawnością kwantową diod i strukturą defektową materiału obszaru czynnego. W DEL z GaP:N,S ze złączem  $p^+-n$ , promieniowanie rekombinacyjne generowane jest głównie wskutek wstrzykiwania dziur do obszaru typu n [84,124] i struktura defektowa tego obszaru ma istotny wpływ na sprawność rekombinacji promienistej ekscytonów związanych na atomach azotu. Sprawność  $\eta_r$  można wyrazić w postaci [82,124] :

$$\eta_r = \frac{\tau_{nr}}{\tau_{nr} + \tau_{xr}} \quad , \quad (81)$$

gdzie  $\tau_{xr}$  jest promienistym czasem życia związanych ekscytonów a

$\tau_{nr}$  jest niepromienistym czasem życia dziur . Zakładając  $\tau_{nr} \ll \tau_{xr}$  [84,103] i przyjmując [82,124]

$$\tau_{xr} = \frac{1}{A[N_p]n} \quad , \quad (82)$$

$$\tau_{nr} = \frac{1}{\sum_i N_{Ti} \sigma_{pi} \langle v_p \rangle} \quad , \quad (83)$$

gdzie A jest stała ,  $\sigma_{pi}$  - przekrojem czynnym na wychwyty dziur przez i-te centra , a  $\langle v_p \rangle$  jest średnią prędkością termiczną dziur, otrzymaną :

$$\eta_r = \frac{A[N_p]n}{N_{T1} \sigma_{p1} \langle v_p \rangle + N_{T3} \sigma_{p3} \langle v_p \rangle} \quad . \quad (84)$$

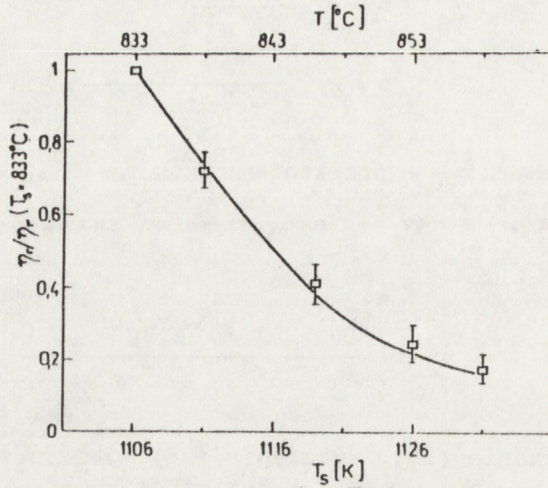
Podstawiając równanie (75), wyrażenie (84) można przedstawić jako następującą funkcję  $N_{T1}/N_{T3}$  :

$$\eta_r = \frac{B}{[N_p](1 + N_{T1} \sigma_{p1} / N_{T3} \sigma_{p3})} \quad , \quad (85)$$

gdzie  $B = A/k_1 \langle v_p \rangle \sigma_{p3}$  .

Ponieważ zmiany koncentracji centrów T1 i T3 są wynikiem zmian temperatury podłoża  $T_g$  , przy pomocy równania (85) można obliczyć sprawność rekombinacji promienistej, znormalizowaną względem najniższej temperatury  $T_g = 833^\circ\text{C}$  , w funkcji  $T_g$  . Zależność  $\eta_r(T_g)/\eta_r(T_g = 833^\circ\text{C})$  , do obliczenia której wykorzystano wartości  $N_{T1}$  i  $N_{T3}$  , przedstawione na rys.30 , ilustruje rys.39 . Obliczenia przeprowadzono przy założeniu  $\sigma_{p1} = 5 \times 10^{-16} \text{ cm}^{-3}$  [126] i  $\sigma_{p3} = 1 \times 10^{-16} \text{ cm}^{-3}$  [114]. Na rys.39 , pokazane są również wartości znormalizowanej sprawności rekombinacji promienistej, określone na podstawie pomiaru światłości diod , wytworzonych w warstwach epitaksjalnych , osadzanych przy różnej temperaturze podłoża. Dla wyzna-

czenia każdego punktu eksperymentalnego (rys.39), mierzono światłość co najmniej 10 diod, wytworzonych w badanej warstwie i określano średnią wartość światłości dla danej partii diod .



Rys.39. Zależność znormalizowanej sprawności rekombinacji promienistej w funkcji temperatury podłoża. Punkty eksperymentalne określone zostały na podstawie pomiaru światłości DEL. Linia ciągła wyznaczona została przy pomocy równania (85) oraz zależności przedstawionych na rys.30.

Zależność przedstawiona na rys.39 posiada duże znaczenie praktyczne. Pokazuje ona, że wskutek zwiększenia temperatury osadzenia w zakresie 833 - 858 °C następuje silny spadek sprawności rekombinacji promienistej w warstwach epitaksjalnych GaP:N,S. Spadek ten jest wynikiem zmiany struktury defektowej materiału, obserwowanej poprzez wzrost stosunku  $N_{T1}/N_{T3}$ . Zgodnie z przedstawionymi modelami centrów T1 i T3, stosunek koncentracji tych centrów jest proporcjonalny do koncentracji luk fosforowych i odwrotnie proporcjonalny do koncentracji luk galowych, koncentracji elektronów i kwadratu koncentracji azotu. Otrzymane wyniki świadczą o dużej przydatności metody DLTS do optymalizacji warunków wzrostu warstw epitaksjalnych GaP z fazy gazowej.

## 5. BADANIE STRUKTURY DEFECTOWEJ PÓLIZOLUJĄCYCH MONOKRYSTAŁÓW

### GaAs i InP

Materiały półizolujące, a w szczególności GaAs i InP, są obecnie stosowane jako materiały podłożowe dla monolitycznych mikrofalowych układów scalonych oraz superszybkich układów logicznych [133-135]. Parametry tych układów silnie zależą jednak od struktury defektowej materiału wyjściowego [136-139]. Ponieważ w przypadku materiałów wysokorezystywnych ( $\rho > 10^4 \Omega\text{cm}$ ) oporność szeregową próbki (diody ze złączem p-n lub diody Schottky'ego) jest porównywalna lub większa od oporności warstwy zaporowej, zapewnianie głębokich centrów defektowych poprzez zmianę napięcia polaryzującego staje się niemożliwe. W materiałach półizolujących, głębokie centra mogą być wypełniane nośnikami ładunku, generowanymi pod wpływem impulsów optycznych. Zjawisko to zostało wykorzystane do opracowania nowej metody badania głębokich centrów, znanej pod nazwą niestacjonarnej spektroskopii fotoprądowej (Photo-Induced Transient Spectroscopy - PITS).

#### 5.1 Niestacjonarna spektroskopia fotoprądowa (PITS)

Pierwsze prace na temat niestacjonarnej spektroskopii fotoprądowej (PITS) zostały opublikowane w latach 1978-1979 [28-30], a więc kilka lat później po zastosowaniu przez Langa [23] niestacjonarnej spektroskopii pojemnościowej (DLTS) do badania głębokich poziomów w półprzewodnikach o niskiej rezystywności. Metoda PITS polega na wypełnianiu pułapek nadmiarowymi nośnikami ładunku, które są generowane za pomocą impulsów optycznych, oraz na pomiarze relaksacji fotoprądu, obserwowanej wskutek termicznej emisji noś-

ników po zaniku impulsu świetlnego .

### A. Zapełnianie pułapek

Analiza teoretyczna procesu zapełniania pułapek w materiale półizolującym przeprowadzona zostanie przy założeniu , że istnieje jedna pułapka elektronowa  $E_{T_i}$ , położona w górnej połowie przerwy zabronionej zaś pozostałe centra defektowe są centrami rekombinacyjnymi. Przypuśćmy, że w chwili  $t=0$  na jednorodną próbkę pada strumień fotonów  $I_0$  o energii  $h\nu \geq E_g$  i szybkość generacji par elektron-dziura wynosi  $g_n = I_0 \alpha_n$ , gdzie  $\alpha_n$  jest współczynnikiem absorpcji. Równanie ciągłości dla elektronów przyjmuje wówczas postać :

$$\frac{\delta n}{\delta t} = g_n + e_{ni} n_i - n \sum_{j \neq i} \sigma_{nj} v_n (N_j - n_j) + \frac{1}{q} \operatorname{div} \bar{J}_n . \quad (86)$$

(centra rek.)

Zakładając równomierny rozkład koncentracji nośników nadmiarowych oraz definiując czas życia elektronów jako [36]

$$\tau_n^{-1} = \sum_{j \neq i} \sigma_{nj} v_n (N_j - n_j) , \quad (87)$$

(centra rek.)

otrzymamy :

$$\frac{dn}{dt} = g_n + e_{ni} n_i - n \sum_{j \neq i} \sigma_{nj} v_n (N_j - n_j) + \frac{n}{\tau} . \quad (88)$$

Zgodnie z równaniem (32), zmianę koncentracji centrów obsadzonych elektronami, spowodowaną obecnością nadmiarowych elektronów w pasmie przewodnictwa, można opisać wyrażeniem :

$$\frac{dn_i}{dt} = -e_{ni} n_i + n \sum_{j \neq i} \sigma_{nj} v_n (N_j - n_j) . \quad (89)$$



Równania (88) i (89) tworzą parę sprzężonych równań, pozwalających na określenie  $n(t)$  i  $n_i(t)$  w czasie oświetlania próbki. Są one jednak nieliniowe ze względu na wyrażenia zawierające iloczyn  $nn_i$ . Zgodnie z warunkami eksperymentu [36,28], można jednak przyjąć, że prawdopodobieństwo rekombinacji elektronów jest znacznie większe od prawdopodobieństwa pułapkowania ( $\tau_n^{-1} \gg \sigma_{ni} v_n (N_i - n_i)$ ) oraz  $I_0 \alpha_n \gg e_{ni} n_i$ . Zależność koncentracji nadmiarowych elektronów w funkcji czasu, wyznaczona z równania (88), przyjmuje wówczas postać :

$$n(t) = I_0 \alpha_n \tau_n [1 - \exp(-t/\tau_n)] \quad (90)$$

Ponieważ wartości  $\tau_n$  są dla GaAs i InP bardzo małe ( $10^{-10} - 10^{-8}$  s) [82,140], można przyjąć, że koncentracja nadmiarowych elektronów ustala się natychmiast po włączeniu oświetlenia i wynosi  $I_0 \alpha_n \tau_n$ . Podstawiając  $n = I_0 \alpha_n \tau_n$  do równania (89) i uwzględniając warunek początkowy  $n_i(t=0) = f_{Ti} N_i$ , gdzie  $f_{Ti}$  jest funkcją Fermiego-Diraca, możemy wyznaczyć koncentrację pułapek obsadzonych nadmiarowymi elektronami ( $n_i^*(t) = n_i(t) - f_{Ti} N_i$ ) jako następującą funkcję czasu:

$$n_i^*(t) = \frac{(1 - f_{Ti}) N_i}{1 + e_{ni} / \beta_{ni}} \{1 - \exp[-(e_{ni} + \beta_{ni})t]\} \quad (91)$$

gdzie  $\beta_{ni} = I_0 \alpha_n \tau_n \sigma_{ni} v_n$ .

Z równania (91) wynika, że efektywność zapełniania pułapek w materiale półizolującym zależy jest od położenia poziomu Fermiego oraz od stosunku  $\beta_{ni}/e_{ni}$ . W celu zapełnienia wszystkich pułapek powinny być spełnione następujące warunki:  $E_{Ti} \gg E_F$  i  $\beta_{ni} \gg e_{ni}$ . Spełnienie pierwszego z nich zależne jest od energii jonizacji pułapki oraz od koncentracji płytkich domieszek w materiale. Spełnienie drugiego warunku zależne jest od parametrów pułapek, włas-

ności materiału (współczynnika absorpcji, koncentracji centrów rekombinacyjnych i od warunków pomiaru (intensywności oświetlenia, temperatury) .

## B. Relaksacja fotoprądu

Po wyłączeniu oświetlenia próbki, trwającego w ciągu czasu  $t_p$ , równania (88) i (89) przybierają odpowiednio postać :

$$\frac{dn}{dt} = e_{ni} n_i^* - \frac{n}{\tau_n} \quad , \quad (92)$$

$$\frac{dn_i^*}{dt} = -e_{ni} n_i^* \quad . \quad (93)$$

Zakładając  $t_p \gg (e_{ni} + \beta_{ni})^{-1}$ , a następnie rozwiązując powyższy układ równań dla  $t \geq t_p$ , otrzymamy :

$$n_i^*(t) = \frac{(1-f_{\tau_i})N_i}{1 + e_{ni}/\beta_{ni}} \exp[-e_{ni}(t-t_p)] \quad , \quad (94)$$

$$n(t) = \frac{e_{ni}}{(\tau_n^{-1} - e_{ni})} \frac{(1-f_{\tau_i})N_i}{(1 + e_{ni}/\beta_{ni})} \left\{ 1 - \exp[-(e_{ni} + \beta_{ni})t_p] \right\} \times$$

$$\times \left\{ \exp[-e_{ni}(t-t_p)] - \exp[-(t-t_p)/\tau_n] \right\} + n(t_p) \exp[-(t-t_p)/\tau_n] \quad . \quad (95)$$

Jak wynika z równania (95), zanik koncentracji nadmiarowych elektronów po wyłączeniu oświetlenia określają dwie stałe czasowe:  $1/e_{ni}$  i  $\tau_n$ , przy czym  $\tau_n \ll 1/e_{ni}$ . Fakt ten znajduje potwierdzenie eksperymentalne poprzez pomiar zaniku fotoprądu. Impuls fotoprądu, obserwowany po wyłączeniu oświetlenia, złożony jest z dwóch sygnałów [36,111]. Początkowy zanik fotoprądu, który charakteryzuje się stałą czasową rzędu nanosekund, związany jest z rekombinacją

nadmiarowych nośników ładunku. Sygnał stanowiący drugą część impulsu ( $(t-t_p) \gg \tau_n$ ) ma stałą czasową w zakresie milisekund i wywołany jest termiczną emisją nośników ładunku wychwyconych przez głębokie centra podczas oświetlenia próbki. Przyjmując, że warunki pomiaru są tak dobrane aby  $e_{ni} \ll \beta_{ni}$  i  $t_p \gg (e_{ni} + \beta_{ni})$ , zmianę koncentracji nadmiarowych elektronów w funkcji czasu, spowodowaną termiczną emisją z głębokich centrów defektowych, można opisać równaniem

$$n(t) = (1-f_{Ti}) N_i \tau_n e_{ni} \exp[-e_{ni}(t-t_p)] \quad . \quad (38)$$

Należy zauważyć, że amplituda niestacjonarnego przebiegu fotoprądu zależna jest nie tylko od koncentracji nieobsadzonych elektromi centrów defektowych, ale również od czasu życia nośników i szybkości ich emisji.

Zanik koncentracji nadmiarowych elektronów, mierzony jako zanik fotoprądu, może być analizowany przy pomocy dwubramkowego integratora (dual box averger), który umożliwia próbkowanie relaksacyjnego sygnału fotoprądu w dwóch punktach czasowych  $t_p+t_1$  i  $t_p+t_2$  oraz rejestrowanie różnicy amplitud w tych punktach. Zgodnie z równaniem (96), sygnał wyjściowy ma postać:

$$S_i = S_0 N_i^* \tau_n e_{ni} [\exp(-e_{ni} t_1) - \exp(-e_{ni} t_2)] \quad , \quad (97)$$

gdzie  $S_0$  jest stałą, zależną od warunków oświetlenia próbki i natężenia pola elektrycznego, zaś  $N_i^* = (1-f_{Ti}) N_i$ . Istotą metody PITS, podobnie jak metody DLTS, jest pomiar temperaturowej zależności szybkości emisji  $e_{ni}(T)$ . Szybkość emisji elektronów lub

dziur w temperaturze odpowiadającej maksymalnej amplitudzie sygnału może być wyznaczona z równania :

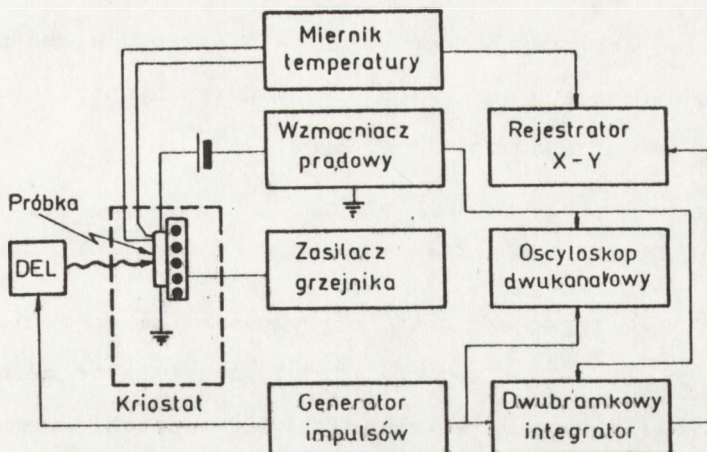
$$\exp[-e_{\max}(t_2 - t_1)] = \frac{1 - e_{\max} t_1}{1 - e_{\max} t_2} \quad , \quad (98)$$

otrzymanego na podstawie warunku  $dS_t/dT = (dS/de_{ni}) \times (de_{ni}/dT) = 0$ . Przyjmując  $t_2/t_1 = 3$  oraz rozwiązując numerycznie równanie (98) , otrzymamy zależność pomiędzy szybkością emisji w temperaturze odpowiadającej maksimum sygnału a czasem próbkowania zaniku fotoprądu :

$$e_{\max} = 1,23/t_1 \quad . \quad (99)$$

Z przeprowadzonej analizy wynika, że widma PITS, podobnie jak widma DLTS, zmierzone przy różnych początkowych czasach próbkowania sygnału relaksacyjnego , zawierają dane eksperymentalne wystarczające do sporządzenia wykresu Arrheniusa, charakterystycznego dla danego centrum defektowego. Relaksacja fotoprądu, w przeciwieństwie do relaksacji pojemności warstwy ładunku przestrzennego , jest jednak zawsze malejącą funkcją czasu zarówno w przypadku emisji elektronów , jak i emisji dziur . W widmie PITS nie można więc rozróżnić , które piki odpowiadają emisji elektronów , które zaś związane są z emisją dziur. Rozróżnienie to może jednak być dokonane w sposób pośredni poprzez porównanie wykresów Arrheniusa otrzymanych metodą PITS ze znanymi wykresami otrzymanymi metodą DLTS, innymi słowy poprzez identyfikację obserwowanych centrów defektowych . Sposób ten zastosowano w niniejszej pracy .

Na rys. 40 przedstawiono schemat blokowy zestawu pomiarowego , umożliwiającego automatyczną analizę temperaturowych zmian relaksacji fotoprądu. Próbką z półizolującego kryształu , z naparo-



Rys.40. Schemat blokowy zestawu pomiarowego do badania głębokich poziomów metodą niestacjonarnej spektroskopii fotoprądowej.

wanymi dwoma kontaktami omowymi, położonymi w odległości około 1 mm, umieszczona jest w kriostatcie azotowym i chłodzona do temperatury  $\sim 80$  K. Impulsy optyczne, emitowane przez diodę elektroluminescencyjną (DEL), która jest zasilana z generatora impulsów prostokątnych, padają na powierzchnię próbki zawartą pomiędzy kontaktami. Najczęściej stosowana jest dioda z GaAs emitująca promieniowanie, którego maksimum intensywności występuje przy długości fali  $\lambda = 920$  nm. Do próbki przyłożone jest napięcie stałe, równe około 30 V, a impulsy fotoprądu wzmacniane są przez wzmacniacz prądowy o bardzo dużym wzmacnieniu ( $10^4 - 10^{11}$  V/A) i krótkich czasach narastania impulsów ( $15\mu\text{s} - 1.5\text{ms}$ ). Impulsy fotoprądu obserwowane są na ekranie oscyloskopu. Obraz synchronizowany jest przy pomocy impulsów z generatora sterującego pracą DEL. Impulsami z tego generatora wyzwalany jest również dwubramkowy integrator, który analizuje temperaturową zależność stałej czasowej zaniku fotoprądu. Sygnał wyjściowy z integratora wykreślany jest w funkcji

sygnału z termopary przy pomocy rejestratora x-y . Widma prezentowane w niniejszej pracy otrzymano przy impulsach optycznych trwających 2ms i powtarzających się co 50ms .

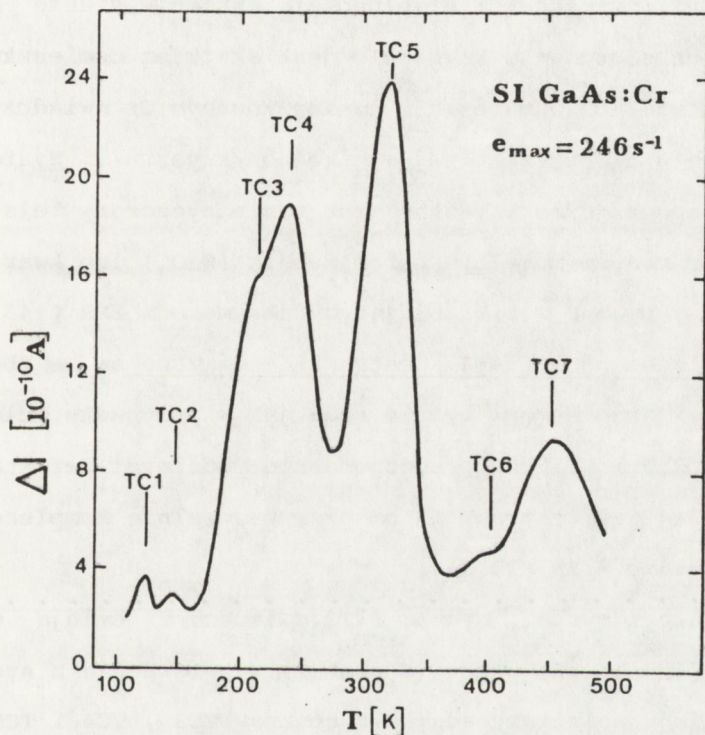
## 5.2. Głębokie centra w półizolującym GaAs

Półizolujące kryształy GaAs otrzymywane są głównie metodą Czochralskiego pod osłoną topnika ( $B_2O_3$ ), zwana także metodą LEC . Są one wyciągane zazwyczaj w kierunku  $\langle 100 \rangle$  dzięki czemu płytki cięte w płaszczyźnie (100) są w kształcie krążków o średnicy 5 - 10cm . Właściwości półizolujące kryształów GaAs są wynikiem domieszkowania chromem lub obecności, w kryształach niedomieszkowanym, centrów EL2 . Metoda Bridgmana stosowana jest na znacznie mniejszą skalę w porównaniu z metodą LEC. Kryształy otrzymywane tą metodą są zazwyczaj domieszkowane Cr .

### 5.2.1. Materiał domieszkowany Cr

Atom Cr w stanie wolnym charakteryzuje się strukturą elektronów walencyjnych  $3d^5 4s^1$ . W kryształach GaAs, konfiguracja elektronów walencyjnych atomu Cr może być zróżnicowana i atom ten może występować w kilku stanach ładunkowych. Podstawiając się w podsieć Ga , atom Cr w stanie neutralnym charakteryzuje się strukturą elektronów walencyjnych  $3d^3$ . Stosując notację jonową [141], konfigurację taką można oznaczyć symbolem  $Cr^{3+}$ , który podkreśla utratę trzech elektronów walencyjnych konieczną do utworzenia wiązań kowalencyjnych w sieci GaAs. Właściwości półizolujące GaAs związane są z obecnością atomów chromu w stanie  $Cr^{2+}$  ( $3d^4$ ), będącymi głębokimi akceptorami kompensującymi płytkie donory, którymi są głównie takie zanieczyszczenia jak Si, S i Se (tabela 2) .

Na rys.41 przedstawiono widmo otrzymane metodą niestacjonarnej spektroskopii fotoprądowej dla GaAs :Cr o niskiej ruchliwości nośników ładunku. Badany kryształ posiadał rezystywność  $5 \times 10^8 \Omega \text{cm}$ , zaś ruchliwość hallowska wynosiła około  $1500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Koncentracja Cr, określona metodą absorpcji optycznej, była równa  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Kryształ wyciągany był z tygla kwarcowego w komorze niskociśnieniowej metodą LEC .



Rys.41. Widmo PITS dla półprzewodzącego kryształu GaAs:Cr, ( $\mu_H = 1500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) otrzymanego metodą LEC .

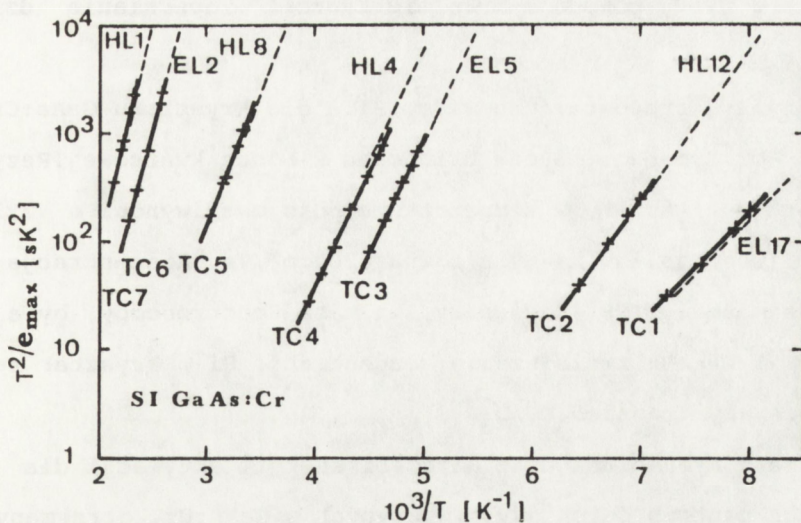
Obecność wielu centrów defektowych , oznaczonych symbolami TC1 - TC7 , świadczy o złożonej strukturze defektowej badanego materiału. Wykresy Arrheniusa dla poszczególnych centrów defektowych, na podstawie których określano wartości energii aktywacji i pozor-

nego przekroju czynnego na wychwyty nośników, przedstawiono na rys.42. Identyfikację obserwowanych pułapek przeprowadzono poprzez porównanie wykresów Arrheniusa uzyskanych metodą PITS (linie ciągłe na rys.42) z wykresami Arrheniusa, wyznaczonymi metodą DLTS [31-33] dla centrów defektowych w niskorezystywnym GaAs (linie przerywane na rys.42). Parametry pułapek występujących w GaAs domieszkowanym chromem zestawiono w tabeli 6.

Centra HL1 związane są z obecnością chromu w stanie ładunkowym  $\text{Cr}^{2+}$  i ich obecność w kryształach jest skutkiem domieszkowania. Obecność centrów EL2 w materiale domieszkowanym Cr świadczy o nadmiarze arsenu w cieczy z której wyciągano kryształy. Występowanie centrów HL8 sugeruje, że kryształ jest zanieczyszczony żelazem. Żelazo, którego źródłem może być chrom, topnik ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) lub kwarc [142], jest często wykrywane w półizolującym GaAs metodą EPR [143] i metodą fotoluminescencji [144]. Centra HL4 związane są z obecnością miedzi, której źródła mogą być te same jak w przypadku żelaza [85, 142]. Centra EL5 i EL17 są prawdopodobnie rodzinnymi defektami punktowymi [32,34] zaś centra HL12 są przypuszczalnie kompleksami typu defekt rodziwy - Zn [33,34].

Jak wynika z rys.41, sygnał PITS związany z emisją dziur z centrów HL1 ( $\text{Cr}^{2+}$ ) jest znacznie słabszy w porównaniu z sygnałem, wywołanym emisją nośników ładunku z centrów TC3, TC4 i TC5. Fakt ten spowodowany jest zbyt dużą odległością pomiędzy poziomem  $E_{\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}} = E_V + 0,76\text{eV}$  [34,141] a poziomem Fermiego. W materiałach o niskiej ruchliwości hallowskiej ( $\sim 1500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ), charakteryzujących się znaczną koncentracją płytkich akceptorów ( $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ), poziom Fermiego położony jest w odległości 0,67eV od wierzchołka pasma walencyjnego [34] i różnica energetyczna  $E_{\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}} - E_F$ ,





Rys.42. Wykresy  $T^2/e_{n,p}$  w funkcji  $1000/T$  dla pułapek wykrytych w półizolującym kryształ GaAs:Cr ( $\mu_H=1500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ), otrzymanym metodą LEC. Liniami przerywanymi zaznaczono temperaturowe zmiany szybkości emisji elektronów lub dziur, charakterystyczne dla znanych centrów defektywnych w niskorezystywnym GaAs [31-33].

Tabela 6

Parametry głębokich centrów defektywnych w półizolującym GaAs domieszkowanym chromem

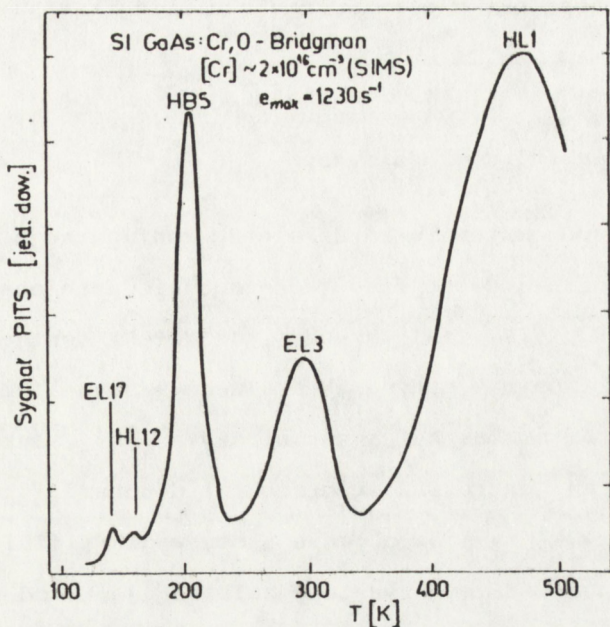
Pułapka	Energia aktywacji ( $E_a$ ) eV	Pozorny przekrój czynny na wychwyt		Identyfikacja
		( $\sigma_{na}$ ) $\text{cm}^2$	( $\sigma_{pa}$ ) $\text{cm}^2$	
TC1	0.20	$2 \times 10^{-15}$		EL17
TC2	0.30		$7 \times 10^{-14}$	HL12
TC3	0.43	$3 \times 10^{-13}$		EL5
TC4	0.42		$5 \times 10^{-15}$	HL4
TC5	0.53		$4 \times 10^{-16}$	HL8
TC6	0.81	$6 \times 10^{-14}$		EL2
TC7	0.88		$5 \times 10^{-15}$	HL1

wynosząca 0,09eV, powoduje małą efektywność zapełniania dziurami poziomu  $E_{Cr^{2+}/Cr^{3+}}$ .

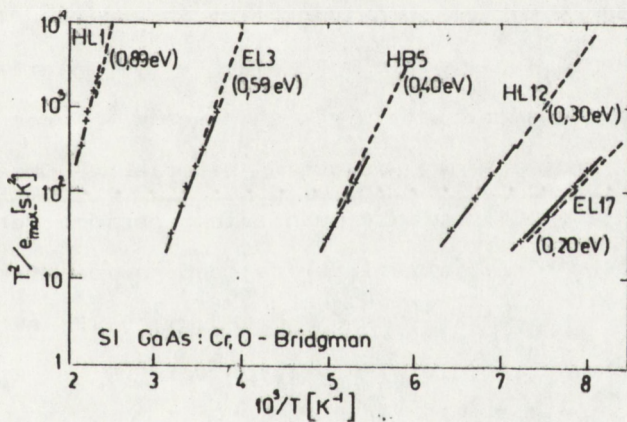
Na rys.43 przedstawiono widmo PITS dla kryształu GaAs:Cr firmy Sumitomo, otrzymanego metodą Bridgmana w łódce kwarcowej. Rezystywność tego kryształu w temperaturze pokojowej wynosiła  $2 \times 10^8 \Omega \text{cm}$  zaś ruchliwość hallowska była równa  $4200 \text{cm}^2/\text{Vs}$ . Koncentracja Cr, określona metodą SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) była rzędu  $3 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ . W celu zmniejszenia koncentracji Si, kryształ ten domieszkowany był również  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ .

Wykresy Arrheniusa oraz wartości energii aktywacji dla poszczególnych centrów defektowych, wykrytych w GaAs:Cr, otrzymanym metodą Bridgmana, ilustruje rys.44. Liniami przerywanymi (rys.44) zaznaczono wykresy Arrheniusa wyznaczone metodą DLTS [31-33], na podstawie których zidentyfikowano zaobserwowane pułapki.

Jak wynika z danych przedstawionych na rys.43 rys.44, w kryształach GaAs:Cr, otrzymanym metodą Bridgmana, nie występują centra EL2, co świadczy o znacznym nadmiarze galu w tym kryształach. Są jednak pułapki EL3 i HL6, których nie było w GaAs:Cr, otrzymanym metodą LEC. Dominujący pik w widmie PITS dla kryształu otrzymanego metodą Bridgmana związany jest z emisją dziur z centrum HL1 ( $\text{Cr}^{2+}$ ). Należy podkreślić fakt, że koncentracja centrów  $\text{Cr}^{2+}$  jest w tym materiale znacznie większa niż w kryształach otrzymanym metodą LEC ze względu na mniejszą odległość energetyczną  $E_{Cr^{2+}/Cr^{3+}} - E_F$ . W GaAs:Cr, charakteryzującym się ruchliwością hallowską  $\sim 4000 \text{cm}^2/\text{Vs}$ , suma koncentracji płytkich donorów i płytkich akceptorów nie przekracza  $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$  i poziom Fermiego położony jest w odległości 0,73eV od wierzchołka pasma walencyjnego [34]. Tak więc, różnica  $E_{Cr^{2+}/Cr^{3+}} - E_F$  dla tego materiału wynosi 0,03eV i jest trzy-



Rys.43. Widmo PITS dla półizolującego kryształu GaAs:Cr ( $\mu_H = 4200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ), otrzymanego metoda Bridgmana .



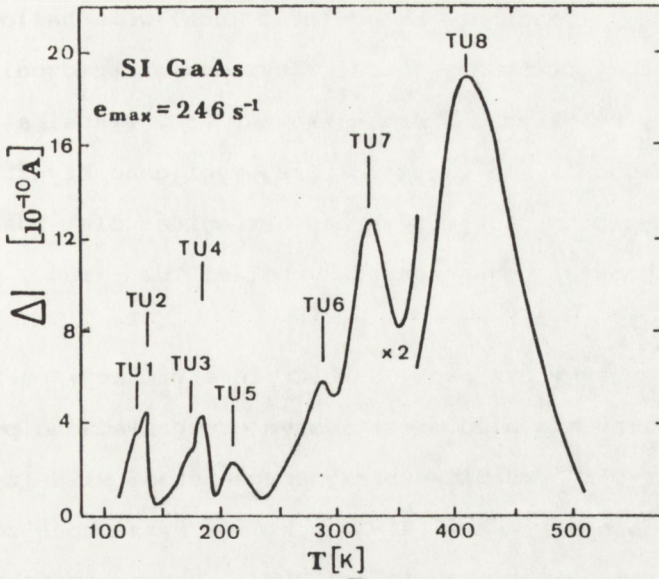
Rys.44. Wykresy  $T^2/e_{n,p}$  w funkcji  $1000/T$  dla pułapek wykrytych w półizolującym kryształe GaAs:Cr ( $\mu_H = 4200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ), otrzymanym metoda Bridgmana. Liniami przerywanymi zaznaczono temperaturowe zmiany szybkości emisji elektronów lub dziur, charakterystyczne dla znanych centrów defektowych w niskorezystywnym GaAs [31-33].

krotnie mniejsza niż dla materiału o niskiej ruchliwości nośników ładunku .

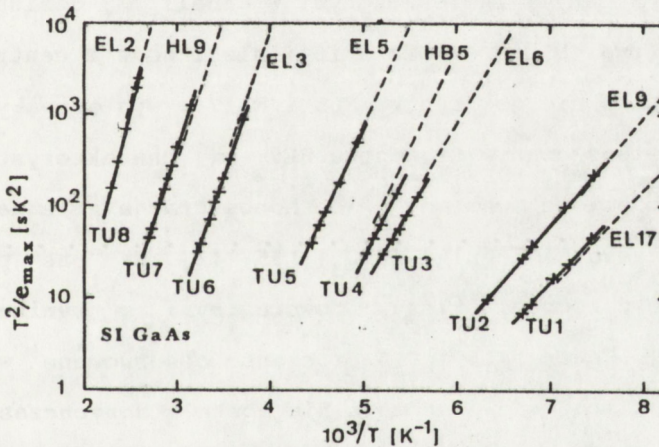
### 5.2.2. Materiał niedomieszkowany

Jak już wspomniano w rozdziale 2, konfiguracja atomowa defektu EL2 nie została dotychczas jednoznacznie ustalona. Wyniki ostatnich badań [87,96,97,145] wskazują, że defekt ten jest kompleksem  $As_{Ga} + X$ , złożonym z antystrukturalnego arsenu i innego defektu rodzimego, którym może być arsen międzywęzłowy, luka galowa lub luka arsenowa. Centra EL2 są głębokimi donorami i kompensują płytkie akceptory, którymi są głównie atomy węgla [142,146,147]. Koncentracja centrów EL2 w kryształach zależy od stechiometrii stopionego GaAs i ze wzrostem zawartości atomów arsenu od 48 do 51 % zwiększa się od  $5 \times 10^{15}$  do  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  (rys.4). Poziom Fermiego w niedomieszkowanym GaAs o własnościach półizolujących położony jest zazwyczaj w górnej połowie przerwy zabronionej [147]. Należy dodać, że na położenie poziomu Fermiego w tym materiale w istotnym stopniu wpływa koncentracja płytkich donorów  $N_D$  oraz płytkich akceptorów  $N_A$ , innymi słowy czystość materiału. Obserwowana jest więc korelacja [148] pomiędzy położeniem poziomu Fermiego i ruchliwością elektronów  $\mu_H$ , określana na podstawie efektu Halla. Na przykład dla  $N_A + N_D = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$   $E_C - E_F = 0.73 \text{ eV}$  oraz  $\mu_H = 2500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  natomiast dla  $N_A + N_D = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$   $E_C - E_F = 0.64 \text{ eV}$  zaś  $\mu_H = 5500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [148,149].

Położenie poziomu Fermiego w materiale również wpływa silnie na strukturę widma PITS . Na rys.45 przedstawiono widmo otrzymane metodą PITS dla niedomieszkowanego kryształu GaAs o rezystywności



Rys.45. Widmo PITS dla półizolującego GaAs otrzymanego metoda LEC bez domieszkowania (tygiel  $\text{SiO}_2, \mu_n = 2500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ).



Rys.46. Wykresy  $T^2/e_{n,p}$  w funkcji  $1000/T$  dla pułapek wykrytych w niedomieszkowanym, półizolującym GaAs o niskiej ruchliwości nośników ładunku ( $\mu_n = 2500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ). Liniami przerywanymi zaznaczono temperaturowe zmiany szybkości emisji elektronów lub dziur, charakterystyczne dla znanych centrów defektowych w niskorezystywnym GaAs [31-33].

$\rho = 1 \times 10^8 \Omega \text{cm}$  , otrzymanego metodą LEC. Ruchliwość hallowska w tym materiale, który otrzymany został w tym samym urządzeniu , w którym wyciągany był krysztal domieszkowany Cr , wynosiła  $\sim 2500 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$  . Należy dodać , że ciecz z której wyciągano krysztal znajdowała się w tyglu kwarcowym. Wykresy Arrheniusa dla poszczególnych centrów defektowych, oznaczonych symbolami TU1 - TU8 , pokazane są na rys.46 .

Podobnie jak w przypadku GaAs:Cr, identyfikację pułapek występujących w materiale niedomieszkowanym przeprowadzono poprzez porównanie wykresów Arrheniusa otrzymanych metodą PITS z opublikowanymi uprzednio wykresami [31-33], które wyznaczone zostały dla znanych centrów defektowych metodą DLTS . Parametry pułapek TU1 - TU8 oraz wykaz znanych centrów defektowych w GaAs, odpowiadających tym pułapkom, przedstawiono w tabeli 7 .

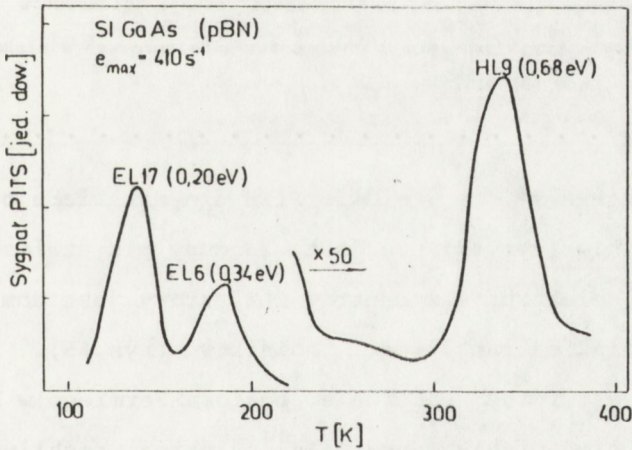
Zgodnie z danymi zamieszczonymi w tabeli 7 , dominujący pik w widmie PITS (rys.45) odpowiada emisji elektronów z centrów EL2 . Centra te , podobnie jak centra EL5 i EL17 , występowały również w materiale domieszkowanym Cr. Centra HL9 są charakterystyczne dla materiału niedomieszkowanego, a ich koncentracja zależna jest od warunków wygrzewania topnika ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) [35,142]. Są one prawdopodobnie związane z atomami tlenu, powstającymi w wyniku rozkładu  $\text{B}_2\text{O}_3$  [35,142]. Centra EL3 i EL6 są często obserwowane w krysztalach GaAs lecz ich budowa atomowa nie została dotychczas poznana . Można jedynie przypuszczać, że są one defektami rodzimymi, których koncentracja zależna jest od stechiometrii krysztalu [150]. Nie znana jest również budowa atomowa centrów HB5 i EL9.

Na rys.47 przedstawiono widmo PITS dla półizolującego krysztalu GaAs , wyciąganego metodą LEC z cieczy znajdującej się w tyg-

Tabela 7

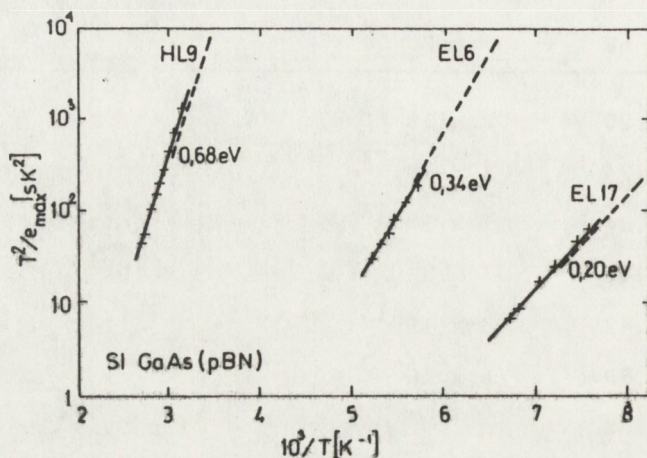
Parametry głębokich centrów defektowych w półizolującym GaAs otrzymanym bez domieszkowania

Pał apka	Energia aktywacji ( $E_a$ )	Pozorny przekrój czynny na wychwyt ( $\sigma_{na}$ )	( $\sigma_{pa}$ )	Identyfikacja
-	eV	$cm^2$	$cm^2$	-
TU1	0.20	$2 \times 10^{-15}$		EL17
TU2	0.24	$1 \times 10^{-14}$		EL9
TU3	0.34	$1 \times 10^{-13}$		EL6
TU4	0.40		$3 \times 10^{-13}$	HB5
TU5	0.43	$3 \times 10^{-13}$		EL5
TU6	0.59	$6 \times 10^{-13}$		EL3
TU7	0.68		$3 \times 10^{-14}$	HL9
TU8	0.81	$6 \times 10^{-14}$		E12



Rys.47. Widmo PITS dla niedomieszkowanego, półizolującego GaAs o dużej ruchliwości nośników ładunku (LEC, tygiel pBN,  $\mu_H = 5500 cm^2/Vs$ ).

lu z pirolitycznego azotku boru (pBN). Ruchliwość hallowska w tym materiale wynosiła około  $5500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Wykresy Arrheniusa, na podstawie których zidentyfikowano zaobserwowane pułapki, ilustruje rys.48.



Rys.48. Wykresy  $T^2/e_{n,p}$  w funkcji  $1000/T$  dla pułapek wykrytych w niedomieszkowanym, półizolującym GaAs o dużej ruchliwości nośników ładunku (LEC, tygiel pBN,  $\mu_H = 5500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ). Liniami przerywanymi zaznaczono temperaturowe zmiany szybkości emisji elektronów lub dziur, charakterystyczne dla znanych centrów defektowych w niskorezystywnym GaAs [31-33].

Należy zauważyć, że w widmie PITS dla materiału o dużej ruchliwości nośników (rys.47) nie jest widoczny pik związany z termiczną emisją elektronów z centrów EL2, który jest dominujący dla materiału o niskiej ruchliwości nośników (rys.45). Zjawisko to spowodowane jest różnym położeniem poziomu Fermiego w badanych materiałach. W niedomieszkowanym GaAs o niskiej ruchliwości hallowskiej ( $\sim 2500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ), poziom Fermiego znajduje się w pobliżu środka przerwy zabronionej ( $E_F = E_c - 0,73\text{eV}$ ) wskutek czego około



70% centrów EL2 jest nieobsadzonych elektronami i znajduje się w stanie  $EL2^+$  [149]. W materiale o dużej ruchliwości hallowskiej (powyżej  $5000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ), poziom Fermiego przesunięty jest w kierunku dna pasma przewodnictwa ( $E_F = E_c - 0,64 \text{ eV}$ ) i tylko 2% centrów EL2 jest nieobsadzonych [149]. Tak więc, intensywność sygnału PITS związanego z centrami EL2 zależne jest od położenia poziomu Fermiego w niedomieszkowanym GaAs. Parametry pułapek wykrytych w niedomieszkowanych kryształach GaAs wytworzonych przez różnych producentów zestawiono w tabelicy 8. Przedstawione wyniki wskazują, że w materiałach o dużej ruchliwości hallowskiej ( $\mu_H > 5000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) najczęściej występują centra EL17(0,20eV), HL12(0,28eV), EL6(0,34eV), EL3(0,57eV) i HL9(0,68eV). Centra te generowane są głównie wskutek fluktuacji stechiometrii podczas wzrostu kryształów [150].

Tabela 8

Porównanie struktury defektowej niedomieszkowanych kryształów GaAs o własnościach półizolujących otrzymanych przez różnych producentów metodą LEC

Próbka	Energia aktywacji $E_a$ [eV]	Pozorny przekrój czynny na wychwyt		Ruchliwość $\mu_H$ [cm <sup>2</sup> /Vs]	Identyfikacja [31-36]
		$\sigma_{na}$ [cm <sup>2</sup> ]	$\sigma_{pa}$ [cm <sup>2</sup> ]		
	0,18±0,02	3x10 <sup>-15</sup>			EL11
Hitachi	0,24±0,02	4x10 <sup>-16</sup>		3600	EL14
HLB 1112	0,70±0,03		2x10 <sup>-14</sup>		HL9
	0,81±0,05	8x10 <sup>-14</sup>			EL2
Mitsubishi 6391 (stożek)	0,20±0,02	2x10 <sup>-16</sup>			EL14
	0,49±0,04		5x10 <sup>-16</sup>	3490	HL8
	0,80±0,05	2x10 <sup>-13</sup>			EL2
Mitsubishi 6391 (koniec)	0,20±0,02	3x10 <sup>-15</sup>			EL17
	0,30±0,02		5x10 <sup>-14</sup>	5430	HL12
	0,70±0,03		3x10 <sup>-14</sup>		HL9
Mitsubishi 4855 (stożek)	0,20±0,02	2x10 <sup>-15</sup>			EL17
	0,34±0,03	5x10 <sup>-16</sup>		5500	EL6
	0,68±0,03		3x10 <sup>-14</sup>		HL9
Mitsubishi 4855 (koniec)	0,20±0,02	2x10 <sup>-15</sup>			EL17
	0,66±0,03		3x10 <sup>-14</sup>	5700	HL9
Mitsubishi 8111	0,19±0,02	5x10 <sup>-15</sup>			EL17
	0,27±0,02		5x10 <sup>-14</sup>	3560	HL12
	0,34±0,03	6x10 <sup>-14</sup>			EL6

Tabela 8 (c.d.)

Próbka	Energia aktywacji $E_a$ [eV]	Pozorny przekrój czynny na wychwyt		Ruchliwość $\mu_H$ [cm <sup>2</sup> /V $\cdot$ s]	Identyfikacja [31-36]
		$\sigma_{na}$ [cm <sup>2</sup> ]	$\sigma_{pa}$ [cm <sup>2</sup> ]		
Mitsubishi 8111	0,56±0,04	5x10 <sup>-13</sup>		3560	EL3
	0,81±0,05	8x10 <sup>-14</sup>			EL2
Litton 1280	0,27±0,02		3x10 <sup>-14</sup>	5270	HL12
	0,37±0,02	5x10 <sup>-14</sup>			EL6
	0,68±0,03		3x10 <sup>-14</sup>		HL9
Cominco 160	0,21±0,02	2x10 <sup>-15</sup>		3430	EL17
	0,28±0,02		5x10 <sup>-14</sup>		HL12
	0,37±0,02	3x10 <sup>-13</sup>			EL6
	0,82±0,04	7x10 <sup>-14</sup>			EL2
Cominco 218	0,18±0,03	3x10 <sup>-14</sup>		5570	EL17
	0,38±0,03	5x10 <sup>-14</sup>			EL6
	0,60±0,05	5x10 <sup>-13</sup>			EL3
Cominco 127	0,30±0,02		5x10 <sup>-14</sup>	5320	HL12
	0,37±0,02	2x10 <sup>-13</sup>			EL6
	0,61±0,03	5x10 <sup>-13</sup>			EL3
Cominco 555	0,17±0,01	3x10 <sup>-16</sup>		5460	EL11
	0,23±0,02	5x10 <sup>-16</sup>			EL14
	0,36±0,03	6x10 <sup>-14</sup>			EL6
	0,57±0,03	8x10 <sup>-13</sup>			EL3

Tabela 8 (c.d.)

Próbka	Energia aktywacji $E_a$ [eV]	Pozorny przekrój czynny na wychwyty		Ruchliwość $\mu_H$ [cm <sup>2</sup> /Vs]	Identyfikacja [31-36]
		$\sigma_{na}$ [cm <sup>2</sup> ]	$\sigma_{pa}$ [cm <sup>2</sup> ]		
Dowa 2RN/159 (stożek)	0,19±0,02	3x10 <sup>-14</sup>			EL17
	0,28±0,02		7x10 <sup>-14</sup>	5350	HL12
	0,60±0,05	5x10 <sup>-13</sup>			EL3
Dowa 2RN/159 (koniec)	0,19±0,02	3x10 <sup>-14</sup>			EL17
	0,36±0,03	5x10 <sup>-15</sup>		5440	EL6
	0,62±0,03	5x10 <sup>-13</sup>			EL3
Sumitomo JH 3377 (stożek)	0,17±0,03	3x10 <sup>-15</sup>			EL11
	0,20±0,02	2x10 <sup>-16</sup>		5620	EL14
	0,66±0,04		4x10 <sup>-14</sup>		HL9
Sumitomo JH 3377 (koniec)	0,17±0,03	3x10 <sup>-15</sup>			EL11
	0,20±0,02	3x10 <sup>-16</sup>		5270	EL14
	0,36±0,02	7x10 <sup>-14</sup>			EL6
	0,59±0,02	5x10 <sup>-13</sup>			EL3
Sumitomo JH 3458	0,21±0,02	3x10 <sup>-14</sup>			EL17
	0,30±0,03		3x10 <sup>-14</sup>	5610	HL12
	0,35±0,03	8x10 <sup>-14</sup>			EL6
	0,45±0,04	5x10 <sup>-13</sup>			EL5
Metals Research A880/R	0,20±0,02	2x10 <sup>-15</sup>			EL17
	0,30±0,03		2x10 <sup>-14</sup>	3170	EL14
	0,38±0,03	6x10 <sup>-14</sup>			EL6

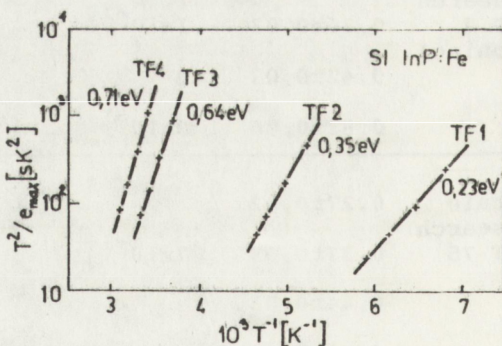
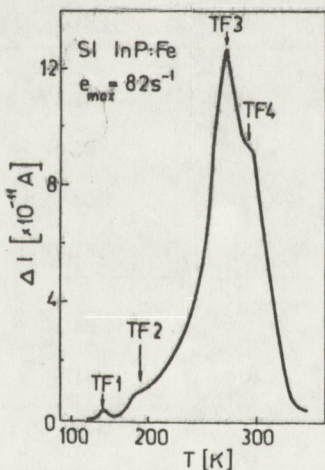
Tabela 8 (c.d.)

Próbka	Energia aktywacji $E_a$ [eV]	Pozorny przekrój czynny na wychyt		Ruchliwość $\mu_H$ [cm <sup>2</sup> /Vs]	Identyfikacja [31-36] -
		$\sigma_{na}$ [cm <sup>2</sup> ]	$\sigma_{pa}$ [cm <sup>2</sup> ]		
Metals Research A880/R	0,69±0,03		5x10 <sup>-14</sup>	3170	HL9
	0,82±0,04	8x10 <sup>-14</sup>			EL2
Metals Research A741/R	0,20±0,02	5x10 <sup>-15</sup>		5280	EL17
	0,28±0,03		5x10 <sup>-14</sup>		HL12
	0,35±0,02	3x10 <sup>-14</sup>			EL6
	0,45±0,02	3x10 <sup>-13</sup>			EL5
Metals Research MMT 9 (stożek)	0,19±0,03	2x10 <sup>-15</sup>		3000	EL17
	0,23±0,03	5x10 <sup>-16</sup>			EL14
	0,29±0,03		3x10 <sup>-14</sup>		HL12
	0,35±0,03	1x10 <sup>-13</sup>			EL6
	0,40±0,03	6x10 <sup>-13</sup>			EL5
	0,82±0,06	5x10 <sup>-14</sup>			EL2
Metals Research MMT 9 (koniec)	0,21±0,02	4x10 <sup>-15</sup>		3350	EL17
	0,36±0,03	1x10 <sup>-13</sup>			EL6
	0,42±0,03		5x10 <sup>-15</sup>		HL4(Cu)
	0,82±0,06	8x10 <sup>-14</sup>			EL2
Metals Research MMT 75	0,27±0,02		5x10 <sup>-14</sup>	3200	HL12
	0,37±0,03	7x10 <sup>-14</sup>			EL6
	0,44±0,03		3x10 <sup>-15</sup>		HL4(Cu)
	0,71±0,04		5x10 <sup>-14</sup>		HL9
	0,83±0,05	2x10 <sup>-13</sup>			EL2

### 5.3. Głębokie centra w półizolującym InP:Fe

Na rys.49 przedstawione jest widmo PITS dla półizolującego InP domieszkowanego żelazem. Badany kryształ otrzymany został w urządzeniu wysokociśnieniowym. Rezystywność materiału w temperaturze 300K była  $2 \times 10^7 \Omega \text{cm}$ , a ruchliwość hallowska wynosiła  $\sim 2000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Wykresy Arrheniusa oraz obliczone wartości energii aktywacji dla pułapek TF1 - TF4 pokazane są na rys.50.

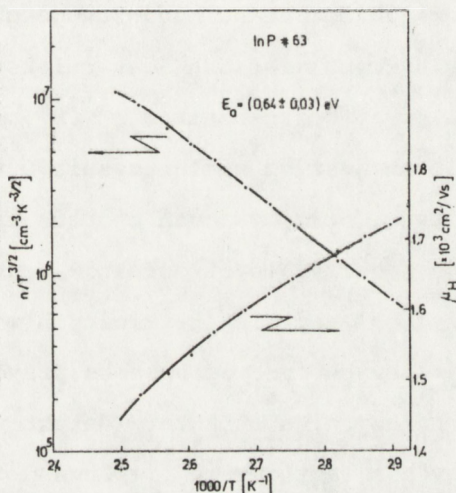
Energia aktywacji określona dla pułapki TF3 zgodna jest z energią [151] odpowiadającą przejściom termicznym  $\text{Fe}^{2+}(3d^6) \rightarrow \text{Fe}^{3+}(3d^5) + e^-$  (pasmo przew.). Należy dodać, że energia aktywacji określona dla tego samego materiału na podstawie temperaturowej zależności współczynnika Halla wynosi również 0.64 eV (rys.51). Można więc przyjąć, że dominujący pik TF3 (rys.49) związany jest z obecnością żelaza w stanie ładunkowym  $\text{Fe}^{2+}$ , które jest głębokim akceptorem, powodującym wysoką rezystywność materiału. Pik TF4



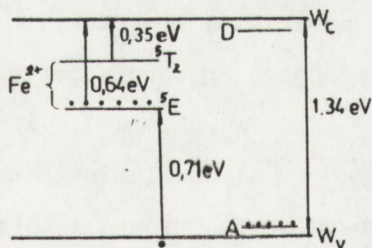
Rys.49. Widmo PITS dla półizolującego kryształu InP:Fe.

Rys.50. Wykresy  $T^2/e_{n,p}$  w funkcji  $1000/T$  dla pułapek wykrytych w półizolującym InP:Fe.

może powstawać w wyniku emisji dziur  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + h^+$  do pasma walencyjnego [151]. Należy podkreślić, że suma energii aktywacji pułapek TF3 (0.64eV) i TF4 (0.71eV) jest równa szerokości przerwy zabronionej InP w temperaturze 300K. Poziom TF2 (0,35 eV) jest prawdopodobnie poziomem  ${}^5T_2$  (rys.52), utworzonym przez stany wzbudzone  $\text{Fe}^{2+}$  [151-153]. Centra TF1 mogą być przypisane  $\text{Fe}^{4+}$ , kompleksom z udziałem Fe a także innym defektom, nie związanym z obecnością żelaza [151-153].



Rys.51. Temperaturowe zmiany koncentracji elektronów i ruchliwości hallowskiej w badanym kryształcie InP:Fe.



Rys.52. Model pasmowy półizolującego InP:Fe, ilustrujący położenie poziomu  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  w przerwie zabronionej.  ${}^5E$  - stan podstawowy,  ${}^5T_2$  - stan wzbudzony [151] .

## 6. PODSUMOWANIE

Podstawowym założeniem pracy było zbadanie wpływu warunków krystalizacji na strukturę defektową półprzewodnikowych związków  $A^{III}B^V$  przy pomocy metod eksperymentalnych, opartych na pomiarze temperaturowych zmian sygnału relaksacyjnego, wywołanego termiczną emisją nośników ładunku z głębokich centrów defektowych. W przypadku materiałów niskorezystywnych, emisja nośników ładunku obserwowana jest poprzez relaksację pojemności warstwy ładunku przetrzennego, spowodowaną zmianą stanu ładunkowego głębokich centrów. W materiałach izolujących mierzona jest relaksacja fotopądu.

Struktura defektowa półprzewodników  $A^{III}B^V$ , utworzona przez defekty punktowe, zależy od wielu czynników technologicznych. W monokryształach litych, otrzymywanych poprzez krystalizację kierunkową, koncentracja poszczególnych defektów punktowych zależy od składu cieczy, pól naprężeń termicznych w kryształach, czystości materiałów wyjściowych oraz od sposobu przygotowania materiałów tyglowych i pomocniczych. Na strukturę defektową warstw epitaksjalnych, otrzymywanych z fazy gazowej, wpływa głównie skład fazy gazowej (stosunek  $[A^{III}]/[B^V]$ ), temperatura osadzania, rodzaj podłoża i sposób przygotowania jego powierzchni, czystość gazu nośnego i reagentów a także szczelność aparatury.

W ramach niniejszej pracy zbadano strukturę defektową warstw epitaksjalnych  $GaAs_{1-x}P_x$  ( $x=0,4; 0,65; 0,85$ ), które są materiałami wyjściowymi dla przyrządów elektroluminescencyjnych emitujących światło o barwie czerwonej, pomarańczowej i żółtej oraz warstw epitaksjalnych GaP, stosowanych do wytwarzania źródeł światła zielonego. Wyniki przeprowadzonych badań zostały wykorzystane praktycz-



nie do optymalizacji technologii wytwarzania tych warstw [51,52] w celu zwiększenia światłości i uzysku DEL. Ponadto, zbadano strukturę defektową izolujących kryształów GaAs i InP, stosowanych jako podłoża do wytwarzania cyfrowych i mikrofalowych układów scalonych. Najważniejsze otrzymane wyniki można przedstawić następująco :

1. Stwierdzono wpływ stosunku ciśnień cząstkowych  $s = P_{\text{HCl}}^{\text{O}} / (P_{\text{AsH}_3}^{\text{O}} + P_{\text{PH}_3}^{\text{O}})$  na strukturę defektową warstw epitaksjalnych  $\text{GaAs}_{0,6}\text{P}_{0,4}$ :Te, osadzanych na podłożach GaAs. W warstwach otrzymywanych przy  $s \approx 1$  występują trzy rodzaje centrów defektowych : T1 ( $E_{\alpha} = 0,20$  eV,  $\sigma_{\alpha} = 1 \times 10^{-14}$  cm<sup>2</sup>), T2 ( $E_{\alpha} = 0,18$  eV,  $\sigma_{\alpha} = 5 \times 10^{-16}$  cm<sup>2</sup>) T3 ( $E_{\alpha} = 0,38$  eV,  $\sigma_{\alpha} = 1 \times 10^{-13}$  cm<sup>2</sup>). W warstwach osadzanych przy  $s \approx 0,2$  obserwowane są tylko centra T4 ( $E_{\alpha} = 0,18$  eV,  $\sigma_{\alpha} = 4 \times 10^{-15}$  cm<sup>2</sup>). Centra T2, charakteryzujące się znacznie szybszym wychwytem elektronów w porównaniu z obserwowanymi uprzednio [116] centrami T1(A) i T3(B), zostały po raz pierwszy wykryte przez autora niniejszej pracy [45].
2. Określono wpływ koncentracji płytkich donorów na strukturę defektową warstw epitaksjalnych  $\text{GaAs}_{0,6}\text{P}_{0,4}$ :Te. Stwierdzono, że koncentracja centrów T1 ( $E_{\alpha} = 0,20$  eV,  $\sigma_{\alpha} = 1 \times 10^{-14}$  cm<sup>2</sup>) jest proporcjonalna do kwadratu koncentracji donorów zaś koncentracja centrów T2 ( $E_{\alpha} = 0,18$  eV,  $\sigma_{\alpha} = 5 \times 10^{-16}$  cm<sup>2</sup>) jest liniową funkcją koncentracji Te. Przedstawiono hipotezy identyfikujące centra T1 z kompleksami  $\text{Te}_{\text{As}}\text{Ga}_{\text{As}}\text{Te}_{\text{As}}$  oraz centra T2 z kompleksami  $\text{O}_i\text{Te}_{\text{As}}$ .
3. Określono wpływ gęstości dyslokacji w warstwach  $\text{GaAs}_{0,6}\text{P}_{0,4}$ :Te na koncentrację centrów T3 ( $E_{\alpha} = 0,38$  eV,  $\sigma_{\alpha} = 1 \times 10^{-13}$  cm<sup>2</sup>). Stwierdzono, że  $N_{\text{T3}}$  jest nieliniową funkcją gęstości dysloka-

cji i przedstawiono hipotezę, że centra T3 są defektami punktowymi powstającymi podczas generacji dyslokacji niedopasowania.

4. Określono wpływ koncentracji donorów na sprawność rekombinacji promienistej w warstwach epitaksjalnych  $\text{GaAs}_{0,95}\text{P}_{0,05}:\text{Te}$ . Pokazano, że ze wzrostem  $N_D - N_A$  maleje zarówno promienisty jak i niepromienisty czas życia dziur. Zmiany niepromienistego czasu życia dziur związane są ze wzrostem koncentracji centrów T1 ( $E_a = 0,20 \text{ eV}$ ,  $\sigma_a = 1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ ) i T2 ( $E_a = 0,18 \text{ eV}$ ,  $\sigma_a = 5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ ).
5. Określono wpływ koncentracji centrów T3 ( $E_a = 0,38 \text{ eV}$ ,  $\sigma_a = 1 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$ ) na sprawność rekombinacji promienistej dziur w warstwach epitaksjalnych  $\text{GaAs}_{0,95}\text{P}_{0,05}:\text{Te}$ . Stwierdzono, że przy  $N_D - N_A = 1,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  oraz koncentracji centrów T1 i T2, wynoszącej odpowiednio  $3,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  i  $1,1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  wzrost koncentracji centrów T3 w zakresie  $(0,5-5) \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  powoduje ponad dwukrotny spadek sprawności rekombinacji promienistej.
6. Określono wpływ koncentracji płytkich donorów na strukturę defektową warstw epitaksjalnych  $\text{GaAs}_{0,95}\text{P}_{0,05}:\text{N,S}$  osadzanych na podłożach GaP. W warstwach tych wykryto dwa rodzaje centrów defektowych: centra T1 ( $E_a = 0,20 \text{ eV}$ ,  $\sigma_a = 2 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ ) i centra T2 ( $E_a = 0,41 \text{ eV}$ ,  $\sigma_a = 4 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$ ), których koncentracja wzrasta ze wzrostem koncentracji donorów.
7. Stwierdzono, że ze wzrostem koncentracji centrów T1 ( $E_a = 0,20 \text{ eV}$ ,  $\sigma_a = 2 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ ), która zależna jest nie tylko od koncentracji donorów ale również od temperatury osadzania warstw  $\text{GaAs}_{0,95}\text{P}_{0,05}:\text{N,S}$ , silnie maleje sprawność kwantowa DEL emitujących światło o barwie pomarańczowej. W badanej partii największą sprawnością kwantową charakteryzują się diody wytworzone w warstwach osadzanych w najniższej temperaturze, równej  $780^\circ\text{C}$ .

8. Określono wpływ koncentracji płytkich donorów na strukturę defektową warstw  $\text{GaAs}_{0,15}\text{P}_{0,85}:\text{N}$ . Stwierdzono, że centra T3 ( $E_a = 0,16 \text{ eV}, \sigma_a = 5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ ) i centra T6 ( $E_a = 0,39 \text{ eV}, \sigma_a = 5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ ) występują zarówno w warstwach domieszkowanych tellurem jak i w warstwach domieszkowanych siarką. Koncentracja tych centrów wzrasta ze wzrostem koncentracji donorów.
9. Określono wpływ temperatury podłoża na strukturę defektową warstw epitaksjalnych  $\text{GaP}:\text{N},\text{S}$ . Stwierdzono, że ze wzrostem temperatury podłoża w zakresie  $830\text{--}860^\circ\text{C}$  wzrasta koncentracja centrów T1 ( $E_a = 0,24 \text{ eV}, \sigma_a = 3 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ ) natomiast maleje koncentracja centrów T3 ( $E_a = 0,44 \text{ eV}, \sigma_a = 7 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ ). Zaproponowano mechanizmy powstawania obu rodzajów centrów, identyfikujące centra T1 z lukami fosforowymi  $V_P$  zaś centra T3 z kompleksami  $((N_P)_2V_{Ga})^-$ . Pokazano, że sprawność kwantowa DEL maleje ze wzrostem koncentracji centrów T1.
10. Określono temperaturowe zależności szybkości emisji elektronów i dziur, charakterystyczne dla głębokich centrów, istniejących w półizolujących monokryształach GaAs. Na podstawie tych zależności przeprowadzono identyfikację głębokich centrów, wykrytych metodą PITS, z centrami defektowymi, wykrytymi metodą DLTS w niskorezystywnym GaAs.
11. Porównano strukturę defektową półizolujących kryształów  $\text{GaAs}:\text{Cr}$ , różniących się ruchliwością nośników ładunku. Stwierdzono, że w kryształach o dużej ruchliwości hallowskiej ( $\mu_H = 4200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ), otrzymanym metodą Bridgmana, występują centra HL1 (0,88 eV), EL3 (0,59 eV), HB5 (0,40 eV), HL12 (0,30 eV) i EL17 (0,20 eV). W kryształach o małej ruchliwości hallowskiej ( $\mu_H = 1500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ), otrzymanym metodą LEC, obecne są centra HL1 (0,88 eV), EL2 (82 eV),

HL8 (0,53 eV), HL4 (0,42 eV), EL5 (0,43 eV), HL12 (0,30 eV) i EL17 (0,20 eV). Określono wpływ położenia poziomu Fermiego na amplitudę sygnału PITS, wywołanego emisją dziur z centrów HL1 ( $\text{Cr}^{2+}$ ).

12. Porównano strukturę defektową półizolujących, niedomieszkowanych monokryształów GaAs o różnej ruchliwości nośników ładunku, otrzymanych metodą LEC. Stwierdzono, że w kryształach o dużej ruchliwości hallowskiej ( $\mu_{\text{H}} = 5500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) występują najczęściej centra HL9 (0,68 eV), EL6 (0,34 eV) EL3 (0,57 eV) i EL17 (0,20 eV). Brak sygnału PITS, odpowiadającego emisji elektronów z centrów EL2 spowodowany jest niewielką koncentracją zjonizowanych centrów EL2 ( $\text{EL2}^+$ ) w tych kryształach wskutek znacznego przesunięcia poziomu Fermiego w kierunku dna pasma przewodnictwa ( $E_{\text{F}} = E_{\text{C}} - 0,64 \text{ eV}$ ). W kryształach o małej ruchliwości hallowskiej ( $\mu_{\text{H}} < 4000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) obserwowane są centra EL2 (0,82 eV), HL9 (0,68 eV), EL3 (0,59 eV), EL5 (0,43 eV), HL4 (0,42 eV), EL6 (0,34 eV), EL9 (0,24 eV) i EL17 (0,20 eV).

13. Określono energie aktywacji głębokich centrów w półizolującym InP:Fe. Stwierdzono, że dominujący sygnał w widmie PITS spowodowany jest emisją elektronów z centrów  $\text{Fe}^{2+}$ . Energia aktywacji przejść  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$  wynosi 0,64 eV.

## 7. KIERUNKI DALSZYCH BADAŃ

W oparciu o otrzymane wyniki można stwierdzić, że niestacjonarna spektroskopia głębokich poziomów jest bardzo przydatna do badania struktury defektowej półprzewodników  $A^{III}B^V$ , kształtowanej przez warunki technologiczne w których materiały te są otrzymywane. Głównym problemem pozostaje jednak identyfikacja głębokich centrów defektowych, obserwowanych przy pomocy tej metody. Należy podkreślić, że rozwiązanie tego problemu umożliwiłoby ostateczną weryfikację hipotez, dotyczących konfiguracji atomowej wykrytych w niniejszej pracy centrów defektowych.

Prace zmierzające do rozszerzenia możliwości metody DLTS poprzez zastosowanie podczas pomiaru czynników oddziałujących na symetrię defektu, zostały podjęte na początku lat osiemdziesiątych. Jednym z takich czynników mogą być naprężenia jednoosiowe [152], które przykładane wzdłuż różnych kierunków krystalograficznych pozwalają na ujawnienie metodą DLTS charakterystycznego dla określonej symetrii defektu rozszczepienia głębokiego poziomu.

Innym zjawiskiem, które może być wykorzystane do badania symetrii centrów defektowych metodą DLTS jest anizotropowa zależność szybkości emisji termicznej nośników ładunku od natężenia pola elektrycznego w warstwie ładunku przestrzennego [153].

Do identyfikacji głębokich centrów w materiałach półizolujących w znacznym stopniu mogłyby przyczynić się kompleksowe badania tych samych próbek metodą PITS i metodą stymulowanego optycznie elektronowego rezonansu paramagnetycznego (foto-EPR). W widmach foto-EPR dla niedomieszkowanych, półizolujących kryształów GaAs oprócz charakterystycznych linii, związanych z defektami antystrukturalnymi

ralnymi  $As_{Ga}^+$ , obserwowane są linie odpowiadające  $Fe^{3+}$  oraz niezidentyfikowanym dotychczas centrom defektowym FR1, FR2 i FR2' [141,154,155]. W widmach dla półizolujących kryształów GaAs:Cr, poza liniami typowymi dla kryształów niedomieszkowanych występują także linie rezonansowe związane z  $Cr^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  i  $Cr^{4+}$  [141,156].

Na zakończenie warto wspomnieć o zastosowaniu niestacjonarnej spektroskopii głębokich poziomów do badania centrów defektowych w złożonych strukturach półprzewodnikowych, wytwarzanych metodą epitaksji z wiązek molekularnych (MBE). Wykonane w ostatnich latach pomiary widm DLTS dla supersieci  $GaAs-Al_xGa_{1-x}As$  [157,158] wskazują, że w materiałach tych występują głębokie centra, których koncentracja zależna jest od warunków wzrostu. W przypadku struktur wielowarstwowych interpretacja widm DLTS jest jednak dość trudna ze względu na fluktuacje składu [159] oraz zależność energii jonizacji centrów defektowych od głębokości i szerokości studni potencjałowych [160]. Równolegle do prac eksperymentalnych rozwijana jest więc teoria głębokich poziomów w supersieciach [161]. Metoda epitaksji z wiązek molekularnych wytwarzane są również ostatnio [162] wysokorezystywne warstwy GaAs, charakteryzujące się bardzo dużą koncentracją ( $\sim 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) defektów antystrukturalnych  $As_{Ga}$ . Warstwy te osadzone są na podłożach GaAs, znajdujących się w niskiej temperaturze ( $\sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$ ) dzięki czemu możliwe jest wprowadzenie znacznego nadmiaru arsenu, sięgającego 1% (at.). Zbadanie tych warstw metodą PITS mogłoby zdaniem autora znacznie przyczynić się do lepszego poznania ich struktury defektowej.

## Podziękowanie

Powstanie niniejszej pracy możliwe było dzięki pomocy i życzliwości wielu osób, którym pragnę serdecznie podziękować.

Szczególnie dziękuję Profesorowi Wiesławowi Marciniakowi, za stworzenie warunków ułatwiających wykonanie pracy, stałe zainteresowanie pracą i wiele uwag stymulujących jej realizację.

Profesorowi Andrzejowi Jeleńskiemu serdecznie dziękuję za życzliwe zainteresowanie wykonywaną przeze mnie pracą oraz cenne dyskusje i sugestie, dotyczące ostatecznej redakcji pracy.

Serdecznie dziękuję również Profesorowi Davidowi Vernonowi Morganowi i Dr Hugh Thomasowi z Uniwersytetu Walijskiego w Cardiff za życzliwe przyjęcie mnie na staż naukowy, okazaną pomoc, liczne dyskusje i współpracę.

Pragnę w tym miejscu wyrazić swoją wdzięczność Dr Andrzejowi Hrubanowi, który wprowadził mnie w zagadnienia technologii półprzewodników  $A^{III}B^V$  oraz udostępnił próbki monokryształów GaAs i InP.

Praca nie mogłaby powstać bez udziału Dr Włodzimierza Strupińskiego i Dr Mirosława Czuba, specjalistów w dziedzinie epitaksji związków półprzewodnikowych  $A^{III}B^V$ , którym dziękuję za kilkuletnią współpracę i cenne dyskusje.

Serdecznie dziękuję również Dr Elżbiecie Nossarzewskiej-Orłowskiej za życzliwą atmosferę i pomoc w trakcie wykonywania pracy.

Równocześnie chciałbym wyrazić podziękowanie Stanisławie Strzeleckiej, Dr Karolowi Nowyszowi, Dr Łukaszowi Kaczyńskiemu, Krzysztofowi Roszkiewiczowi i Zbigniewowi Nizińskiemu za wieloletnią współpracę w zakresie charakteryzacji półprzewodnikowych związków A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>.



## LITERATURA

1. Neumark G.F., Kosai K., in : Semiconductors and Semimetals, ed. R.K. Willardson and A.C. Beer, New York: Academic Press 1983 vol.19 p.1
2. Pantelides S.T., in : Deep Centers in Semiconductors, ed.S.T. Pantelides, New York : Gordon and Breach 1985 p.1
3. Blakemore J.S., Rahimi S., in: Semiconductors and Semimetals, ed.R.K. Willardson and A.C. Beer, New York : Academic Press 1984 vol.20 p. 233
4. Kamiński P., Pietras E., Badania centrów defektowych poprzez pomiary termicznie lub optycznie stymulowanych prądów i pojemności złącz p-n i barier Schottky'ego, Prace ONPMP 1978, Zeszyt 3
5. Skowroński M., Lagowski J., Gatos H.C., Physical Review B 1985, vol.32, 4264
6. Wosiński T., Figielski T., Solid State Communication 1987, vol.63, 885
7. Blight S.R., Thomas H., The GEC Journal of Research 1988, vol.6, 25
8. Sriram S., Das M.B., IEEE Trans. Electron. Devices 1983, vol. ED-30, 586
9. Arnold G.W., Whan R.E., Mourin J.K., Borders J.A., Radiation Effects in Semiconductors, New York, Gordon and Breach 1971
10. Milnes A.G., Deep Impurities in Semiconductors, New York, John Wiley and Sons 1973
11. Woods J.F., Ainslie N.G., J. Appl. Phys. 1963, vol.34, 1469
12. Huth F., phys. stat. sol. 1969, vol.31, K119
13. Bube R.H., Electronic Properties of Crystalline Solids, New York and London, Academic Press 1974
14. Fabre E., Bhargava R.N., Zwicker W.K., J. Electron. Mater. 1974, vol.3, 409
15. Schade H., Nuese C.J., Herrick D., J. Appl. Phys. 1970, vol.41, 3783
16. Bois D., Pinard P., Japan. J. Appl. Phys. 1973, vol.12, 936
17. Turner W.J., Pettit G.D., Ainslie N.G., J. Appl. Phys. 1963,

18. Peka G.P., Karkhauin Y.I., *Sov. Phys. Semicond.* 1972, vol. 11, 1221
19. Tokumaru Y., *Japan. J. Appl. Phys.* 1970, vol. 9, 95
20. Ludwig G.W., Woodbury H.H., *Solid State Phys.* 1962, vol. 13, 223
21. de Wit M., Estle T.L., *Phys. Rev.* 1963, vol. 132, 195
22. Teuerle W., Blaschke E., Hausmann A., *Z. Phys.* 1974, vol. 270, 37
23. Lang D.V., *J. Appl. Phys.* 1974, vol. 45, 3023
24. Kimerling L.C., *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 1976, vol. NS-23, 1497
25. Miller G.L., Lang D.V., Kimerling L.C., *Ann. Rev. Mater. Sci.* 1977, vol. 7, 377
26. Miller G.L., Ramirez J.V., Robinson D.A.H., *J. Appl. Phys.* 1975, vol. 46, 2638
27. Okushi H., Tokumaru Y., *Japan. J. Appl. Phys.* 1980, vol. 19, L335
28. Hurtes Ch., Boulou M., Mitonneau A. Bois D., *Appl. Phys. Lett.* 1978, vol. 32, 821
29. Martin G.M., Bois D., *Proc. Electrochem. Soc.* 1978, vol. 78, 32
30. Fairman R.D., Morin F.J., Oliver J.R., *Conf. Ser. Inst. Phys.* 1979, No. 45, 134
31. Mircea A., Bois D., *Inst. Phys. Conf. Ser.* 1979, No. 46, 82
32. Martin G.M., Mitonneau A., Mircea A., *Electron. Lett.* 1977, vol. 13, 191
33. Mitonneau A., Martin G.M., Mircea A., *Electron. Lett.* 1977, vol. 13, 666
34. Martin G.M., in: *Semi-Insulating III-V Materials*, Nottingham 1980, ed. G.J. Rhee, Orpington: Shiva 1980, p. 13
35. Kirkpatrick C.G., Chen R.T., Holmes D.E., Asbeck P.M., Elliot, Fairman R.D., Oliver J.R., in: *Semiconductors and Semimetals*, ed. R.K. Willardson and A.C. Beer, New York: Academic Press 1984, vol. 20 p. 159
36. Look D.C., in: *Semiconductors and Semimetals*, ed. R.K. Willardson and A.C. Beer, New York: Academic Press 1983, vol. 19, p. 76
37. Itoh T., Yanai H., *Inst. Phys. Conf. Ser.* 1979, No. 45, 326
38. Fairman R.D., Chen R.T., Oliver J.R., Chien D.R., *IEEE Trans. Electron Dev.* 1981, vol. ED-28, 135
39. Oliver J.R., Fairman R.D., Chen R.T., Yu P.W., *Electr. Lett.* 1981,

40. Yuba Y., Gamo K., Namba S., *Inst.Phys.Conf.Ser.* 1981, No.63, 221
41. Kamiński P., Surma B., Strzelecka S., *Materiały Elektroniczne* 1985, 2, 16
42. Kamiński P., Sroczyński P., Surma B., Strzelecka S., *Materiały Elektroniczne* 1986, 1, 7
43. Kamiński P., Kot W., Niziński Z., Roszkiewicz K., *Acta Physica Polonica* 1987, vol.A 71, 453
44. Kamiński P., Thomas H., in: *Defects in Crystals*, ed.E. Mizera, Singapore: World Scientific 1988 p.438
45. Kamiński P., Niziński Z., Roszkiewicz K., *Materials Science Forum* 1988, vols.38-41, 839
46. Kamiński P., Thomas H., *Acta Physica Polonica* 1990, vol.A77, 87
47. Kamiński P., Niziński Z., Materna A., *Acta Physica Polonica* 1990, vol.A77, 331
48. Kamiński P., *Materials Research Society Symposium Proceedings* 1990, vol.163, 75
49. Kamiński P., *Prace ITE* 1990, 3, 59
50. Kamiński P., Strupiński W., Roszkiewicz K., *J.Crystal Growth* 1991, vol.108, 699
51. Czub M., Brzozowski W., Miron J., Strupiński W., Kot W., Roszkiewicz K., *Optymalizacja technologii warstw GaAsP/GaAs dla DEL emitujących światło czerwone, Sprawozdanie wewnętrzne 1986, ITME Warszawa*
52. Czub M., Strupiński W., Kamiński P., Roszkiewicz K., Nossarzewska Orłowska E., *Warstwy epitaksjalne GaAsP i GaP na podłożach GaP, Sprawozdanie wewnętrzne 1990, ITME Warszawa*
53. Chiang S.Y., Pearson G.L., *J.Appl.Phys.*1975, vol.46, 2986
54. Logan R.M., Hurle D.T.J., *J.Phys.Chem.Solids* 1971, vol.32, 1739
55. Casey H.C., Trumbore F.A., *Mater.Sci.Eng.*, 1970, vol.6, 69
56. Morozov A.N., Bublik V.T., *J.Crystal Growth* 1986, vol.75, 491
57. Morozov A.N., Bublik V.T., *J.Crystal Growth* 1986, vol.75, 497
58. Hurle D.T.J., *J.Phys.Chem.Solids* 1979, vol.40, 613
59. Van Vechten J.A., *J.Electrochem.Soc.*1975, vol.122, 423

60. Bublik V.T., *phys.stat.sol.(a)* 1978, vol.45, 543
61. Hurle D.T.J., in: *Semi-Insulating III-V Materials*, Malmo 1988, ed.G.Grossmann and L.Ledebo, Bristol and Philadelphia : Adam Hilger 1988, 11
62. Terashima K., Nishio J., Okada A., Washizuka S., Watanabe M., *J.Cryst Growth* 1986, 79, 463
63. Figielski T., in: *Defects in Crystals*, ed.E.Mizera, Singapore: World Scientific 1988 p.379
64. Milvidskii M.G., Osvenskii V.B., *Strukturnyje defekty w monokristalakh po uprowodnikow*, Moskwa, Metallurgia 1984 s.164
65. Bublik V.T., Karataev V.V., Kulagin R.S., Milvidskii M.G., Osvenskii V.B., Stolyarov O.G., Kholodnyi, *Kristallografia*, 1973, vol.18, 353
66. Elliott K.R., Holmes D.E., Chen R.T., Kirkpatrick C.G., *Appl. Phys.Lett.* 1982, vol.40, 898
67. Holmes D.E., Chen R.T., Elliott K.R., Kirkpatrick C.G., *Appl. Phys.Lett.* 1982, vol 40, 46
68. Pons D., Burgoin J.C., *J.Phys.C ::Solid State Phys.* 1985, vol.18, 3839
69. Milvidskii M.G., Osvenskii V.B., *Strukturnyje defekty w epitaksjalnych srojach po uprowodnikow*, Moskwa, Metallurgia, 1985, s.41
70. Wood C.E.C., *GEC Journal of Research* 1986, vol.4, 72
71. Pogge H.B., Kendlage B.M., *J. Crystal Growth* 1975 , vol.31,183
72. Hurle D.T.J., *J.Phys.Chem.Solids* 1979, vol.40, 647
73. Wang W.L., Lee D.H., *J.Electrochem.Soc.*1986, vol.133, 196
74. Jordan A.S., Caruso R., Von Neida A.R., Weiner M.E., *J.Appl. Phys.*1974, vol.45, 3472
75. Li S.S., Wang W.L., Colter P.C., Litton C.W., *J.Electron. Mater.*1983, vol.12, 223
76. Bhattacharya P.K., Ku J.W., Owen S.J.T., Aebi V., Cooper C.B., Moon R.L., *Appl.Phys.Lett.* 1982, vol.40, 342
77. Miller M.D., Olsen G.H., Etnenberg M., *Appl.Phys.Lett.*1977, vol.31, 538
78. Zou Y., *Inst.Phys.Conf.Ser.*1982, No.63, 185
79. Diegner B., Kuglar J., Weinert H., *phys.stat.sol.(a)* 1986, vol.96, 345

80. Martin G.M., Duseaux M., Maluenda J., *Inst.Phys.Conf.Ser.*1985, No.74, 13
81. Stringfellow G.B., *J.Crystal Growth*, 1986, vol.75, 91
82. Pietras E., Kamiński P., *Electron Technology* 1982, vol.13, 79
83. Shishianu F.S., *Diffuzja i degradacja w półprzewodnikowych materiałach i przyrządach*, Kishiniew, Shtiinca 1978
84. Bugajski M., *Spektroskopia centrów izoelektronowych w półprzewodnikach A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>*, Rozprawa habilitacyjna, ITE, Warszawa, 1984
85. Tin C.C., Teh C.K., Weichman F.L., *J.Appl.Phys.*1988, vol.63, 355
86. You P.W., Michel W.C., Mier M.G., Li S.S., Wang W.L., *Appl. Phys.Lett.*1982, vol.41, 532
87. Kamińska M., *Identyfikacja defektów w półprzewodnikach: EL2 w arsenku galu*, Rozprawa habilitacyjna, Uniwersytet Warszawski, 1987
88. Stolte C.A., in: *Semiconductors and Semimetals*, ed.R.K.Willardson and A.C.Beer, New York: Academic Press 1984, vol.20, p.89
89. Abdullaev G.B., Dżafarov T.D., *Atomnaja diffuzja w półprzewodnikowych strukturach*, Moskwa, Atomizdat 1980, s.37
90. Guislain H.J., De Wolf L., Clauws P., *J.Electron.Mater.* 1978, vol.7, 83
91. Hurle D.T.J., *J.Phys.Chem.Solids* 1979, vol.40, 627
92. Hurle D.T.J., *J.Phys.Chem.Solids* 1979, vol.40, 639
93. Kushiro Y., Seimiga T., Sinbori O., Kobayasi T., *J.Appl. Phys.*1977, vol.48, 1977
94. Wagner J.F., Van Vechten A., *Phys.Rev.B* 1987, vol.35, 2330
95. Zou Yuanxi, Zhou J.-C., Lu Y., Wang G.-Y., Hu B.-H., Li C.-C., Li L.-S., Shou Jiuan, *J.Electron.Mater.*1985, vol.14a, 1021
96. Wagner J.F., Van Vechten J.A., *Phys.Rev.B* 1988, vol.38, 10956
97. Zou Yuanxi, Wang G.-Y., Benakki S., Goltzene A., Schwab C., *Phys.Rev.B* 1988, vol.38, 10953
98. Stringfellow G.B., Hall Jr H.T., *J.Electrochem.Soc.*1976, vol.123, 916
99. Monemar B., *Materials Research Society Symposium Proceedings* 1990, vol.163, 39

100. Henry C.H., Lang D.V., Phys.Rev. B 1977, vol.15, 989
101. Watanabe M.O., Tanaba A., Naleanisi T., Zohta Y. Japan.J.Appl. Phys. 1981, vol.20, L429
102. Bleicher M., Lange E., Solid State Electron. 1973, vol.16, 375
103. Shapiro F.R., Senturias D., Adler D., J.Appl.Phys. 1984, vol.55, 3453
104. Ferenczi G., Kiss J., Acta Phys.Acad.Sci.Hung. 1981, vol.50, 285
105. Omling P., Samuelson L., Grimmeiss H.G., J.Appl.Phys. 1983, vol.54, 5117
106. Pons D., J.Appl.Phys. 1984, vol.55, 3644
107. Yoshino J., Tachikawa M., Matsuda N., Mizuta M., Kukimoto H., Japan.J.Appl.Phys. 1984, vol.23, L29
108. Kaniewska M., Kaniewski J., Solid State Commun. 1985, vol.53, 485
109. Noras J.N., Solid State Commun. 1981, vol.39, 1981
110. Makram-Ebeid S., Appl.Phys.Lett. 1980, vol.37, 464
111. Pons D., Makram-Ebeid S., J.de Physique 1979, vol.40, 1161
112. Pavelka T., Ferenczi G., Materials Science Forum 1989, vols.38-41, 803
113. Lefevre H., Schulz M., Appl.Phys. 1977, vol.12, 45
114. Ferenczi G., Krispin P., Somogyi M., J.Appl.Phys. 1983, vol.54, 3902
115. Kamiński P., Roszkiewicz K., Surma B., Niziński Z., Kot W., Badanie centrów rekombinacyjnych w warstwach epitaksjalnych  $\text{GaAs}_{0,6}\text{P}_{0,4}$  i GaP, Sprawozdanie wewnętrzne 1986, ITME, Warszawa
116. Henning I.D., Thomas H., Solid State Electron. 1982, vol.25, 325
117. Ferenczi G., Dozsa L., Cryst.Res.Technol. 1981, vol.16, 203
118. Kaniewska M., Kaniewski J., J.Appl.Phys. 1988, vol.63, 1086
119. Mataré H.F., Defect Electronics in Semiconductors, New York-London-Sydney-Toronto, Wiley Interscience 1971
120. Abrahams M.S., Weisberg L.R., Buiocchi C.J., Blanc J., J.Mat. Science 1969, vol.4, 223

121. Abrahams M.S., Weisberg L.R., Tietjen J.J., J.Appl.Phys. 1969, vol.44, 3754
122. Petroff P.M., Kimerling L.C., Appl.Phys.Lett. 1976, vol.29, 461
123. Batawin W.W., Koncewoj Yu.A., Fedorowicz Yu.W., Izmerenie parametrow półuprównikowych materiałów i struktur, Moskwa, Radio i Swjaz, 1985
124. Albrecht H., IEEE Trans.Electron Devices 1983, vol.ED-30, 259
125. Strupiński W., Badanie zależności właściwości elektrooptycznych fosforu galu od parametrów procesu wzrostu epitaksjalnego z fazy gazowej, Rozprawa doktorska, Politechnika Warszawska 1988
126. Tell B., Kuijpers F.P.J., J.Appl.Phys. 1978, vol.49, 5938
127. Ilin N.P., Masterov W.F., Fiz.Tech.Półuprównikow 1976, vol.5, 836
128. Wessels B.W., J.Appl.Phys. 1977. vol.48, 1656
129. Thomas D.G., Hopfield J.J., Phys.Rev. 1966, vol.150, 680
130. Thierry-Mieg V., Marbeuf A., Chevallier J., Marriette H., Bugajski M., Kaźmierski K., J.Appl.Phys.1983, vol.54, 5358
131. Stringfellow G.B., Weiner M.E., Burmeister R.A., J.Electron. Mater. 1975, vol.4, 363
132. Kuijpers F.P.J., Blok L., Vink A.T., J.Crystal Growth 1975, vol.31, 165
133. Pengelly R.S. in: Gallium Arsenide for Devices and Integrated Circuits, ed. H.Thomas et al., London : Peter Peregrinus 1986 p.252
134. Jeleński A., w : VLSI kierunki, bariery i granice rozwoju, red.nauk.A.Jakubowski, Warszawa :PWN 1987 s.112
135. Gardner P.D., Narayan S.Y., Liu S.G., Bechtle D., Bibby T., Capewell D.R., Colvin S.D., IEEE Electron Device Lett. 1987, vol.EDL-8, 45
136. Kocot C., Stolte C.A., IEEE Trans.Electron Devices 1982, vol.ED-29, 1059
137. Birrittella M.S., Seelbach W.C., Goronkin H., IEEE Trans.Electron Devices 1982, vol.ED-29, 1135
138. Liu Y., Dutton R.W., Deal M.D., IEEE Electron Device Lett.1990, vol.11, 505

139. Goto N., Ohno Y., Yano H., IEEE Trans Electron Devices 1990, vol.37, 1821
140. Swaminathan V., Donnelly V.M., Long J., J.Appl.Phys. 1985, vol.58, 4565
141. Allen J.W., in: Deep Centers in Semiconductors, ed.S.T.Pantelides, New York: Gordon and Breach 1985 p.627
142. Thomas R.N., Hobgood H.M., Eldridge C.W., Barrett D.L., Braggins T.T., Ta L.B., Wang S.K., in: Semiconductors and Semimetals, ed. R.K.Willardson and A.C.Beer, New York: Academic Press 1984 vol.20, p.1
143. Palczewska M., Jabłoński R., Acta Physica Polonica 1990, vol.A77, 339
144. Yu P.W., Theis W.M., Ford W., J.Appl.Phys. 1985, vol.57, 4514
145. Bourgoïn J.C., von Bardeleben H.J., J.Appl.Phys.1988, vol.64, R65
146. Holmes D.E., Chen R.T., Elliott K.R., Kirkpatrick C.G., Yu P.W., IEEE Trans.Electron Devices 1982, vol.ED-29, 1045
147. Grant I.R., in: Gallium Arsenide for Devices and Integrated Circuits, ed.H.Thomas et al., London:Peter Peregrinus 1986, p.22
148. Walukiewicz W., Lagowski J., Gatos H.C., Appl.Phys.Lett. 1983, vol.83, 192
149. Lagowski J., Bugajski M., Matsui M., Gatos H.C., Appl.Phys.Lett. 1987, vol.51, 511
150. Dobrilla P., J.Appl.Phys. 1988, vol.64, 6767
151. Bishop S.G., in: Deep Centers in Semiconductors, ed.S.T.Pantelides, New York :Gordon and Breach 1985, p.541
152. Yuba Y., Judai Y., Gamo K., Namba S., Physica 1983, vol.116B, 461
153. Huang K., Wessels B.W., Materials Science Forum 1989, vol.38-41, 881
154. Meese J.M., Farmer J.W., Lamp C.D., Phys.Rev.Letters 1983, vol.51, 1286
155. Benton J.L., Kimerling L.C., Stavola M., Physica 1983, vol.116B, 271
156. Baeumler M., Kaufman U., Windscheif J., in: Semi-Insulating III-V Materials, Hakone 1986, ed.H.Kukimoto and S.Miyazawa, Tokyo: Ohmsha 1986, 361
157. Hoikins M., Weber E.R., in: Semi-Insulating III-V Materials, Malmo 1988, ed.G.Grossmann and L.Ledebo, Bristol and Philadelphia :Adam Hilger 1988, 43



158. Krebs J.J.,Stauss G.H., Phys.Rev. 1977, vol.B16, 971
159. As D.J.,Epperlein P.W.,Mooney P.M., J.Appl.Phys.1988,vol.64, 2408
160. Kobayashi K.,Morita M.,Kamata N.Suzuki T.,Japan.J.Appl.Phys. 1988, vol.27, 192
161. Takikawa M.,Ozeki M.,Japan J.Appl.Phys. 1985,vol.24, 303
162. Stievenard D.,Feng S.L., Materials Science Forum 1989, vols.38-41,679
163. Ren S.Y.,Dow J.D.,Shen J.,Phys.Rev.B 1988, vol.38, 10677
164. Kamińska M.,Liliental-Weber Z.,Weber E.R.,George T.,Kortright J.B.,Smith F.W.,Tsaun B-Y.,Calawa A.R.,Appl.Phys.Lett. 1989, vol.54, 1881

## Spis treści

	Str.
1. Wstęp	5
2. Wzrostowe defekty punktowe w półprzewodnikach A <sup>III</sup> B <sup>V</sup>	11
2.1. Defekty rodzime	11
2.1.1. Defekty rodzime w monokryształach litych	13
2.1.2. Defekty rodzime w warstwach epitaksjalnych	20
2.2. Domieszki	25
2.3. Kompleksy	32
3. Oddziaływanie głębokich centrów defektowych na swobodne nośniki ładunku	37
4. Badanie struktury defektowej materiałów elektroluminescencyjnych otrzymywanych metodą epitaksji z fazy gazowej	44
4.1. Niestacjonarna spektroskopia pojemnościowa (DLTS)	44
4.2. Struktura defektowa warstw epitaksjalnych	50
GaAs <sub>1-x</sub> P <sub>x</sub>	50
4.2.1. Głębokie centra w warstwach epitaksjalnych GaAs <sub>0,6</sub> P <sub>0,4</sub> :Te	50
4.2.2. Głębokie centra w warstwach epitaksjalnych GaAs <sub>0,35</sub> P <sub>0,65</sub> :N i GaAs <sub>0,15</sub> P <sub>0,85</sub> :N	62
4.3. Struktura defektowa warstw epitaksjalnych GaP:N,S	70
5. Badanie struktury defektowej półizolujących monokryształów GaAs i InP	85
5.1. Niestacjonarna spektroskopia fotoprądowa (PITS)	85
5.2. Głębokie centra w półizolującym GaAs	92
5.2.1. Materiał domieszkowany Cr	92
5.2.2. Materiał niedomieszkowany	98
5.3. Głębokie centra w półizolującym InP:Fe	108
6. Podsumowanie	110
7. Kierunki dalszych badań	115
Literatura	119



