

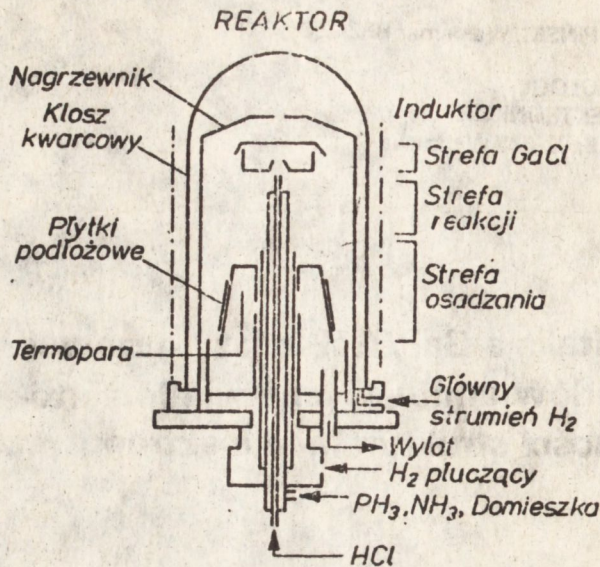
Epitaksja GaP/GaP z fazy gazowej dla przyrządów emitujących światło żółto-zielone. Własności strukturalne i elektrooptyczne

1. WSTĘP

Fosforek galu /GaP/ otrzymywany metodą epitaksji jest materiałem służącym do wyrobu diod elektroluminescencyjnych emitujących światło o barwie żółto-zielonej. Żądaną długość fali uzyskuje się dzięki domieszkowaniu azotem. Przy odpowiednio wysokiej koncentracji N można wytwarzać struktury świecące światłem żółtym /589 nm/. Metoda epitaksji z fazy gazowej /VPE/ umożliwia otrzymywanie warstw GaP:N o wydajności kwantowej 0,05 - 0,1% i bardzo wysokiej koncentracji azotu, nawet do 10^{20} at/cm³, bez tworzenia się wydzieleni GaN.

Warstwy GaP otrzymywano w wyniku wzrostu epitaksjalnego z fazy gazowej w układzie Ga-PH₃-HCl-H₂, w reaktorze pionowym, otwartym /ciśn. 1 atm/ o "gorących" ścianach, z chemicznym transportem jednego z reagentów /CVD/. Jako podłoża wykorzystano płytki wycięte z monokryształu GaP, domieszkowanego siarką, w orientacji /100/ z odchyleniem 7-11° i 4-7° w kierunku /110/. Źródłami domieszki - siarki i azotu były gazy H₂S /40 ppm w H₂/ i NH₃ /rys. 1/.

Odpowiedni profil temperaturowy wewnątrz komory reakcyjnej zrealizowano w sposób typowy, poprzez grzanie indukcyjne. Proces epitaksji wymaga trzech stref termicznych, w których temperaturę ustalono na: 1000°, 840°, 860°C, odpowiednio dla każdej strefy.

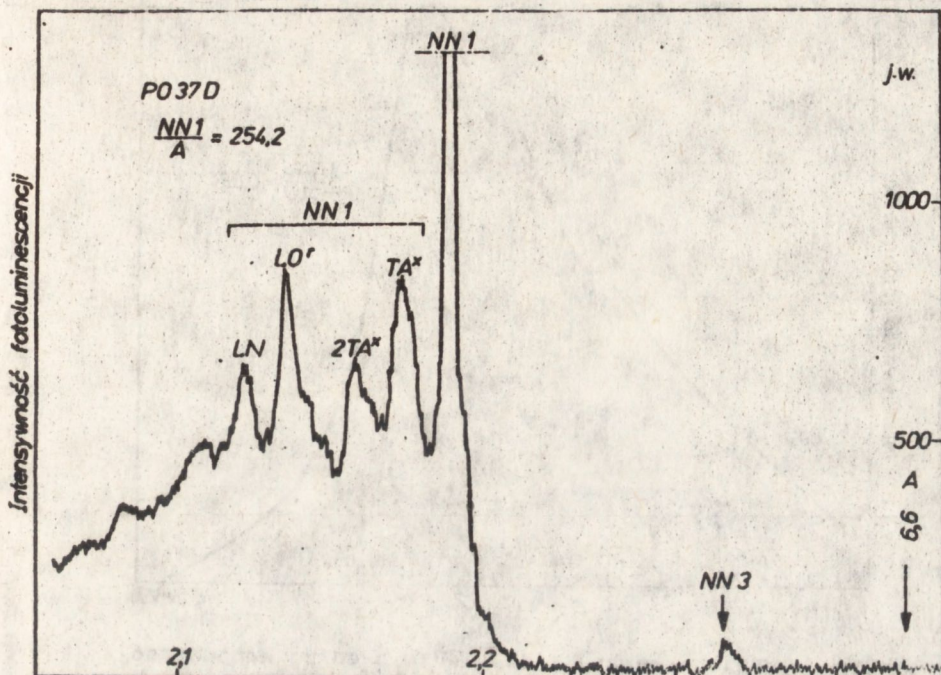


Rys. 1. Aparatura

2. DOMIESZKOWANIE

Zjawisko foto- i elektroluminescencji fosorku galu jest związane z obecnością azotu i siarki. Azot wbudowywany do warstwy epitaksjalnej w trakcie jej wzrostu zajmuje położenia fosforu, wytwarzając tzw. centra izoelektronowe /ta sama wartościowość/. W wyniku powstającej studni potencjału /deformacja sieci/ atom azotu wychwytuje elektron, który wraz z dziurą przyciąganą polem kulombowym tworzy parę - ekscyton związany z izoelektronową pułapką. W wyniku rekombinacji ekscytonu związanego następuje emisja promieniowania elektromagnetycznego. Energia emitowanych kwantów, odpowiadająca długości fali w przedziale 554-600 nm, zmienia się w zależności od koncentracji atomów azotu. Przy większej ich koncentracji pik widma emisyjnego przesuwają się w stronę fal dłuższych /barwa żółta/ [1, 3, 6, 9, 10]. Wartość luminancji osiąga maksimum przy pewnej granicznej gęstości atomów N w epiwarstwie, adekwatnej dla konkretnego układu VPE, decydującego o charakterze wzrostu. W naszym przypadku ok. 5×10^{18} at·N/cm³ zapewniło najlepsze świecenie, a wyższe koncentracje zmieniały tylko długość fali emitowanego światła. Wartość koncentracji azotu można określić z pomiaru współczynnika absorpcji oraz na podstawie charakteru widma emisji; linia A odpowiadająca rekombinacji ekscytonu na izolowanym atomie N dominuje przy niskiej

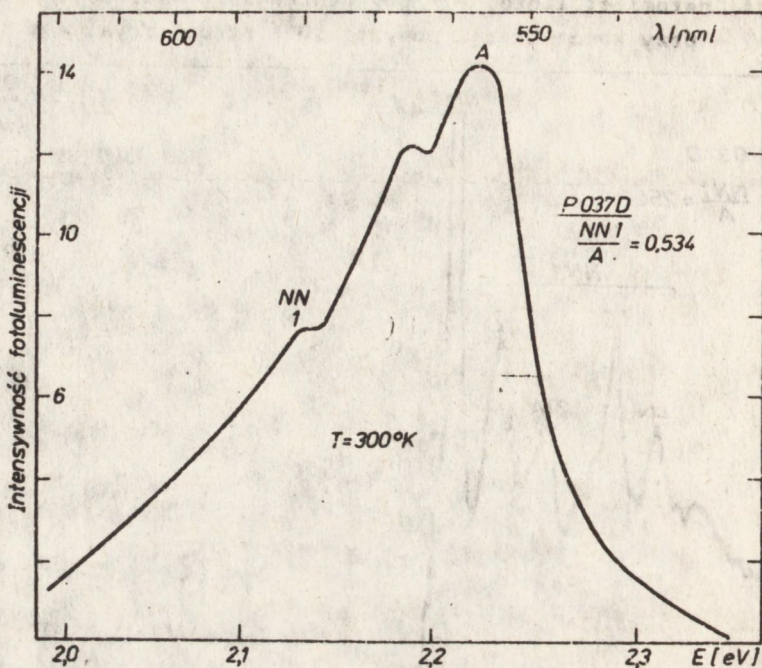
koncentracji, natomiast linia NN₁ /gdz centrami rekombinacji są pary atomów/ - przy koncentracji powyżej 10¹⁸ at/cm³ /rys. 2 i 3/.



Rys. 2. Widmo fotoluminescencji dla GaP:N o dużej koncentracji azotu ok. 10¹⁹ cm⁻³. T = 77 K

Dokładne wyjaśnienie mechanizmu wzbudowywania się azotu do warstwy GaP jest ciągle jeszcze przedmiotem dyskusji, podobnie jak zależność wydajności kwantowej od charakteru ułożenia atomów N w sieci krystalicznej epiwarstwy. Wiadomo jednak, że nadmiar azotu powoduje obniżenie efektu świecenia. Podaje się tu wartości w przedziale $1/4 - 10 \times 10^{18}$ at/cm³ [2, 3, 10]. Nadmiarowe atomy N zajmują położenia "niekorzystne" stając się centrami rekombinacji niepromienistej. Z drugiej strony jednak, w wyniku odpowiednich zabiegów technologicznych, otrzymano w niniejszej pracy struktury o bardzo wysokiej wydajności kwantowej przy koncentracji azotu powyżej 10¹⁹ at/cm³. Najwyższe wartości koncentracji atomów N uzyskane przez autorów sięgały 10²⁰ /cm³ /λ ≥ 600 nm/. Wskazywałoby to na fakt, że po pokonaniu pewnych trudności możliwe jest wbudowanie dużej ilości azotu do warstwy, co jednocześnie nie powoduje zdecydowanej degradacji sieci krystalicznej.

Ważnym kryterium jest także graniczna koncentracja nośników donorowych /siarki/ /ok. 10¹⁷ cm⁻³/, powyżej której strumień emitowanego



Rys. 3. Widmo fotoluminescencji dla GaP:N o dużej koncentracji azotu ok. 10^{19} cm^{-3} . $T = 300 \text{ K}$

promieniowania gwałtownie maleje. Jest to tłumaczone występowaniem rekombinacji Augera ekscytonów związanych z neutralnymi donorami jako podstawowego mechanizmu rekombinacji niepromienistej [2, 3].

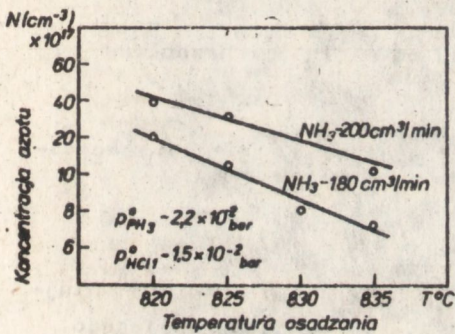
W niniejszej pracy optymalny poziom domieszkania azotem został określony przede wszystkim na podstawie pomiarów efektu fotoluminescencyjnego GaP. Zadanyymi kryteriami była długość emitowanej fali - 550-570 nm dla diod "zielonych" oraz maksymalnie duże świecenie. Przy stężeniu atomów N powyżej $10^{19} / \text{cm}^3$ pik widma PL przesunął się w kierunku fal dłuższych - 580-595 nm, przy wyraźnej tendencji zwiększenia wydajności efektu fotoluminescencji. Nie jest to zgodne z naszymi wcześniejszymi wynikami, a także z innymi publikacjami na ten temat, gdzie najkorzystniejsze parametry elektrooptyczne warstw uzyskiwano dla emisji fali o długości ok. 574 nm.

Osiągnięcie wysokiej koncentracji atomów azotu w monokrystalicznej warstwie GaP jest operacją nastrożającą wiele trudności. Eksperymentalna granica rozpuszczalności N w GaP dla temperatury 840°C wynosi $6 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ [3]. Przekroczenie tej wartości jest możliwe dzięki występowaniu w czasie procesu osadzania - adsorpcji azotu na aktywnych

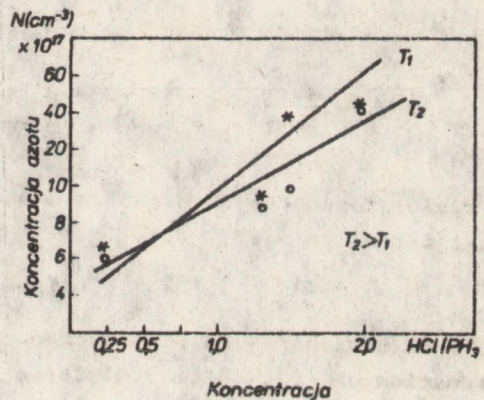
centrach wzrostu na powierzchni fosforu galu. Adsorpcja ta maleje ze wzrostem temperatury, w związku z czym temperatura procesu powinna być możliwie najniższa. Jednocześnie, ponieważ azot zajmuje położenie fosforu w sieci krystalicznej, konieczne jest wytworzenie odpowiedniej liczby wakansów P. Dla stałej temperatury iloczyn koncentracji defektów punktowych jest stały:

$$V_{Ga} \times V_P = k/T/$$

a zatem nadmiar atomów Ga w komorze reakcyjnej obniży ilość wakansów galowych w materiale warstwy, podwyższając liczbę wakansów fosforowych. Rozwiązaniem technologicznym takiego założenia będzie więc zwiększenie ciśnienia cząstkowego $GaCl^{-}$ a co za tym idzie - przepływu HCl. Rysunki 4 i 5 opracowane na podstawie wyników badań niniejszej pracy, są graficzną ilustracją omówionych zależności.



Rys. 4. Zależność koncentracji azotu od temperatury procesu



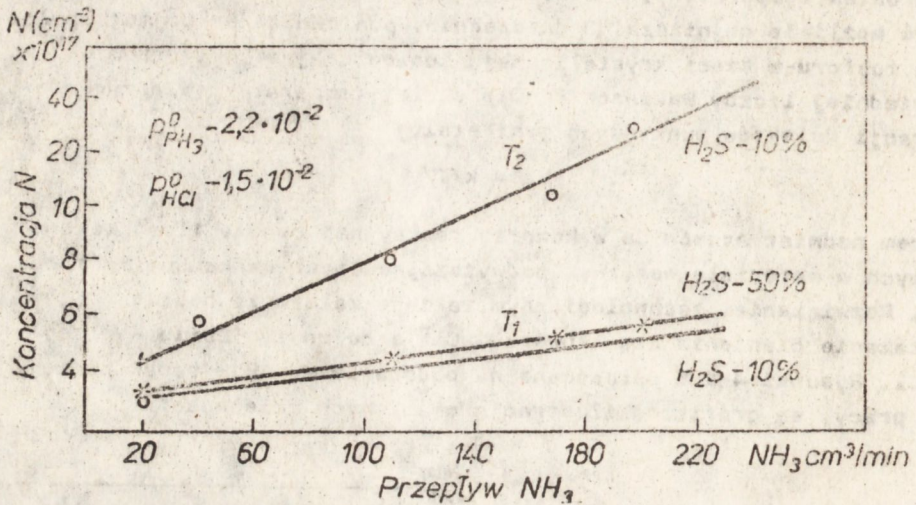
Rys. 5. Wpływ stosunku przepływu gazów HCl i PH_3 na koncentrację azotu w warstwie GaP
 $T_1 = 825^{\circ}C$, $T_2 = 840^{\circ}C$

Koncentrację azotu w osadzonej warstwie można oczywiście podwyższyć zwiększając ciśnienie cząstkowe amoniaku w komorze reakcyjnej /rys. 6/. Jednak przy pewnej jego wartości, charakterystycznej dla danego układu, następuje silna degradacja struktury powierzchni materiału oraz spadek szybkości wzrostu.

3. WŁASNOŚCI STRUKTURALNE

Podstawowym parametrem charakteryzującym diodę elektroluminescencyjną jest η_{ext} określający zewnętrzną kwantową wydajność. Zakładając stałą prędkość przepływu elektronów przez DEL, η_{ext} zależy od

Koncentracja



Rys. 6. Zależność koncentracji azotu od wielkości przepływu NH_3 / $T_1 = 840^\circ\text{C}$, $T_2 = 825^\circ\text{C}$ /

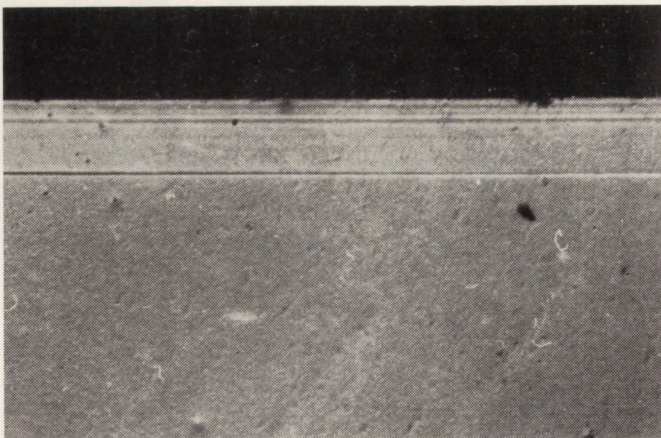
szybkości generacji fotonów w diodzie, a więc od wydajności rekombinacji promienistej η_r ,

$$\text{gdzie } \eta_r = 1 + \tau_R / \tau_{NR}$$

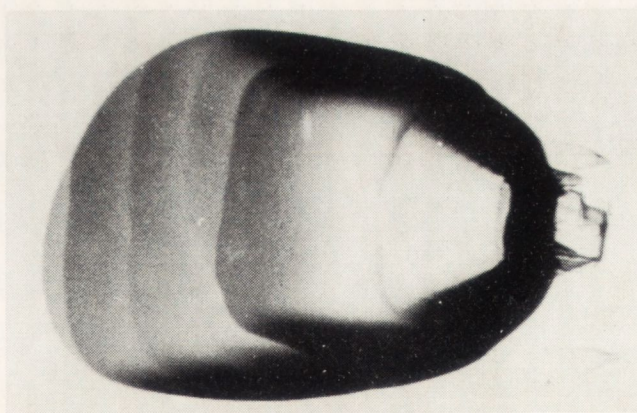
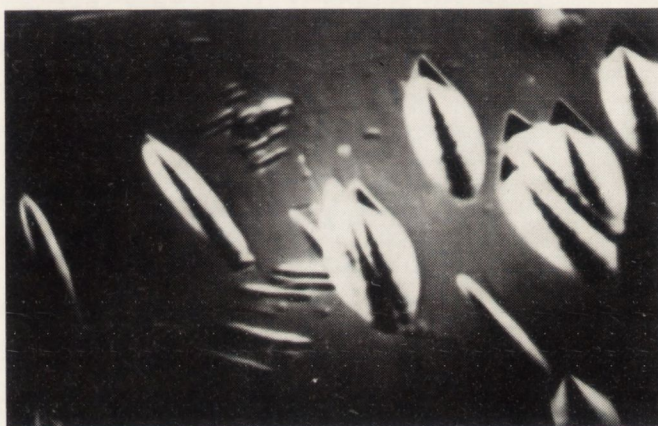
charakteryzowanej za pomocą czasu życia nadmiarowych nośników mniejszościowych [1]. Zatem wydłużenie czasu życia τ_{NR} odpowiadającego rekombinacji niepromienistej zdecydowanie wpłynie na poprawienie wydajności kwantowej. Realizację takiego zamierzenia będzie więc:

- osłabienie efektu niepromienistej rekombinacji Augera na domieszkach,
- eliminacja obecności kompleksów wakansowych Ga z donorami grupy IV i VI,
- unikanie obecności wtrąceń i zanieczyszczeń /np. GaS, GaN, Cr, Fe, Ni, C, Si/,
- przeciwdziałanie tworzeniu defektów struktury warstwy epitaksjalnej.

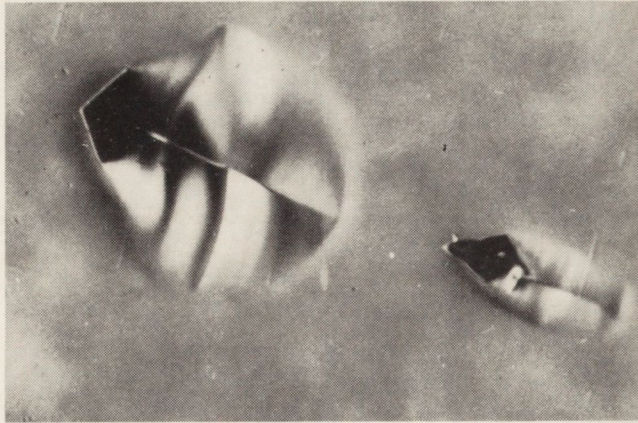
Zajmiemy się teraz defektami widocznymi na powierzchni warstwy przy użyciu mikroskopu optycznego, będących pewnego rodzaju miarą jakości struktury. Podstawowym czynnikiem generującym zaburzenia typu "narostów" lub "dołków" jest niewłaściwy profil termiczny w komorze reakcyjnej. Proces wzrostu epitaksjalnego fosforu galu wydaje się być szczególnie wrażliwy na warunki temperaturowe.



Fot. 7. Przelom warstwy GaP:N z widocznymi zaburzeniami wzrostu (jasne linie) w wyniku wbudowywania się azotu (pow. $\times 250$)



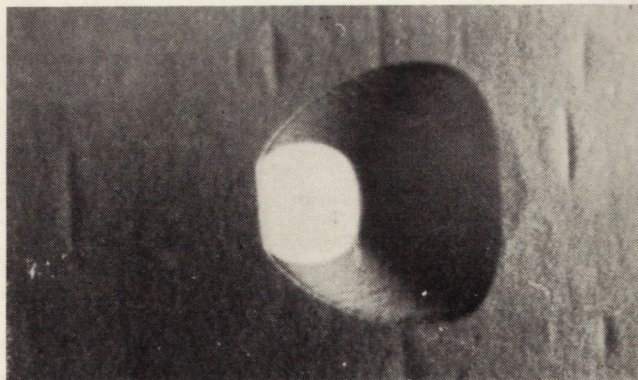
Fot. 8 i 9. Błędy typu „narosty” (pow. $\times 250$ i $\times 500$)



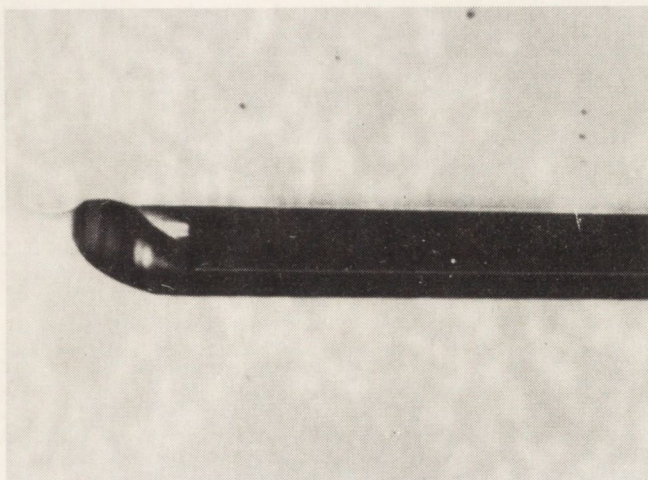
Fot. 10. Zaburzenie morfologii powierzchni spowodowane niekorzystnym charakterem wbudowywania się azotu (pow. $\times 500$)



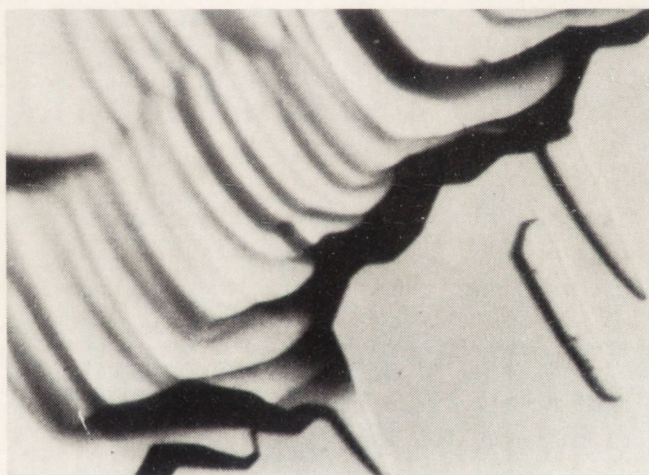
Fot. 11. Wady powierzchni wynikające z niewłaściwego dobrania warunków termicznych procesu (pow. $\times 190$)



Fot. 12. Jamka powstała w wyniku zbyt agresywnego trawienia przygotowawczego podłoża gazowym HCl (pow. $\times 500$)



Fot. 13. Struktura bliźniacza w warstwie epitaksjalnej będąca odwzorowaniem wady monokryształu podłożowego (pow. $\times 190$)



Fot. 14. Nieciągłość warstwy epitaksjalnej; brak wzrostu na części podłoża spowodowany niedokładnym jego przygotowaniem w procesie trawienia i mycia (pow. $\times 500$)

Generacja błędów może odbywać się na granicy podłoża - warstwa lub, w mniejszym stopniu, w trakcie procesu w wyniku np. wahań temperatury lub wprowadzenia azotu do warstwy. Takie zaburzenie widoczne jest wtedy w postaci linii w obrazie przełomu płytki. Innym parametrem odpowiedzialnym za morfologię warstwy jest wielkość przepływu HCl i PH_3 oraz współczynnik $k = \text{GaCl}/\text{PH}_3$. Ze względu na konieczność wbudowywania azotu, k powinien przyjmować wartość > 1 . Powoduje to oczywiście degradację własności strukturalnych ze względu na możliwość powstawania błędów wzrostu na mikrokropelkach galu będącego w nadmiarze w stosunku do fosforu. Zmniejsza się również szybkość osadzania. Obecność atomów tlenu, cząstek kurzu, cząstek Ga_2O_3 powstałych z rozkładu kwarcu, nieciągłości krystaliczne podłoża mają znacznie mniejszy wpływ na obniżenie jakości struktury. Przykłady pokazano na kolejnych fotografiach - rys. 7+14. Charakter błędów widocznych na powierzchni warstwy może świadczyć o przyczynach, jakie je wywoływały, tempie powstawania defektu oraz o momencie jego utworzenia.

Gęstość dyslokacji w otrzymanywanych warstwach kształtowała się na poziomie $10^5/\text{cm}^2$. Obecność azotu nieznacznie zwiększa tę wartość.

4. PODSUMOWANIE

W celu dokładnego poznania mechanizmu kształtowania własności elektrooptycznych otrzymanego produktu, autorzy niniejszej pracy wykonali wiele serii procesów epitaksji GaP:N , w których warstwy osadzano z szybkościami od $0,1$ do $0,7 \mu\text{m}/\text{min}$, o koncentracjach azotu w przedziale 10^{16} - $10^{20}/\text{cm}^3$, siarki - 10^{15} - $10^{18}/\text{cm}^3$, o grubościach całkowitych 20 - $70 \mu\text{m}$. Wnioski opierano na wynikach z pomiarów efektu fotoluminescencji, współczynnika absorpcji, natężenia świecenia struktur, w których złącze p wytwarzano przez dyfuzję Zn . Koncentracja siarki mierzona była na podstawie metody napięcia przebicia, a szybkość wzrostu /grubość warstwy/ - z obserwacji przełomu wytrawionego w mieszaninie $1\text{HF} : 1\text{H}_2\text{O}_2$ w świetle lampy kwarcowej. Materiał spełniający wymagania światowe otrzymano dla koncentracji N - 2 - $5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$, S - 10^{16} - $10^{17}/\text{cm}^3$, przy szybkości wzrostu $0,3$ - $0,5 \mu\text{m}/\text{min}$ i poprawnej morfologii powierzchni warstwy.

Przy wyższej koncentracji azotu uzyskiwano emisję dłuższej fali nawet do 612nm , odpowiadającej zakresowi barwy żółtej i pomarańczowej. Jednocześnie wydajność świecenia wzbudzanego laserem argonowym nie ulegała obniżeniu. Pozwala to przypuszczać, że przy dokładnym

zbadaniu mechanizmu wbudowywania azotu w sieć krystaliczną GaP domieszkowanego siarką i wynikających stąd zależności z efektem PL, możliwe jest wytwarzanie warstw epitaksjalnych GaP o wyższych wydajnościach kwantowych w zakresie fal dłuższych /570-595 nm/, a także w obszarze "zielonym" /550-570 nm/.

Praca przedstawiona na II Konferencji Naukowej TECHNOLOGIA ELEKTRONOWA "ELTE 84" w Ryni 16.VI.1984 r.

LITERATURA

1. Williams B.W.: Luminescence and the light emitting diode, PERGAMON PRESS 1970
2. Stringfellow G.B., Kerps D.: Solid-State Electronics 18, 1019, 1975
3. Stringfellow G.B., Weiner M.B.: J. of Electronics Materials, 4 nr 2, 1975
4. Brunwin R.F., Hamilton S.: Solid-State Electronics, 24, 249, 1981
5. Koufmann U., Enner H.: Journal Applied Physics, 51, 1615, 1980
6. Pankeva J.: Zjawiska optyczne w półprzewodnikach
7. Hamilton S., Peaker A.R.: Journal Applied Physics, 50, 6373, 1979
8. Peaker A.R.: IEE PROCEEDINGS A, 127 /3/ Part A, 1980
9. Logan R.A., White H.G.: Solid-State Electronics, 14, 55, 1971
10. Jacobs K., Seifert W.: Journal of Crystal Growth, 50, 701, 1980
11. Lindquist P.F., Larsen T.L.: J. of Electronic Materials, 4, 3, 1975