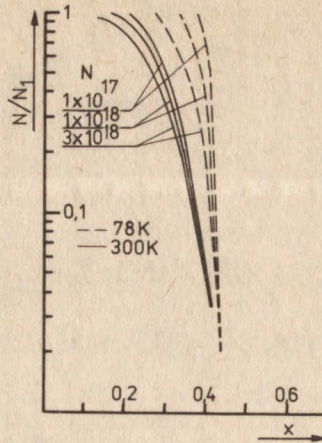


# Badanie rekombinacji promienistej w warstwach epitaksjalnych GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> o składzie $0,3 < x < 0,44$

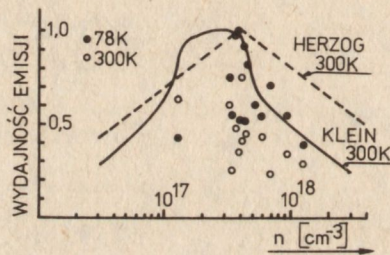
## 1. WSTĘP

Ze względu na to, że związki GaAs i GaP tworzą roztwór stały o dowolnym składzie, możliwe jest uzyskanie optymalnego, pod kątem przydatności dla elementów świecących, materiału, który miałby dużą zewnętrzną wydajność kwantową - charakterystyczną dla złącz GaAs oraz widmo emisji promienistej leżące w obszarze widzialnym wskutek zawartości GaP. Jak wynika z pracy [1] w GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> ze wzrostem  $x$  przejścia promieniste pasmo przewodnictwa - pasmo walencyjne zmieniają się z prostych na skośne. Ponieważ prawdopodobieństwo rekombinacji promienistej jest dużo większe dla przejść prostych, dlatego należy produkować warstwy GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> o takim ułamku molowym  $x$ , w którym one dominują. Biorą w nich udział elektrony znajdujące się w minimum  $\Gamma$  (000) [2]. W związku z tym, jako teoretyczną wydajność emisji przyjęto uważać stosunek liczby elektronów  $N_1$  znajdujących się w minimum  $\Gamma$  do całkowitej koncentracji elektronów  $N$  (rys. 1). Gęstość stanów w minimum  $X$  (100) jest około 60 razy większa, a więc nawet, gdy minimum to leży wyżej o kilka  $kT$  niż  $\Gamma$ , część jego stanów jest obsadzona, i tak dla koncentracji  $n = 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  pierwsze elektrony pojawiają się w  $X$  już dla  $x = 0,2$  w 300 K i  $x = 0,37$  w 77 K, a dla koncentracji  $n = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , odpowiednio dla  $x = 0,09$  i  $x = 0,33$ . Należy stąd wyciągnąć wniosek, że lepszą wydajność emisji uzyskuje się przy niższych koncentracjach, co potwierdzają wyniki eksperymentalne (rys. 2) [2, 3].

W modelu tym pominięto wpływ stanów donorowych oraz efekt tworzenia się tzw. "ogonów" gęstości stanów w pobliżu minimum pasma przewodnictwa. Przejścia skośne powinny występować wówczas, gdy poziom donorowy związany z minimum w  $X$  leży przy tej



Rys. 1. Wykres ilorazu  $N_1/N$  w funkcji składu  $x$  dla 300 K i 77 K



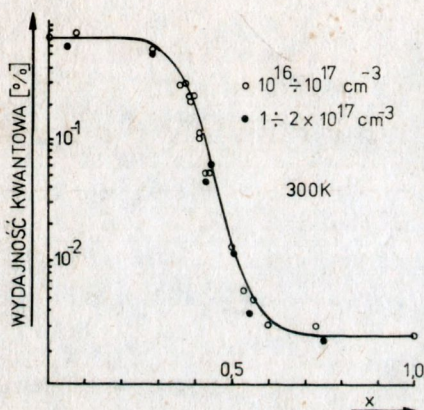
Rys. 2. Wydajność emisji diod  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  w funkcji koncentracji elektronów w obszarze złącza

samej energii co poziom donorowy związany z minimum w  $\Gamma$  [4]. Ze względu na różne masy efektywne w obu minimach energia wiązania stanów donorowych w X jest większa niż w  $\Gamma$  [2], w wyniku czego przejścia skośne powinny pojawiać się przy mniejszym  $x$ . Efekt ten jest jednak kompensowany przez tworzenie się "ogonów" gęstości stanów, które w minimum  $\Gamma$  schodzą głębiej w przerwę zabronioną powodując podwyższenie wartości  $x$ , przy której występują przejścia skośne, a tym samym spadek zewnętrznej wydajności emisji.

Drugim wnioskiem wynikającym z wywodów teoretycznych jest fakt, że stosunek zewnętrznej wydajności emisji w 77 K do emisji w 300 K nie powinien być większy niż 10. Tymczasem z pomiarów eksperymentalnych wynika, że stosunek ten zmienia się w granicach  $16 \div 40$ . Tak duży rozrzut w tych wynikach może być spowodowany kompensacją materiału [2]. W wyniku tego mierzona koncentracja

elektronów jest niższa niż rzeczywista koncentracja domieszki donorowej. W materiale takim w znaczny sposób rośnie absorpcja emitowanego promieniowania powodując spadek wydajności emisji [5].

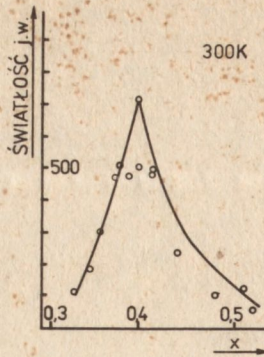
Ponadto domieszki akceptorowe wprowadzone w sposób niekontrolowany do materiału mogą dostarczyć kanałów dla procesów rekombinacji niepromienistej [2]. Na rys. 3 przedstawiono zależność zewnętrznej wydajności kwantowej w funkcji  $x$  dla dwóch różnych zakresów koncentracji donorów [3]. Dla  $x < 0,3$  wydajność kwantowa jest stała i utrzymuje się na poziomie 0,7%. Jej spadek zaczyna się dla składu, przy którym pojawiają się przejścia mieszane i maleje o więcej niż dwa rzędy dla  $x > 0,45$ , gdzie dominują już przejścia skośne [2, 3, 6].



Rys. 3. Zewnętrzna wydajność kwantowa diod  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  w 300 K w funkcji składu  $x$

Najbardziej użyteczne do praktycznych zastosowań  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  jest promieniowanie widzialne. Najbardziej odpowiednim składem z tego punktu widzenia, gdy dominującą rolę w emisji odgrywa rekombinacja pasmo-pasmo, jest skład, w którym  $x = 0,4$ , [3], (rys. 4).

Dokładna znajomość widma fotoluminescencyjnego zmierzona w 300 K i 77 K oraz jego zmian pod wpływem parametrów technologicznych jest niezbędna do oceny jakości warstw epitaksjalnych  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  z punktu widzenia ich zastosowań w przyrządach optoelektronicznych, jak również w celu udoskonalenia technologii ich wytwarzania. Dlatego też w ramach tej pracy opracowano metodę określania składu  $x$  warstwy  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  i określania koncentracji nośników z szerokości połówkowej piku A widma fotoluminescencyjnego. Szczególną uwagę zwrócono na tworzenie się centrów rekombinacji

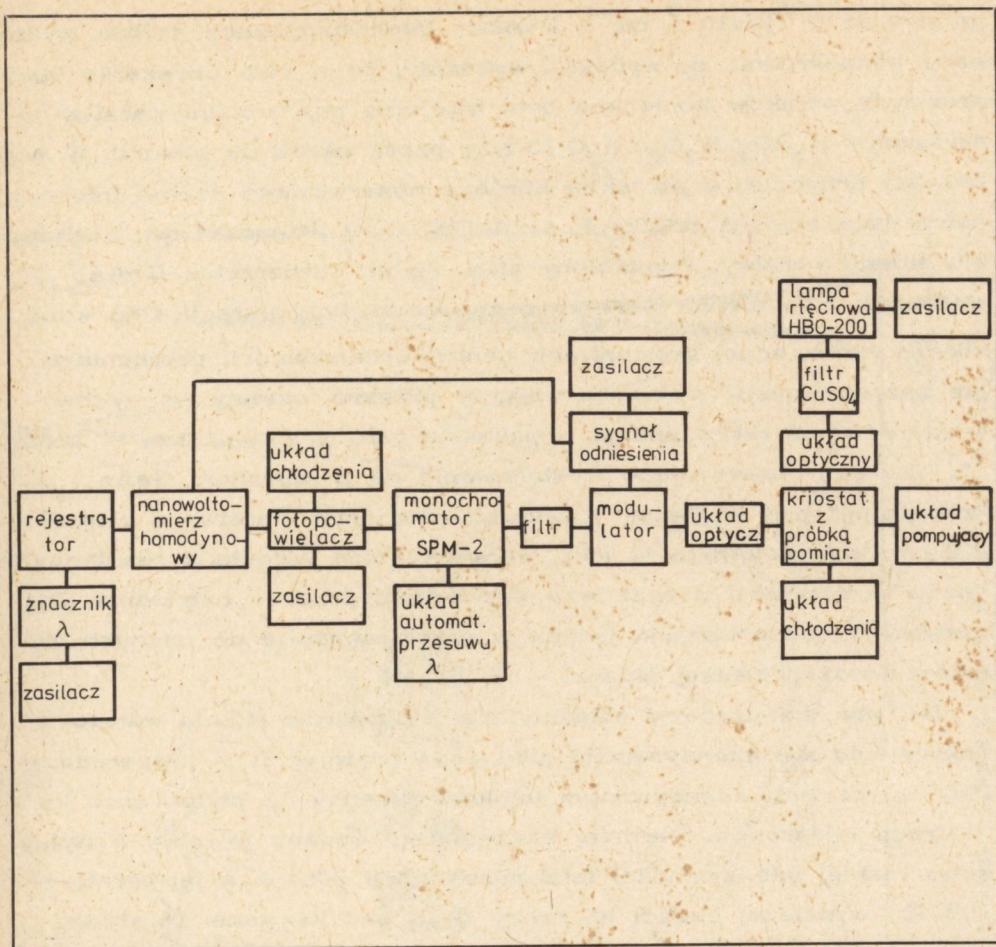


Rys. 4. Jaskrawość diod  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  w 300 K w funkcji składu  $x$   
Prąd polaryzujący diodę wynosił 5 mA ( $4,4 \text{ A/cm}^2$ )

binacji gaszących fotoluminescencję pasma podstawowego oraz wpływ parametrów technologicznych na tworzenie się tych centrów.

## 2. UKŁAD DO POMIARU WIDMA FOTOLUMINESCENCYJNEGO

Schemat blokowy aparatury użytej do pomiarów fotoluminescencji przedstawiono na rys. 5. Jako źródła światła wzbudzającego fotoluminescencję użyto wysokociśnieniowej lampy rtęciowej HBO-200 firmy Carl Zeiss Jena z filtrem ciekłym  $\text{CuSO}_4$  odcinającym promieniowanie o długości fali większej niż  $0,595 \mu\text{m}$ . Maksymalna głębokość wnikańia promieniowania wynosiła więc  $1,5 \mu\text{m}$ . Rozkład widmowy fotoluminescencji zdejmowano przy użyciu monochromatora SPM-2 firmy Carl Zeiss Jena, fotopowielaczy 9658 RM i 9684 BM firmy EMI oraz nanowoltomierza homodynamicznego 232 firmy UNIPAN, a zapisywano na rejestratorze Servogor RE 511 firmy Goerz Elektro GmbH. Fotopowielacza 9658 RM używano głównie do oceny szerokości połówkowej piku leżącego w pobliżu energii odpowiadającej przerwie energetycznej, z którego odczytywano koncentrację nośników, oraz do określania położenia maksimum tego piku, z którego określano x-procentową zawartość fosforu w  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ . Ze względu na wąski zakres widma, w którym leży podstawowy pik fotoluminescencji nie było konieczne uwzględnianie zmian czułości tego fotopowielacza. Rozkłady widmowe fotoluminescencji wykonywano przy użyciu fotopowielacza 9684 BM w zakresie  $0,6\text{--}1,1 \mu\text{m}$ . Ze względu na duże zmiany czułości tego fotopowielacza w tym zakresie długości fal konieczne by-



Rys. 5. Schemat blokowy aparatury do pomiarów fotoluminescencji

to wprowadzenie korekcji uwzględniającej zmianę czułości w celu uzyskania prawidłowych wyników.

### 3. CHARAKTERYSTYKA BADANEGO MATERIAŁU ORAZ ZAKRES BADAŃ

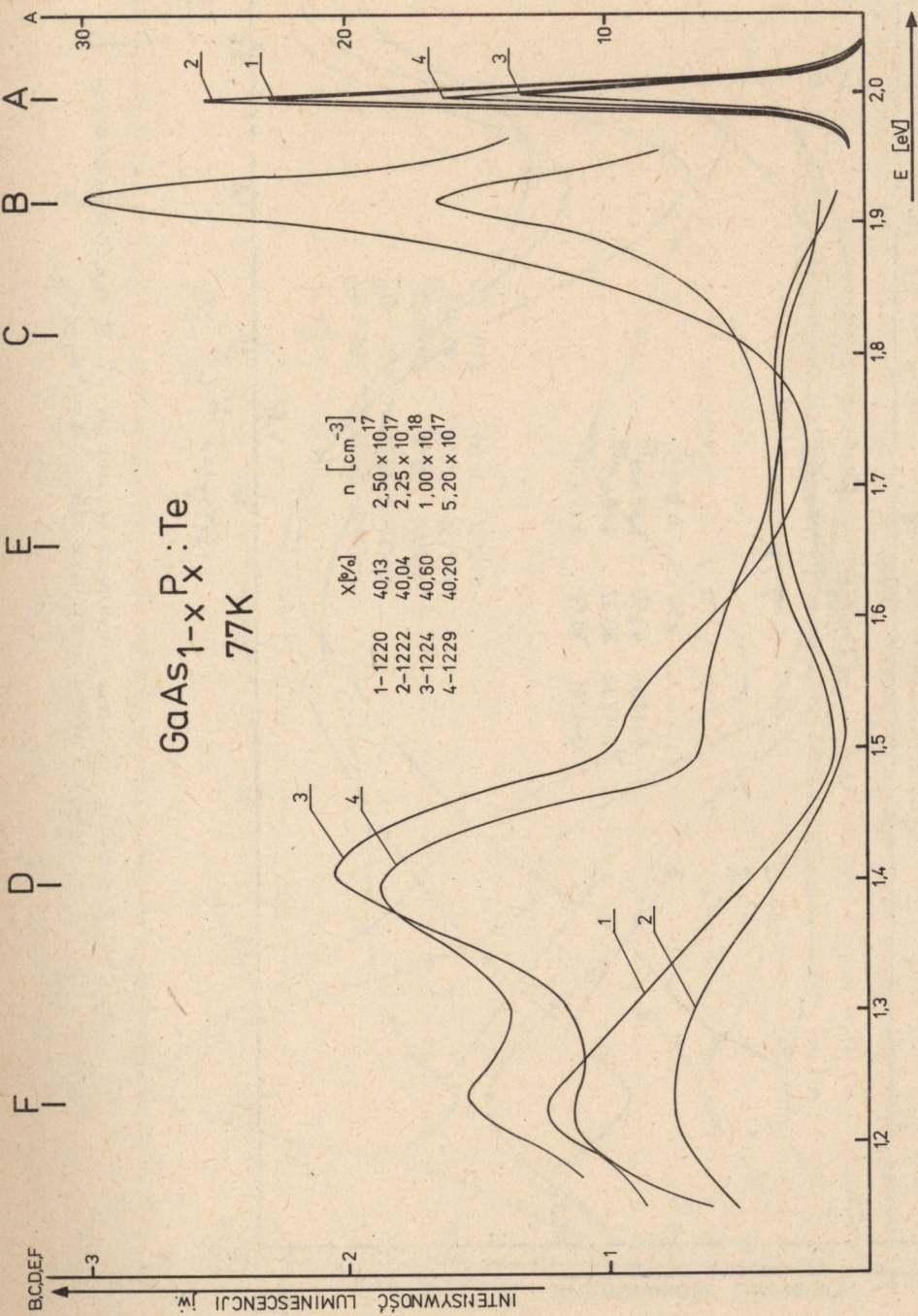
Warstwy epitaksjalne  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  użyte do pomiarów otrzymywano z fazy gazowej techniką  $\text{AsH}_3\text{-PH}_3\text{-Ga-HCl-H}_2$  (metoda wodorkowa) osadzając je na podłożu GaAs o orientacji odchylonej o  $2,5\div 3^\circ$  od płaszczyzny (100). Grubość warstwy o stałym  $x$  ( $0,3\div 0,44$ ) wynosiła  $20\div 50 \mu\text{m}$ , a warstwy przejściowej o zmiennym  $x$  -  $25 \mu\text{m}$ . Otrzymywano w ten sposób warstwy niedomieszkowane o koncentracji elektronów  $n = 1\div 7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  oraz domieszkowane telurem o koncentracji

cji  $n = 7 \times 10^{16} \div 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Pomiary fotoluminescencji próbek wykonane bezpośrednio po epitaksji wykazały, że w celu uzyskania poprawnych wyników konieczne było trawienie powierzchni warstwy w mieszaninie  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$  (3:1:1) przez okres 30 sekund. W większości przypadków po takiej obróbce obserwowano wzrost intensywności świecenia na próbkach o 20÷50%, przy jednoczesnym zachowaniu składu warstwy. Wynikałoby stąd, że na powierzchni  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  występuje albo cienka warstwa o zubożonej koncentracji, albo warstwa o zwiększonej koncentracji centrów rekombinacji promienistej lub bezpromienistej mających większy przekrój czynny na wychwytywanie elektronów niż rekombinacja promienista typu pasmo-pasmo. W pracy [7] również obserwowano występowanie na powierzchni  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  "zubożonej" pod względem fotoluminescencyjnym warstwy o grubości 1÷2  $\mu\text{m}$ . Interpretowano ją jako warstwę, która narosła z resztkowych gazów pozostałych w reaktorze pod koniec procesu osadzania. Dla warstwy tej obserwowano jednak w przeciwieństwie do naszych wyników wyraźną zmianę składu.

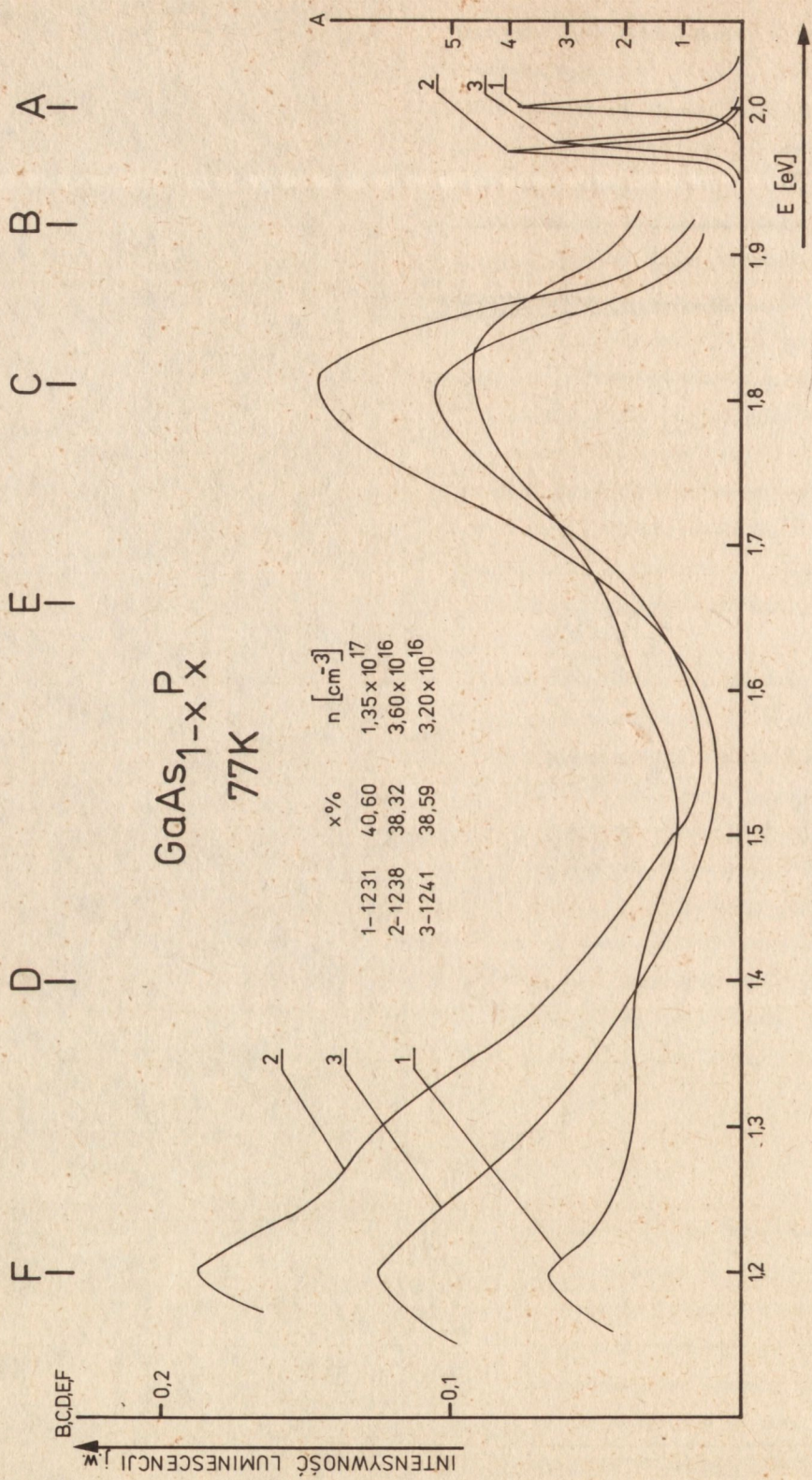
Badania standardowe składały się z pomiarów składu warstwy (określenie  $x$ ), intensywności pików podstawowego  $A$  w temperaturze 300 K, rozrzutu intensywności fotoluminescencji na płytce oraz koncentracji elektronów. Bardziej szczegółowo badano warstwy o wyjątkowo niskiej intensywności fotoluminescencji pików  $A$  w temperaturze 300 K (w dalszej części tej pracy będą one nazwane warstwami "złymi"), który to parametr stanowi jedno z ważniejszych kryteriów oceny jakości tych warstw. Badania te obejmowały pomiar widmowego rozkładu fotoluminescencji w 77 K w zakresie fal 0,6÷1,1  $\mu\text{m}$ . W celach porównawczych przeprowadzono w powyższych warstwach również pomiary próbek o dobrych parametrach fotoluminescencyjnych (warstwy "dobre").

#### 4. WYNIKI EKSPERYMENTALNE

Na rys. 6 przedstawiono przykładowy rozkład fotoluminescencji warstw epitaksjalnych  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ :Te z procesów "dobrych" (1220, 1222) i "złych" (1224, 1229). W warstwach "złych" obserwowano gwałtowny spadek intensywności pików podstawowego  $A$  w 300 K, mimo że warunki technologiczne w procesie osadzania warstw nie uległy zmianie. Jest widoczna zasadnicza różnica w obu rodzajach widm fotoluminescencyjnych. W warstwach "dobrych" są widoczne

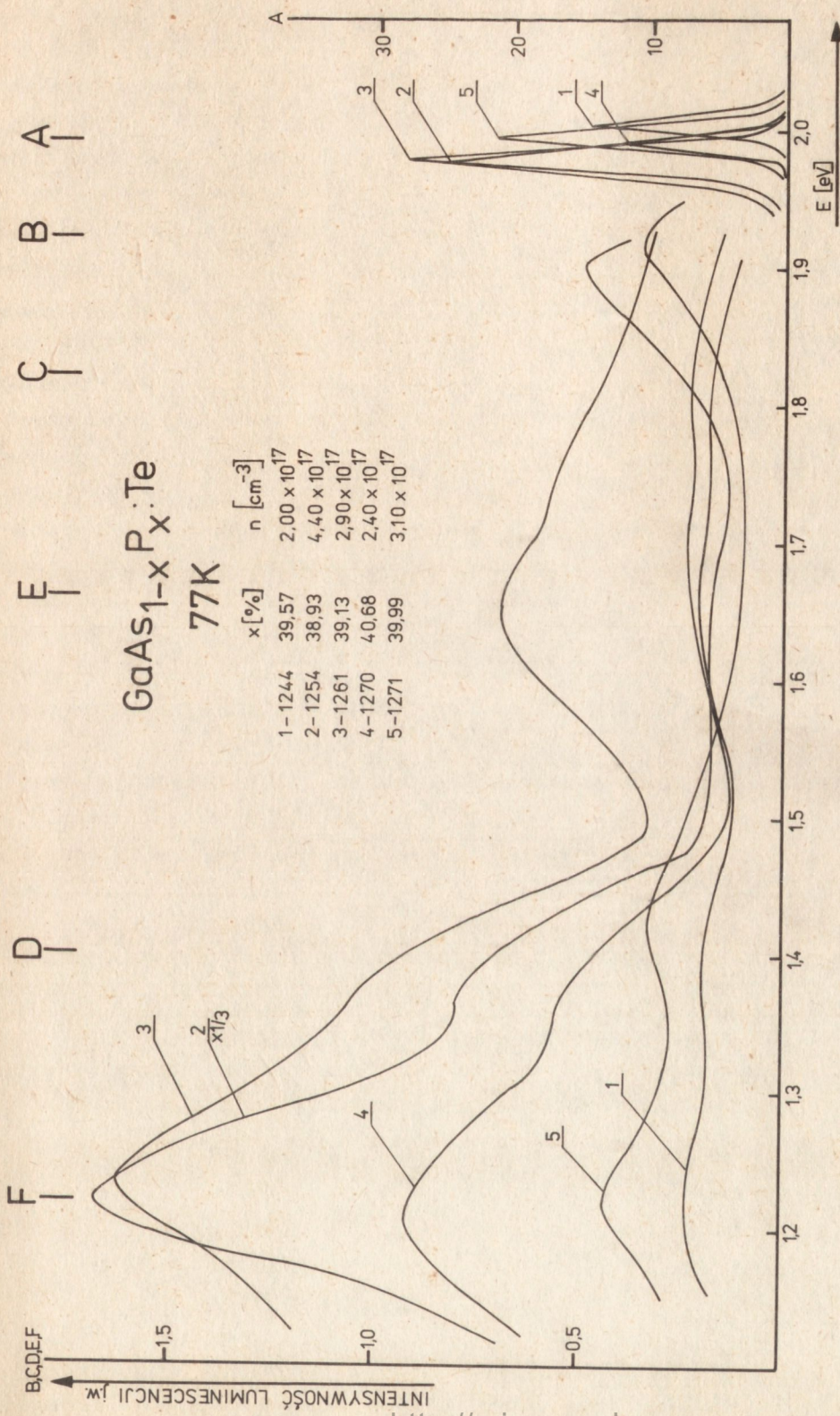


Rys. 6. Widmowy rozkład fotoluminescencji w 77 K warstw GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>:Te  
1220, 1222 - procesy dobre,  
1224, 1229 - procesy złe



Rys. 7. Widmowy rozkład fotoluminescencji w 77 K niedomieszkowanych warstw epitaksjalnych GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>





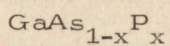
Rys. 8. Widmowy rozkład fotoluminescencji w 77 K warstw GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>:Te

głównie dwa piki A i F oraz bardzo słabe piki C i E. W warstwach "złych" pojawiają się piki B i D, znikają natomiast piki C i E przy jednoczesnym spadku intensywności pików A i F (porównując warstwy o tych samych wartościach koncentracji nośników). Wzrosła w nich również prawie o rząd wielkości koncentracja nośników swobodnych. W celu wyjaśnienia tego zjawiska przeprowadzono serię procesów niedomieszkowanych. Widmo fotoluminescencji warstw otrzymanych w tych procesach charakteryzuje się obecnością pików A i C, znikają natomiast prawie zupełnie piki D i F (rys. 7). Jednocześnie obserwuje się wzrost koncentracji nośników swobodnych do wartości  $n = 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , których pochodzenie jest nieznane. Po uzyskaniu koncentracji nośników o rząd wielkości mniejszej niż wymagana w warstwach domieszkowanych, rozpoczęto ponownie procesy domieszkowane. W pierwszych procesach (np. 1244) obserwuje się słabe wbudowywanie domieszki, co uwidacznia się zarówno w koncentracji swobodnych nośników, jak również w charakterze widma, który przypomina warstwy niedomieszkowane (obecność pików C oraz słabych pików D i F - rys. 8). Podwyższenie temperatury osadzania powoduje gwałtowne wbudowywanie się domieszki (np. 1254), a co za tym idzie i wzrost koncentracji nośników. W widmie fotoluminescencyjnym pojawia się pik B oraz silne piki D i F. Niewielkie jednak ponowne obniżenie temperatury osadzania warstw (np. 1261) bez zmiany innych parametrów technologicznych wyraźnie optymalizuje parametry materiału, tzn. obniża koncentrację nośników powodując jednocześnie wzrost intensywności pików podstawowego A i zupełny zanik pików B w widmie fotoluminescencyjnym.

Jak krytyczny jest dobór parametrów technologicznych, wskazuje porównanie warstw 1270 i 1271, gdzie w procesie wzrostu drugiej z tych warstw nawet niewielkie zmniejszenie przepływu  $\text{PH}_3$  spowodowało pojawienie się pików B w widmie fotoluminescencyjnym przy niezmięnionej koncentracji nośników.

## 5. INTERPRETACJA WYNIKÓW

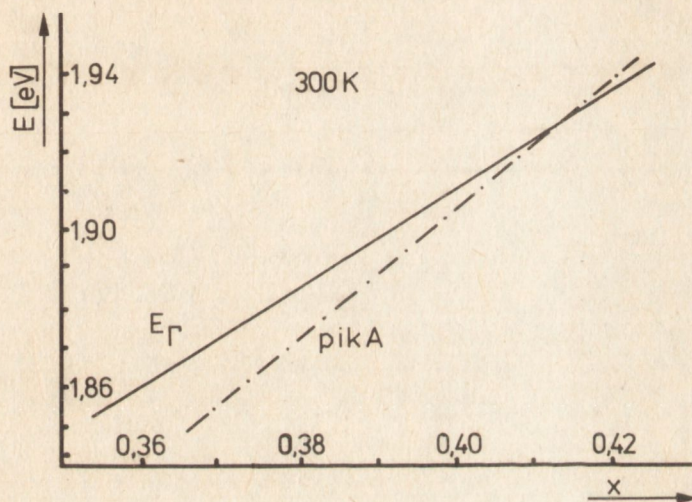
### 5.1. Określenie zawartości fosforu w warstwie epitaksjalnej



Korelacja, jaką obserwuje się [8, 9, 10] pomiędzy położeniem  $\lambda_{\text{max}}$  pików fotoluminescencyjnych A oraz ułamkiem molowym x zawar-

tości fosforu w warstwie  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ , jest wykorzystywana do oceny parametru  $x$ . Zaletą tej metody jest jej nieniszczący charakter oraz możliwość wykonywania pomiarów bezpośrednio na warstwach produkcyjnych. Nie jest wymagana także specjalna technologia, jak to ma miejsce w przypadku pomiarów rentgenowskich sieci stałej.

Pomiar parametru  $x$  metodą fotoluminescencyjną jest średnią wartością z obszaru penetrowanego przez światło oraz głębokości na jaką dyfundują fotogenerowane nośniki. W rzeczywistości głębokość ta nie przekracza  $2 \mu\text{m}$ . Dokładna kalibracja położenia  $\lambda_{\text{max}}$  pików fotoluminescencyjnych w funkcji parametru  $x$  została przeprowadzona w pracy [10] poprzez porównanie z metodą rentgenowską opartą na pomiarze sieci stałej. Kalibrację tę przeprowadzono dla materiału typu n domieszkowanego telurem lub selenem o koncentracji elektronów  $n = 10^{16} \div 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  o składzie  $0,36 < x < 0,42$  (rys. 9). Porów-



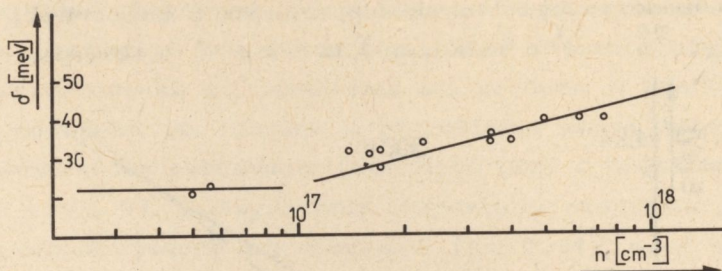
Rys. 9. Zmiana położenia pików podstawowych A i przerwy energetycznej  $E_{\Gamma}$  wyliczonej wg wzoru  $E_{\Gamma} = 1,44 + 1,091x + 0,21x^2$

nanie wyników uzyskanych z fotoluminescencji i z mikroanalizy rentgenowskiej potwierdziło zgodność określenia  $\lambda_{\text{max}}$  pików A z wynikami uzyskanymi w pracy [10]. Dlatego też korzystano z krzywej kalibracji podanej w tej pracy.

## 5.2. Pomiar koncentracji elektronów z szerokości połówkowej pików fotoluminescencyjnych dla rekombinacji pasmo-pasmo

Pomiary fotoluminescencji [9, 11, 12] wykazały, że w słabo domieszkowanych ( $n = 1 \div 1,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) warstwach  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  o skła-

dzie  $0,3 < x < 0,45$ , pik leżący w obszarze krawędzi podstawowej a przynajmniej jego wyżej energetyczna część [11] pochodzi z rekombinacji pasmo-pasmo. Wzrost koncentracji płytkich donorów powoduje tworzenie się pasma domieszkowego leżącego w pobliżu dna pasma przewodnictwa. Przy koncentracji określonej jako degeneracyjna pasmo to łączy się z pasmem przewodnictwa tworząc "ogony" gęstości stanów, z których możliwa jest rekombinacja elektronów z dziurami z pasma walencyjnego. Efekt ten odzwierciedla się w przesunięciu pików A widma fotoluminescencyjnego w kierunku niższych energii oraz we wzroście szerokości połówkowej tego pików. Pomiary zależności szerokości połówkowej pików A w funkcji koncentracji elektronów wykonane w niniejszej pracy (rys. 10) są zgodne z wynikami



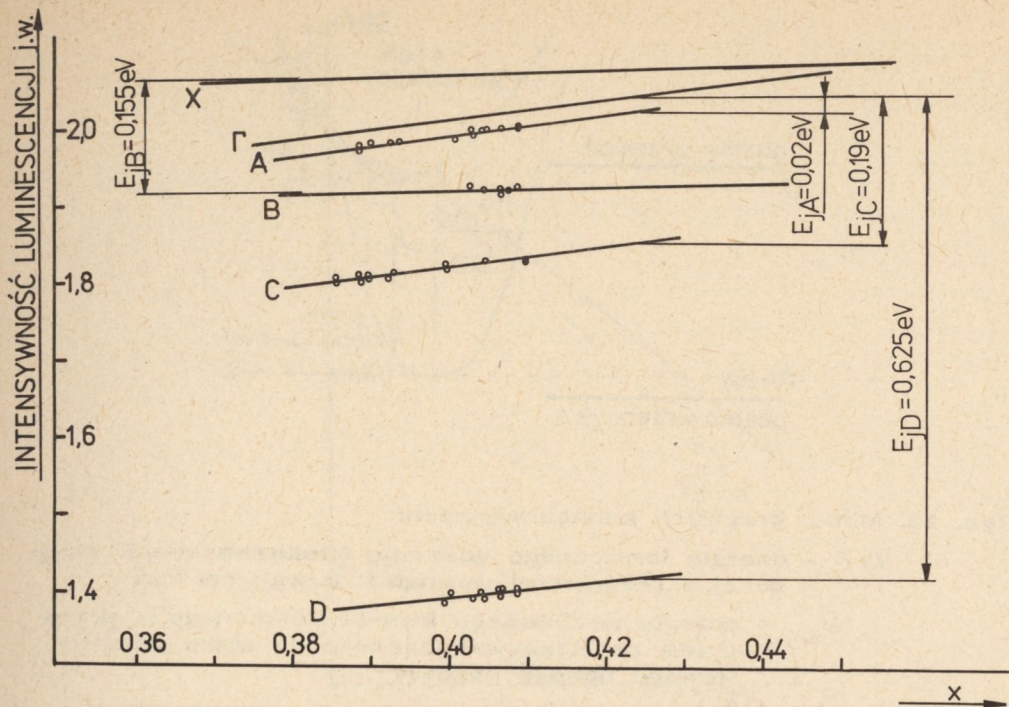
Rys. 10. Wykres szerokości połówkowej  $\sigma_A$  pików A w funkcji koncentracji: ——— krzywa z pracy [11]

pracy [11]. Określono zależność empiryczną pomiędzy koncentracją nośników swobodnych i szerokością połówkową pików A:

$$\log n = \frac{\sigma + 353,97}{22,17}$$

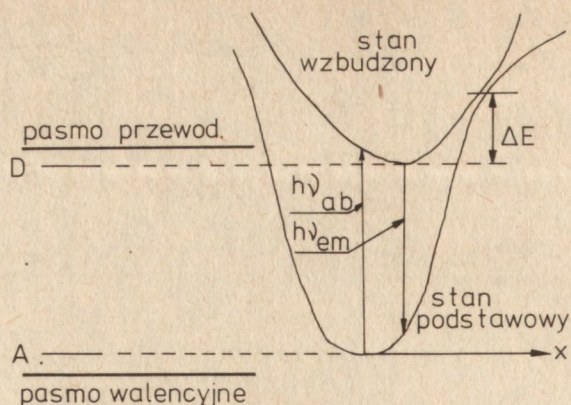
### 5.3. Interpretacja pików widma fotoluminescencyjnego $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$

W przypadku  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  - związku wieloskładnikowego, trudna jest interpretacja pików widma fotoluminescencyjnego, ponieważ nawet ich położenie zmienia się wraz ze składem warstwy. Wykonanie pomiarów na warstwach o zmiennym  $x$  pozwoliło na określenie położenia maksimum pików A, B, C i D. Natomiast w większości przypadków określenie wyraźnego maksimum pików E i F było niemożliwe. Uzyskane wyniki pokazano na rys. 11. Nie należy jednak jednoznacznie wiązać określonych tam wartości  $E_j$  z energią jonizacji danego poziomu, jak to ma miejsce w przypadku, gdy poziom domieszkowy



Rys. 11. Wykres położenia maksimów pików obserwowanych w widmie fotoluminescencyjnym oraz szerokości przerwy energetycznej w punkcie  $\Gamma$  i X w funkcji składu warstwy  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$

można opisać na podstawie modelu wodoropodobnego. W większości przypadków głębokie centra rekombinacji w związkach wieloskładnikowych mają charakter bardzo złożony i widmo emisji i absorpcji jest opisane przez tzw. model krzywych konfiguracyjnych (schematycznie przedstawiony na rys. 12), w którym emisja (absorpcja) fotonu zachodzi przy przejściu danego centrum ze stanu wzbudzonego (podstawowego) do stanu podstawowego (wzbudzonego) i  $h\nu_{em} \neq h\nu_{ab}$ . W takim przypadku przedstawiona na rys. 11  $E_j$  określa tylko różnicę  $E_g - h\nu_{em}$ .



Rys. 12. Model krzywych konfiguracyjnych:

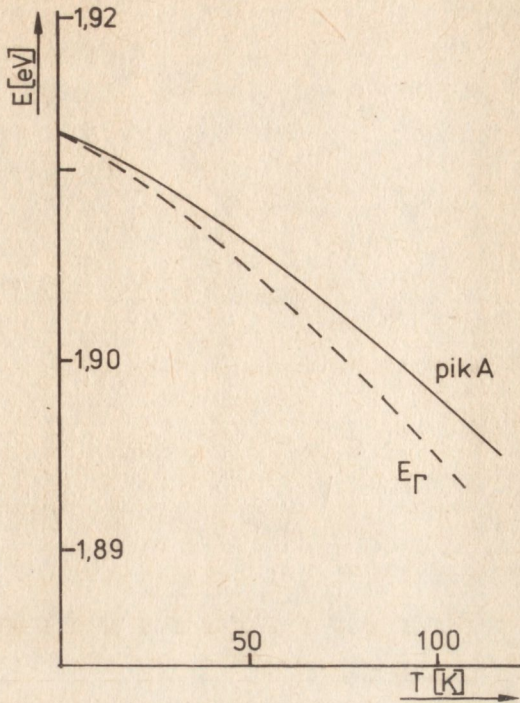
$\Delta E$  - energia termicznego gaszenia fotoluminescencji związanej z przejściami wewnątrz danego centrum

$h\nu_{em}$  - energia emitowanego kwantu związanej z przejściem ze stanu wzbudzonego do stanu podstawowego danego centrum

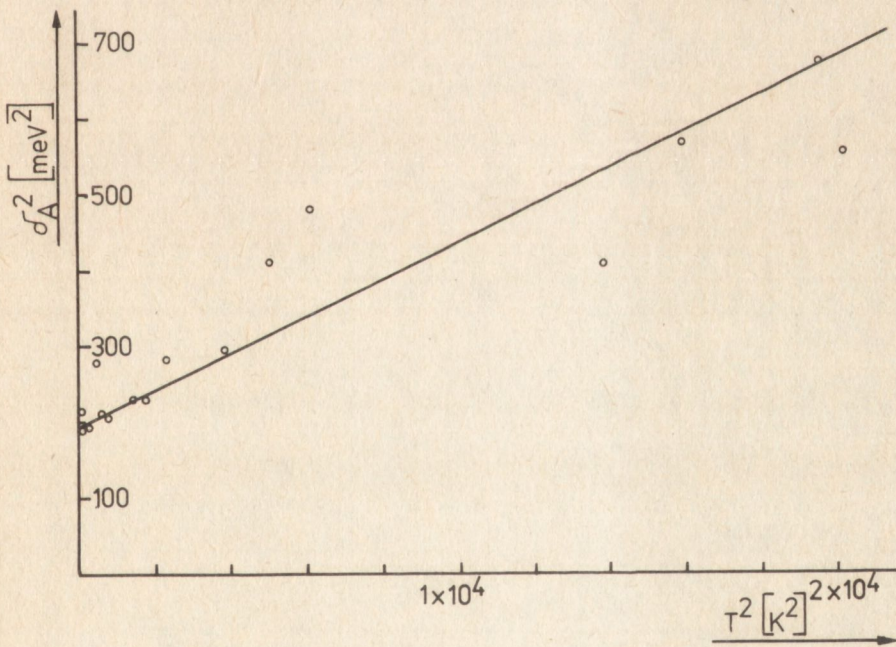
$h\nu_{ab}$  - energia absorbowanego kwantu związanej z przejściem ze stanu podstawowego do stanu wzbudzonego danego centrum

### Pik A

Ten podstawowy pik w widmie fotoluminescencyjnym, którego intensywność zależy silnie od obecności innych konkurencyjnych procesów rekombinacyjnych, zarówno promienistych jak i bezpromienistych, może być związany z rekombinacją typu: pasmo przewodnictwa - pasmo walencyjne, płytki donor - pasmo walencyjne, płytki donor - płytki akceptor lub rozpadem wolnych i związanych ekscytonów. Temperatura zależność energii maksimum pików A (rys. 13) wyklucza przypadek rozpadu ekscytonów, gdyż w tym przypadku zmiana energii maksimum tego pików powinna być identyczna ze zmianą przerwy energetycznej. Zmiana położenia pików A względem przerwy energetycznej  $E_g$  i zmiana szerokości połowkowej pasma w badanym zakresie temperatur (rys. 14) wskazuje na to, że pik A należy interpretować jako wynik przejść pasmo przewodnictwa - pasmo walencyjne, a nie płytki donor - pasmo walencyjne. Za tą sugestią przemawia również fakt, że mierzona w tej pracy energia rekombinacji promienistej z którą identyfikujemy pik A, jest mniejsza o około 0,02 eV od szerokości przerwy energetycznej (rys. 9). Nie jest to wartość zgodna ani z



Rys. 13. Wykres energii pasma podstawowego i przerwy energetycznej  $E_{\Gamma}$  w funkcji temperatury

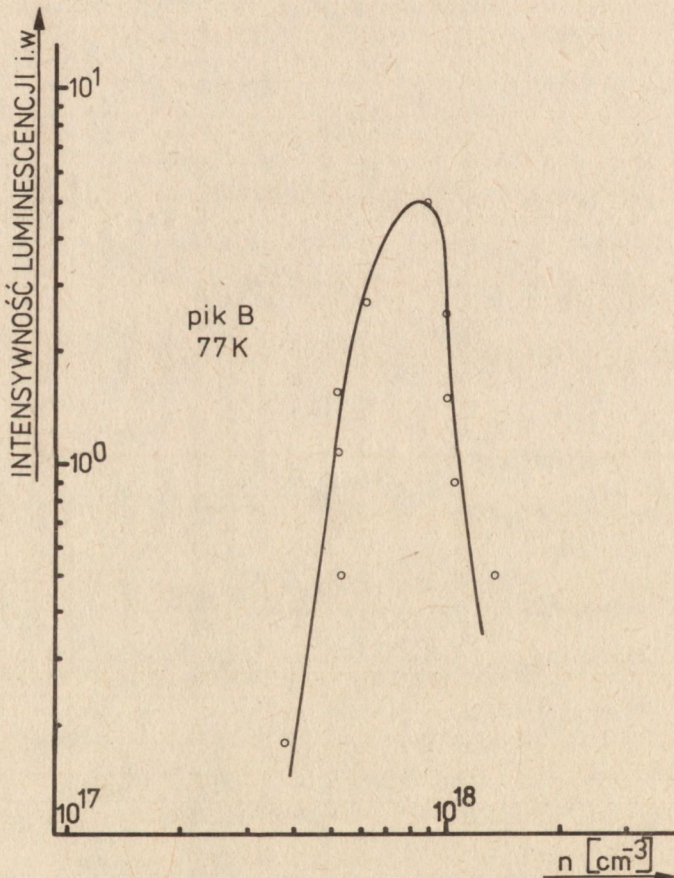


Rys. 14. Wykres kwadratów szerokości połówkowej  $\sigma_A$  pik A w funkcji  $T^2$ . Nachylenie linii ciągłej wynosi  $(1,8^{\text{k}})^2$

energią jonizacji donora Te, która to wartość zmienia się od 0,03 meV w GaAs do 0,089 meV w GaP [13], ani z energią jonizacji płytkich akceptorów, która zmienia się od 0,031 meV w GaAs do 64 meV w GaP [11]. Różnica między energią pików A a szerokością przerwy energetycznej wynika stąd, że wzrost koncentracji elektronów powoduje poszerzenie tego pików głównie od strony niskoenergetycznej wskutek pojawienia się "ogonów" gęstości stanów przy dnie pasma przewodnictwa, z których możliwa jest rekombinacja elektronów z dziurami z wierzchołka pasma walencyjnego.

### Pik B

Z przytoczonych wyżej rezultatów eksperymentalnych wynika, że pik ten pojawia się w widmie fotoluminescencyjnym warstw  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  silnie domieszkowanych o koncentracji  $n > 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  (rys. 15). Silny spadek intensywności fotoluminescencji powyżej koncentracji



Rys. 15. Wykres intensywności pików B (77 K) w funkcji koncentracji nośników swobodnych



$n = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  jest prawdopodobnie spowodowany tworzeniem się dużej liczby centrów rekombinacji bezpromienistej. Zjawisko to jest od dawna znane i obserwowane również w GaAs i GaP. Przedstawiona na rys. 15 zależność oraz brak tego pików w warstwach niedomieszkowanych (rys. 7) świadczy o tym, że z tym centrum jest związana domieszka dostarczająca nośników swobodnych, którą w tym przypadku jest telur.

Zmiany technologiczne w trakcie osadzania warstwy epitaksjalnej  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  wpływają również na pojawienie się i znikanie tego pików w widmie fotoluminescencyjnym:

- ze wzrostem wprowadzonej do reaktora domieszki wzrasta koncentracja swobodnych nośników, co powoduje pojawienie się pików B (1244 - rys. 8),
- wzrost temperatury osadzania warstwy jest powodem wzrostu koncentracji nośników i pojawienia się pików B w widmie fotoluminescencyjnym (1254 - rys. 8),
- zmniejszenie przepływu  $\text{PH}_3$  w reaktorze przy niezmienniejącej się koncentracji nośników swobodnych (1270, 1271 - rys. 8) również jest powodem występowania tego pików w widmie.

Z powyższych obserwacji wynika, że pik B może być związany z wbudowywaniem się teluru w miejsce fosforu w sieć krystaliczną  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ . Zwiększenie bowiem temperatury osadzania jest równoważne ze wzrostem prężności par fosforu, który jest najbardziej lotny ze wszystkich pierwiastków biorących udział w epitaksji. Jest więc bardzo prawdopodobne, że w warstwie epitaksjalnej wzrasta koncentracja wakansów fosforowych  $V_{\text{P}}$ . Jednocześnie wzrost koncentracji nośników swobodnych w temperaturze pokojowej zdaje się potwierdzać ten fakt, ponieważ telur w GaP jest również donorem i źródłem nośników.

### Pik C

Pik ten jest wyraźnie widoczny w widmie fotoluminescencyjnym warstw niedomieszkowanych (rys. 7), w którym jednocześnie stwierdza się wysoką koncentrację nośników swobodnych niewiadomego pochodzenia. Analiza kolejnych procesów prowadzonych bez zmian warunków technologicznych wykazała, że koncentracja ta spada samoistnie. Nie ma to jednak żadnego wpływu na intensywność tego pików. Ponadto analizując widma fotoluminescencyjne warstw domieszkowanych można stwierdzić obecność tego pików we wszystkich próbkach

GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> o koncentracjach mniejszych niż  $n = 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , przy czym intensywność jego praktycznie nie ulega zmianie (rys. 7). Nie obserwuje się również zasadniczego wpływu obecności tego pik na intensywność pik podstawowego A.

Słuszna wydaje się być sugestia, że pik ten jest związany z defektami strukturalnymi oraz że nie jest on źródłem niekontrolowanej koncentracji swobodnych nośników. Trudno jest również wysuwać w świetle obecnych badań konkretne wnioski co do składu centrum odpowiedzialnego za ten pik, ponieważ możliwości jest wiele.

#### Pik D

Porównując widma fotoluminescencyjne warstw "dobrych" (1220, 1222) i "złych" (1224, 1229 - rys. 6) można zauważyć wzrost intensywności tego pik w drugiej grupie. Występuje również wyraźna zależność intensywności tego pik od koncentracji nośników swobodnych, co wskazywałoby na udział domieszki w tworzeniu się centrum odpowiedzialnego za występowanie pik D w widmie fotoluminescencyjnym tych warstw. W świetle rozważań prowadzonych przy interpretacji pik B wynika, że w procesach 1224 i 1229 (rys. 6) prawdopodobnie wzrasta koncentracja wakansów fosforowych. Z drugiej strony wiadomo, że w GaAs jak i również w GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> [14] tworzą się centra rekombinacji promienistej typu  $V_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$  (wakans galowy-telur w miejscu arsenu w sieci krystalicznej), które dają pik o energii  $\sim 1,2 \text{ eV}$ . Zgodnie z naszymi wynikami powinny być one odpowiedzialne za pik F. W świetle tych rozważań rozsądna wydaje się sugestia, że w GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> tworzą się również kompleksy  $V_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{P}}$  (wakans galowy-telur w miejscu fosforu w sieci krystalicznej), które mogłyby być odpowiedzialne za pik D.

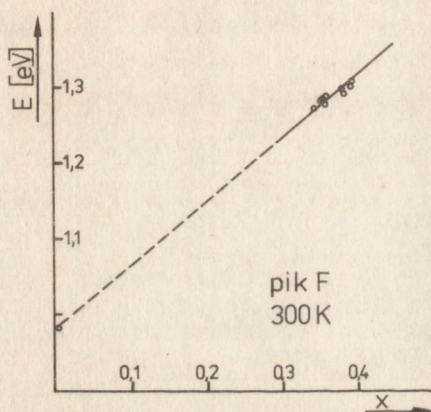
#### Pik E

W świetle przeprowadzonych badań niewiele można powiedzieć o pik E. Wydaje się, że centra odpowiedzialne za ten pik są związane z telurem wprowadzonym jako domieszka o koncentracji  $n > 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  w procesie epitaksji GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> (rys. 6, 7, 8). Potwierdza to fakt, że pik ten znika w widmach fotoluminescencyjnych próbek z procesów celowo niedomieszkowanych, nawet przy koncentracji nośników  $n > 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  (1231 - rys. 7). Ponadto obserwuje się jego obecność jedynie w widmach warstw uznanych za "dobre".

Intensywność tego piksu jest stosunkowo mała i w związku z tym centrum to ma znikomy wpływ na gaszenie fotoluminescencji piksu podstawowego A (rys. 6).

### Pik F

Pomiary przesunięcia piksu F w funkcji składu warstwy  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  (rys. 16) wskazywałyby, że jest on odpowiednikiem piksu leżącego w GaAs przy energii 0,98 eV [15] i związanego z kompleksem  $V_{\text{Ga}}V_{\text{As}}$  (wakans galowy-wakans arsenowy) (rys. 7, 8). Jednakże fakt, że pojawia się on jedynie w warstwach domieszkowanych typu n (w naszym przypadku domieszkowanych telurem) sugeruje, przez analogię do GaAs, że odpowiedzialne są za niego kompleksy typu  $V_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$  (rys. 11).



Rys. 16. Zmiana położenia piksu F w 300 K w funkcji składu warstwy

### 6. WNIOSKI

W ramach tej pracy opracowano następujące metody badań warstw epitaksjalnych  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ :

- pomiar ułamka molowego x zawartości fosforu z położenia  $\lambda_{\text{max}}$  piksu podstawowego A,
- pomiar koncentracji elektronów z szerokości połówkowej piksu podstawowego A dla koncentracji  $n > 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ,
- pomiar rozkładu widmowego fotoluminescencji w 300 K i 77 K.

Na podstawie przeprowadzonych badań można wysnuć następujące wnioski:

- Metoda określania składu warstwy z pomiarów fotoluminescencyjnych nadaje się do kontroli warstw produkcyjnych  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ .

2. Warstwy  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  dobrej jakości (wysoka wartość fotoluminescencji w 300 K) charakteryzowały się obecnością w widmie fotoluminescencyjnym dwóch zasadniczych pików: A (pik podstawowy) i F ( $\sim 1,2$  eV związany z centrum typu  $V_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$ ). Ponadto obserwuje się dwa słabe piki C i E, z których pierwszy wydaje się być związany tylko z defektami strukturalnymi, a drugi z płytką domieszką donorową. Nie wpływają one w zasadniczy sposób na intensywność fotoluminescencji pików podstawowych A.
3. Warstwy  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  o złej jakości charakteryzowały się obecnością pików B i D, które występowały w warstwach domieszkowanych.

Występowanie w widmie fotoluminescencyjnym pierwszego z nich wiąże się być może z wbudowywaniem się teluru w luki po fosforze w sieci krystalicznej  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ , a drugiego - obecnością kompleksów  $V_{\text{Ga}}\text{Te}_P$ . Jeżeli przyjąć, że interpretacja ta jest słuszna, to wynika stąd wniosek, że wakanse fosforowe byłyby jedną z przyczyn złej jakości badanych warstw. W warstwach niedomieszkowanych stwierdzono także obecność pików C. Jego intensywność jest porównywalna w obu typach warstw, więc nie stanowi w decydujący sposób o ich jakości.

Niska intensywność pików fotoluminescencyjnych zarówno w 300 K jak i 77 K świadczy o zwiększonej koncentracji centrów rekombinacji bezpromienistej mającej duży przekrój czynny na wychwyt nośników, gaszących wydajnie fotoluminescencję.

Wysoka koncentracja ( $n > 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) swobodnych elektronów pochodzących z niezidentyfikowanych centrów domieszkowych może być spowodowana, jak wynika z ostatnich badań [16, 17], defektami "antysite" typu  $P_{\text{Ga}}$  (fosfor w lukach po galu w sieci krystalicznej).

## 7. OCENA BŁĘDÓW

- a) Błąd oceny położenia  $\lambda_{\text{max}}$  pików A służącego do określania składu warstwy  $x$  wynosił  $\pm 0,7\%$  na poziomie ufności 0,95.
- b) Błąd przy ocenie szerokości połówkowej pików A na poziomie ufności 0,95 (nie uwzględniając błędów systematycznych) wynosił  $\pm 2\%$ .

c) Liniowe aproksymacje przeprowadzono metodą najmniejszych kwadratów. Współczynnik korekcji krzywych mieści się w granicach 0,995÷0,89.

(Tekst dostarczono 11.03.1983 r. )

#### LITERATURA

- [1]. Roszkiewicz K., Brzozowski A.: Materiały Elektroniczne, 1, 29, 1980
- [2]. Maruska H.P. i inni: Sol. State Electr., 10, 917, 1967
- [3]. Herzog A. i inni: J. Appl. Phys., 40, 4, 1969
- [4]. Holonyak N. i inni: Appl. Phys. Letters, 8, 83, 1966
- [5]. Lucovsky G.: Appl. Phys. Letters, 5, 37, 1964
- [6]. Pilkuhn M. i inni: J. Appl. Phys., 36, 684, 1965
- [7]. Stewart C.E.E.: J. Crystal Growth, 8, 259, 1971
- [8]. Craford N.G.: Progreses in Sol. St. Chem., 8, 127, 1973
- [9]. Rossler D.M. i inni: Appl. Phys. Lett., 25, 718, 1974
- [10]. Norma ASTM, F 358 - 72T
- [11]. Lorenz M.R. i inni: Symp. on GaAs, 106, 1972
- [12]. Gaj J.A. i inni: Phys. Stat. Solid., B, 48, 513, 1971
- [13]. Milnes A.G.: "Deep impuritties in semiconductors", 73, 1977
- [14]. Heine G. i inni: Phys. Status Solid, 18, K139, 1973
- [15]. Alfiorow Sz.U. i inni: FTP, 1, 1375, 1967
- [16]. Vogl P. i inni: "Chemical Trends of Deep Impurity Levels in Covalent Semiconduktors" (w druku)
- [17]. Kaufmann U. i inni: Appl. Phys. Lett., 29, 312, 1976