

## Wpływ gęstości dyslokacji na strukturę defektową warstw epitaksjalnych $\text{GaAs}_{0,6}\text{P}_{0,4}\text{:Te}$

### 1. WSTĘP

Dyslokacje silnie wpływają na sprawność kwantową diod elektroluminescencyjnych /DEL/ i laserów złączowych wytworzonych na bazie półprzewodnikowych związków  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ . Wpływ ten polega na wzroście szybkości rekombinacji niepromienistej. Na odwzorowaniach katodoluminescencyjnych obraz dyslokacji stanowi ciemną plamkę, co świadczy o dominacji procesu rekombinacji niepromienistej w otoczeniu dyslokacji.

Wpływ gęstości dyslokacji na własności luminescencyjne związków  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  nie został dotychczas całkowicie wyjaśniony. Szczególnie interesujący jest problem zmniejszania się sprawności kwantowej DEL, wytworzonych na bazie GaAs i GaP, ze wzrostem gęstości dyslokacji w zakresie  $10^3$ - $10^6$   $\text{cm}^{-2}$ , gdy długość drogi dyfuzji nośników ładunku jest znacznie mniejsza od średniej odległości pomiędzy dyslokacjami [1, 2]. Do wyjaśnienia tego problemu zmiernają badania wpływu gęstości dyslokacji na koncentrację i własności defektów punktowych w tych materiałach. Badania te stały się w ostatnich latach możliwe dzięki rozwojowi nowych technik pomiarowych a szczególnie niestacjonarnej spektroskopii pojemnościowej /DLTS/.

W niniejszej pracy metodę DLTS zastosowano do określenia mechanizmu wpływu gęstości dyslokacji na własności luminescencyjne domieszkowanych tellurem warstw  $\text{GaAs}_{0,6}\text{P}_{0,4}$ .

## 2. METODYKA BADAŃ

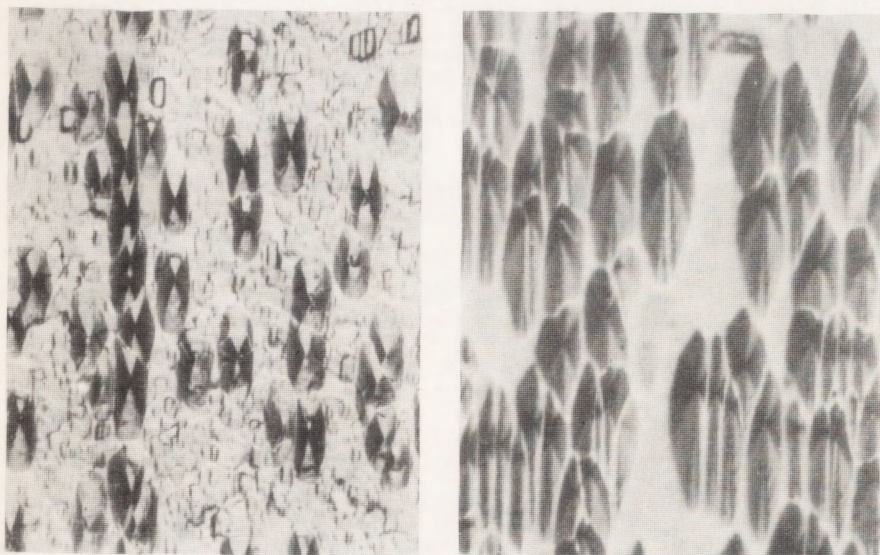
Warstwy epitaksjalne  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  były otrzymywane z fazy gazowej na silnie domieszkowanych tellurem podłożach GaAs o orientacji  $\langle 100 \rangle$  z odchyleniem  $\sim 3^\circ$  w kierunku  $\langle 110 \rangle$ . Osadzano je w przemysłowym reaktorze typu AMG-500 przy zastosowaniu następujących reagentów: 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 zmieniał się w sposób zaprogramowany, mający na celu uzyskanie odpowiedniego profilu rozkładu zawartości fosforu. Całkowita grubość poszczególnych warstw zawierała się w przedziale  $38 \pm 110 \mu\text{m}$ . Grubość warstw o stałej zawartości fosforu  $/x \approx 0,4/$  wynosiła  $10 \pm 50 \mu\text{m}$ . Rozkłady zawartości fosforu w obszarach przejściowych określano na przełomach warstw, w kierunku prostopadłym do powierzchni, za pomocą mikroanalizatora rentgenowskiego typu JXA-3A firmy JEOL. Maksymalne wartości gradientu zawartości fosforu w poszczególnych warstwach wynosiły  $0,63 \pm 2,5\%$  atom./ $\mu\text{m}$ . Koncentracja elektronów w badanych warstwach zawierała się w przedziale  $/0,3 \pm 3,6/ \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$

Pomiary widm DLTS przeprowadzono za pomocą próbek w postaci diod Schottky'ego, wytworzonych poprzez naporowanie Au, oraz zestawu pomiarowego [3], w którym detekcja relaksacyjnych zmian pojemności, spowodowanych skokową zmianą napięcia polaryzującego była realizowana za pośrednictwem nanowoltomierza homodynamicznego. Koncentrację centrów defektowych określano na podstawie amplitud widm DLTS zmierzonych przy następujących parametrach: częstotliwość = 3 Hz, napięcie polaryzacji = 3,5 V, amplituda impulsu zapełniającego = 3,0 V, szerokość impulsu zapełniającego = 15 ms.

Jamki dyslokacyjne ujawniano na powierzchni  $\{100\}$  poprzez selektywne trawienie chemiczne w stopionym KOH. Powierzchnie  $\{110\}$  przełomów warstw epitaksjalnych trawiono w mieszanke  $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O}$  w proporcjach objętościowych 1:1.

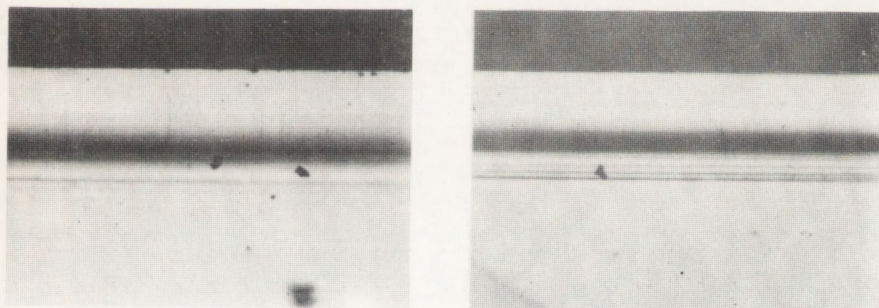
## 3. WYNIKI BADAŃ, DYSKUSJA

Dominującymi defektami w warstwach  $\text{GaAs}_{0,6}\text{P}_{0,4}$  są dyslokacje nachylone, których linie są położone równoległe do kierunku  $\langle 211 \rangle$  lub do kierunku  $\langle 100 \rangle$  [4]. W warstwach o zmiennym składzie, w których  $x_{\text{GaP}}$  zmienia się od 0 do 0,4, istnieją również dyslokacje niedopasowania, których osie są równoległe do kierunków  $[110]$  i  $[1\bar{1}0]$ . Zarówno gęstość dyslokacji niedopasowania jak i gęstość dyslokacji nachylonych zależy od gradientu koncentracji fosforu. Dla ustalonej wartości gradientu koncentracji fosforu, na przykład 1% atom./ $\mu\text{m}$ , gęstość dyslokacji niedopasowania wynosi  $\sim 10^8 \text{ cm}^{-2}$  i jest o rząd



**Rys. 1.** Typowe obrazy powierzchni (100) warstw  $\text{GaAs}_{0,6}\text{P}_{0,4}$  po selektywnym trawieniu chemicznym (powiększenie  $500\times$ )

- a) warstwa nr 1911B – gęstość dyslokacji  $(1,45 \pm 0,09) \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$
- b) warstwa nr 1591B – gęstość dyslokacji  $(3 \pm 0,17) \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$



**Rys. 2.** Typowe obrazy powierzchni (110) warstw  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  po selektywnym trawieniu chemicznym (powiększenie  $400\times$ )

- a) warstwa nr 1911B – grubość  $48 \mu\text{m}$
- b) warstwa nr 1591B – grubość  $38 \mu\text{m}$



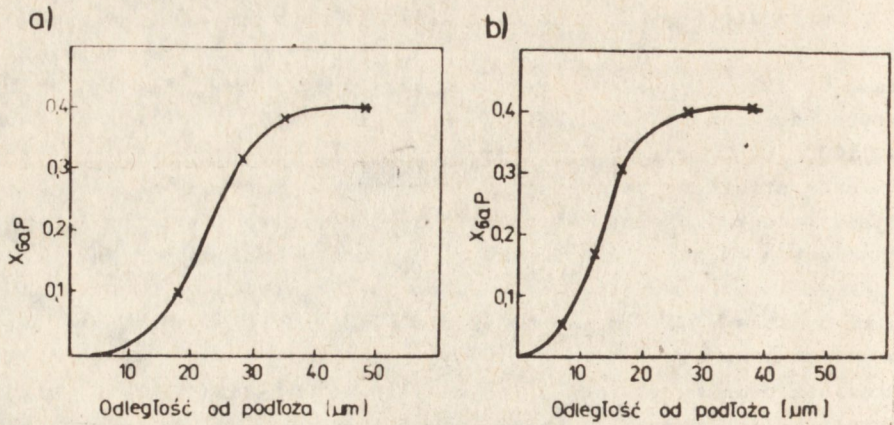
większa od gęstości dyslokacji nachylonych [5].

Zgodnie z pracą [5] źródłem dyslokacji nachylonych są właśnie dyslokacje niedopasowania. Ze względu na wyspowy proces zarodkowania część dyslokacji niedopasowania ma składowe śrubowe. Podczas wzrostu warstwy dyslokacje te zmieniają swoje kierunki i przebiegają w kierunku  $\langle 100 \rangle$  lub  $\langle 21\bar{1} \rangle$ .

Różna struktura defektowa badanych warstw była spowodowana fluktuacjami warunków procesu epitaksji. Typowe obrazy jamek trawienia ujawnionych na powierzchni tych warstw przedstawiono na rys. 1. W przypadku warstwy 1911B są widoczne wyłącznie duże, symetryczne jamki dyslokacyjne ułożone na silnie wytrawionej powierzchni. Na powierzchni warstwy 1591B występują również duże jamki dyslokacyjne, natomiast obszary pomiędzy nimi są gładkie. Ujawnione jamki mają kształt ostrosłupów o podstawie sześciokątnej, wydłużonej w kierunku  $\langle 110 \rangle$ . Są one związane z dyslokacjami, których linie są prostopadłe do powierzchni warstwy, a więc równoległe do kierunku  $\langle 100 \rangle$ . Ułożenie jamek wzdłuż wzajemnie prostopadłych kierunków  $[110]$  i  $[1\bar{1}0]$  świadczy o pochodzeniu związanych z nimi dyslokacji nachylonych do dyslokacji niedopasowania.

Na rys. 2 przedstawiono typowe obrazy mikroskopowe przełomów badanych warstw po selektywnym trawieniu chemicznym. Poziome linie widoczne na fotografiach są spowodowane zmianami gradientu zawartości fosforu w kierunku prostopadłym do powierzchni warstwy. Ciemny pasek występujący w określonej odległości od podłoża odpowiada obszarowi, w którym gradient zawartości fosforu jest maksymalny. Obszary te są silniej trawione i bardziej rozpraszają promienie świetlne. Jasny pasek, sąsiadujący z podłożem i ograniczony dwiema cienkimi liniami to warstwa homoepitaksjalna GaAs. Warstwa stałego składu  $x \approx 0,4$  jest widoczna w postaci jednolitego paska ograniczonego od góry linią odpowiadającą powierzchni warstwy, zaś od dołu linią graniczącą z obszarem przejściowym. Profile zawartości fosforu w badanych warstwach /rys. 3/, określone za pomocą mikroanalizatora rentgenowskiego, są zgodne z wynikami obserwacji mikroskopowych.

Zaobserwowano, że gęstość dyslokacji nachylonych jest zależna nie tylko od gradientu zawartości fosforu lecz również od koncentracji wprowadzonego telluru. Zależność tę wyjaśnia wyspowy mechanizm zarodkowania i wzrostu warstwy epitaksjalnej. Zgodnie z tym modelem [5] poszczególne płaszczyzny warstwy epitaksjalnej wznoszą się w sposób wyspowy a proces generacji dyslokacji niedopasowania jest procesem dynamicznym, tzn. w ustalonej chwili czasu zachodzi zarówno generacja dyslokacji niedopasowania jak również ich anihilacja. Wypadkowa gęstość dyslokacji niedopasowania powstających w określonej



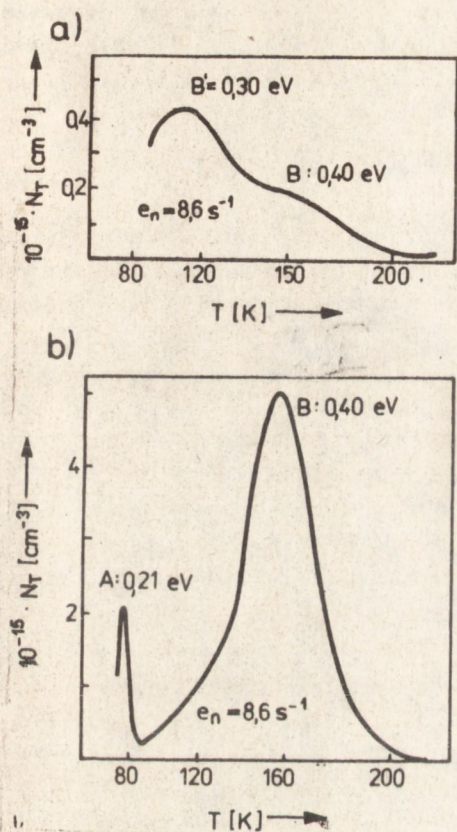
Rys. 3. Typowe rozkłady zawartości fosforu w warstwach  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$   
 a/ warstwa nr 1911B - maksymalny gradient zawartości fosforu  
 1,1% atom./ $\mu\text{m}$   
 b/ warstwa nr 1591B - maksymalny gradient zawartości fosforu  
 1,3% atom./ $\mu\text{m}$

płaszczyźnie warstwy jest zależna od stanu istniejących w niej naprężeń i od ilości oraz ruchliwości leżących na niej dyslokacji. Istniejące w poprzednich płaszczyznach dyslokacje nachylone mogą pochłonąć część energii niedopasowania i obniżyć gęstość nowo powstających dyslokacji niedopasowania. Prędkość dyslokacji, determinująca szybkość procesu anihilacji dyslokacji w poszczególnych wyspach, jest zależna od temperatury wzrostu i od koncentracji telluru. Istniejące dane liczbowe [6] pozwalają przypuszczać, że prędkość dyslokacji niedopasowania w temperaturze wzrostu około  $800^\circ\text{C}$  jest większa od  $10^{-5}$  cm/s i maleje ze wzrostem koncentracji telluru. Tak więc, wpływ koncentracji Te na gęstość dyslokacji nachylonych jest skutkiem wpływu tej domieszki na gęstość dyslokacji niedopasowania w obciążeniu przejściowym.

Na podstawie dotychczasowych badań [7] ustalono, że w domieszko- wanych Te warstwach epitaksjalnych  $\text{GaAs}_{0,6}\text{P}_{0,4}$  występują trzy rodzaje centrów defektowych: centra A, centra B', centra B, których energie aktywacji wynoszą odpowiednio  $E_A = 0,21 \pm 0,02$  eV,  $E_{B'} = 0,30 \pm 0,03$  eV,  $E_B = 0,40 \pm 0,02$  eV.

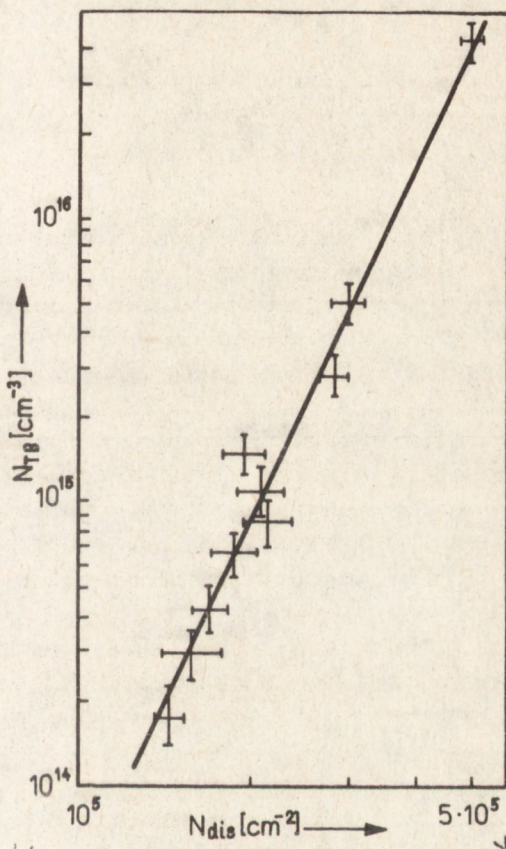
Centra A są prawdopodobnie związane z wakansami galowymi  $V_{\text{Ga}}$  [8]. Centra B' trudno jest na podstawie dotychczasowych danych literaturo- wych wiązać z określonymi defektami. Można jedynie przypuszczać, że mogą być one związane z defektami powstałymi wskutek przemieszczeń

atomów fosforu z pozycji węzłowych, gdyż centra o podobnej energii aktywacji były obserwowane w warstwach  $\text{GaAs}_{0,6}\text{P}_{0,4}$  po napromieniowaniu elektronami o wysokiej energii [9].



Rys. 4. Porównanie widm DLTS dla warstw o różnej gęstości dyslokacji

- a/ warstwa nr 1911B,  $N_{\text{dis}} = 1,45 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$   
 b/ warstwa nr 1591B,  $N_{\text{dis}} = 3 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$



Rys. 5. Zależność koncentracji centrów B / $E_c - 0,40 \text{ eV}$ / od gęstości dyslokacji

Głównym celem niniejszej pracy jest wykazanie korelacji pomiędzy gęstością dyslokacji nachylonych a koncentracją centrów B. Powiązanie centrów B z dyslokacjami było sugerowane przez Ferenczi'ego [10], który nie ustalił jednak charakteru istniejącej korelacji. Na rys. 4 przedstawiono widma DLTS zmierzone dla warstw o różnej gęstości

dyslokacji. Zmiany w strukturze defektowej badanych warstw pod wpływem przyrostu gęstości dyslokacji uwidoczniają się poprzez wzrost koncentracji centrów B.

Zależność koncentracji centrów B od gęstości dyslokacji jest przedstawiona na rys. 5. Linię ciągłą /rys. 5/ poprowadzono na podstawie analizy regresji liniowej przeprowadzonej metodą najmniejszych kwadratów. Empiryczną zależność koncentracji centrów B od gęstości dyslokacji można przedstawić w postaci:

$$N_{TB} [\text{cm}^{-3}] = 3,73 \cdot 10^{-8} \cdot N_{dis}^{4,22} [\text{cm}^{-2}] \quad /1/$$

Istotnym problemem jest rozstrzygnięcie, czy centra B są związane ze stanami dyslokacyjnymi istniejącymi w rdzeniu dyslokacji, czy raczej z defektami punktowymi skupionymi wokół dyslokacji lub wypełniającymi obszar pomiędzy dyslokacjami. Zgodnie z klasycznym modelem Shockley'a [11] gęstości dyslokacji rzędu  $10^5 \text{ cm}^{-2}$  odpowiada objętościowa gęstość stanów dyslokacyjnych mniejsza od  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$ , gdyż odległość pomiędzy rozerwanymi wiązaniami powinna być porównywalna ze stałą sieci. W naszym przypadku koncentracja centrów B jest o dwa rzędy wielkości za duża, aby ten warunek był spełniony. Tak więc, centra te nie mogą być związane wyłącznie z samymi dyslokacjami i można przyjąć, że stanowią je defekty punktowe w powstawaniu lub gromadzeniu się których dyslokacje odgrywają dominującą rolę.

Nieliniowy charakter zależności /1/ sugeruje, że koncentracja centrów B jest zależna od oddziaływania pomiędzy dyslokacjami. Oddziaływanie to może zachodzić za pośrednictwem pól naprężeń bądź pól elektrycznych istniejących wokół dyslokacji. Jeśli przyjmiemy, że średnia odległość pomiędzy dyslokacjami wynosi

$$\bar{x} \approx \frac{1}{\sqrt{N_{dis}}} \quad /2/$$

to równanie /1/ można przedstawić w postaci

$$N_{TB} = 3,73 \cdot 10^{-8} \frac{1}{\bar{x}_{dis}^{8,44}} \quad /3/$$

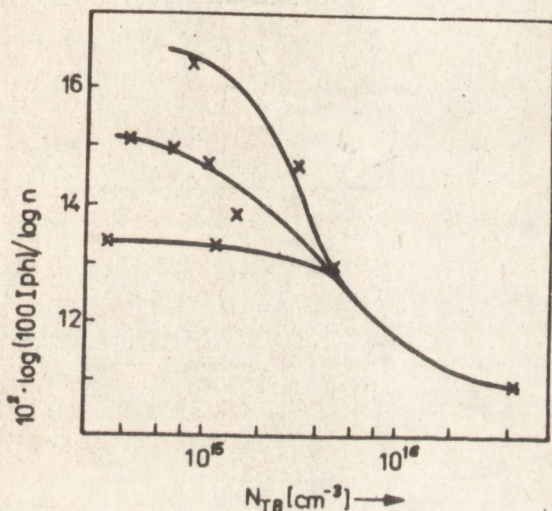
Duży wykładnik potęgi w mianowniku zależności /3/ sugeruje, że oddziaływanie pomiędzy dyslokacjami może być oddziaływaniem elektrycznym, analogicznym do oddziaływania dipola na dipol. Siłę takiego oddziaływania, zwaną siłą Van der Waalsa [12], możemy wyrazić równaniem

$$F \sim - \frac{6 \mu^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_s / 2} \cdot \frac{1}{\bar{x}_{dis}^7} \quad /4/$$



w którym  $\mu$  jest momentem dipolowym dyslokacji, zaś  $\xi_0$  i  $\xi_0$  odpowiednio przenikalnością dielektryczną próżni i półprzewodnika. Porównując równania /3/ i /4/ łatwo można zauważyć, że koncentracja centrów B jest proporcjonalna do dywergencji wektora siły Van der Waalsa.

Przedstawiony model ma charakter hipotetyczny i wymaga dalszej weryfikacji eksperymentalnej i pogłębienia teoretycznego. Niesymetryczne rozmieszczenie ładunków wokół rdzenia dyslokacji, niezbędne dla wystąpienia oddziaływania Van der Waalsa, jest jednak dość prawdopodobne [13]. Rozmieszczenie takie może być skutkiem działania naprężeń mechanicznych, przemieszczających naładowany rdzeń dyslokacji względem neutralizującego go ładunku przestrzennego.



Rys. 6. Zależność intensywności fotoluminescencji, znormalizowanej względem koncentracji elektronów, od koncentracji centrów B

Na rys. 6 przedstawiono zależność znormalizowanej, względem koncentracji elektronów, intensywności fotoluminescencji w temperaturze 300 K od koncentracji centrów B. Z otrzymanej zależności wynika, że wpływ koncentracji centrów B na intensywność emisji quasi-krawędziowej zależy również od zawartości innych centrów defektowych, które są bardziej efektywnymi centrami rekombinacji niepromienistej niż centra B. Im niższa jest koncentracja tych nieznanych centrów defektowych, tym mniejsza koncentracja centrów B wystarcza do pogorszenia własności luminescencyjnych materiału. W warstwach, w których koncentracja centrów B przekracza  $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , centra te są dominującymi centrami rekombinacji niepromienistej.

#### 4. PODSUMOWANIE

Przeprowadzono badania wpływu gęstości dyslokacji nachylonych, istniejących w domieszkowanych tellurem warstwach epitaksjalnych  $\text{GaAs}_{0,6}\text{P}_{0,4}$  na koncentrację centrów B, będących pułapkami elektronów i charakteryzujących się energią aktywacji 0,40 eV.

Gęstość dyslokacji w poszczególnych warstwach zmieniała się od  $1,45 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$  do  $5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$  i była zależna zarówno od maksymalnego gradientu zawartości fosforu jak i od koncentracji telluru w warstwie.

Stwierdzono istnienie korelacji pomiędzy gęstością dyslokacji i koncentracją centrów B. Ustalono, że koncentracja centrów B jest proporcjonalna do gęstości dyslokacji w czwartej potęgze. Przedstawiono model oddziaływania pomiędzy dyslokacjami wyjaśniający jakościowo otrzymaną zależność empiryczną. Oddziaływanie to może odgrywać dominującą rolę w powstawaniu lub gromadzeniu się defektów punktowych, z którymi są związane centra B.

Zaobserwowano, że centra B są dominującymi centrami rekombinacji niepromienistej, jeśli ich koncentracja jest większa od  $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ .

#### PODZIĘKOWANIA

Autorzy pragną podziękować pani mgr inż. Halinie Kozłowskiej za przeprowadzenie badań za pomocą mikroanalizatora rentgenowskiego oraz pani mgr inż. Monice Załęckiej za pomoc w przeprowadzeniu obserwacji mikroskopowych i wykonanie fotografii.

#### LITERATURA

1. Herzog A.H., Keune D.L., Craford M.G., J. Appl. Physics 43, 60, 1972.
2. Werkhoven C., van Opdorp C., Vink A.T., Inst. Phys. Conf. Series 33a, 317, 1977.
3. Lamperski J., Kamiński P., Materiały Elektroniczne 39, 7, 1982.
4. Matthews J.W., Mader S., Light T.B., J. Appl. Physics 41, 3880, 1970.
5. Abrahams M.S., Weisberg L.R., Buicchi C.J., Blanc J., J. Mat. Science 4, 223, 1969.
6. Choi S.K., Mihara M., J. Phys. Soc. Japan 32, 1154, 1972.
7. Kamiński P., Surma B., Strzelecka S., Materiały Elektroniczne 50, 2, 1985.
8. Lou J.C., Lin M.S., Wan C.P., J. J. Appl. Physics 22, L336, 1983.
9. Schade H., Neuse C.J., Herrick D., J. Appl. Physics 41, 3783, 1970.
10. Ferenczi G., Dozza L., Cryst. Res. and Technology 16, 203, 1981.
11. Metare H.F., Defect Electronics in Semiconductors, Wiley-Interscience, New York 1971.
12. Bolton W., Patterns in Physics, McGraw-Hill, London 1974.
13. Bullough R., Newman R., Rep. Progr. Physics 33, 101, 1970.

Artykuł publikowany jest także w języku angielskim, w materiałach sympozjum: "Identification of defects in semiconductors" - 7th International Summer School Defects in Crystals. Instytut Fizyki PAN, Szczyrk, 1985.05.23.