

INSTYTUT
TECHNOLOGII
MATERIAŁÓW
ELEKTRONICZNYCH

PRACE ITME

**BADANIE AKTYWNOŚCI ELEKTRYCZNEJ
DEFEKTÓW STRUKTURALNYCH
W MONOKRYSTAŁACH
PÓŁPRZEWODNIKOWYCH**

1986

Zeszyt 19

<http://rcin.org.pl>

**INSTYTUT TECHNOLOGII
MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH**

**Marta PAWŁOWSKA
Andrzej BUKOWSKI
Andrzej HRUBAN
Stanisława STRZELECKA**

**BADANIE AKTYWNOŚCI ELEKTRYCZNEJ
DEFEKTÓW STRUKTURALNYCH
W MONOKRYSZTAŁACH
PÓŁPRZEWODNIKOWYCH**

Redaktor naczelny **PRAC ITME**: dr inż. **MIECZYSLAW FRĄCKI**
Redaktor działowy zeszytu: dr inż. **ANDRZEJ BUKOWSKI**
Sekretarz redakcji: dr inż. **ŁUKASZ KACZYŃSKI**

Adres redakcji:

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

PL ISSN 0209-0066

Marta PAWŁOWSKA, Andrzej BUKOWSKI, Andrzej HRUBAN, Stanisława STRZELECKA - "Badanie aktywności elektrycznej defektów strukturalnych w monokryształach półprzewodnikowych"

W pracy omówiono metody badań jednorodności i doskonałości struktury monokryształów półprzewodnikowych przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego wykorzystując obrazy prądu indukowanego wiązką elektronów /EBIC/ oraz integralne obrazy katodoluminescencji. Przedstawiono wyniki badań metodą EBIC monokryształów Si domieszko- wanych poprzez transmutację neutronową oraz integralne obrazy katodo- luminescencji dla monokryształów podłożowych GaAs, GaP i warstw epi- taksjalnych $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x/\text{GaAs}$ / $x=0,4$ /, GaP/GaP.

Marta PAWŁOWSKA, Andrzej BUKOWSKI, Andrzej HRUBAN, Stanisława STRZELECKA - "Investigation of the electrical activity of structural defects in semiconductors monocrystals"

The methods of semiconductor homogeneity and structural perfec- tion investigation by means of electron scanning microscope - Electron Beam Induced Current /EBIC/ images and integral cathodo- luminescence images, have been described. The EBIC images for Si crystals doped by neutron transmutation and the integral cathodoluminescence images for GaAs, GaP substrate crystals and $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x/\text{GaAs}$ / $x=0,4$ /, GaP/GaP epitaxial layers have been presented.

Марта ПАВЛОВСКА, Андрей БУКОВСКИ, Андрей ХРУБАН, Станислава СТШЕЛЕЦКА - "Исследование электрической активности структурных дефектов в моно- кристаллах полупроводников"

В работе описаны методы исследований однородности и структурного совершенства полупроводниковых монокристаллов с помощью растрового электронного микроскопа - изображений тока индуцированного электронным пучком и интегральных изображений катодолуминесценции. Представлены изображения тона индуцированного электронным пучком для монокристаллов Si легированных посредством нейтронной трансмутации и интегральные изображения катодолуминесценции для подложек из GaAs, GaP и эпитак- сальных слоёв $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x/\text{GaAs}$ / $x=0,4$ /, GaP/GaP.

Istnieje wiele metod ujawniania i określania charakterystycznych cech defektów strukturalnych w monokryształach: obserwacje mikroskopowe po selektywnym trawieniu chemicznym, rentgenowska topografia dyfrakcyjna, transmisyjna mikroskopia elektronowa. Metody te, różniące się zdolnością rozdzielczą, pozwalają na uzyskiwanie informacji o rozkładzie defektów strukturalnych i ich parametrach krystalograficznych.

W monokryształach półprzewodnikowych zaburzenia doskonałości strukturalnej mogą zmieniać własności fizyczne tych monokryształów poprzez wpływ na rozpraszanie i rekombinację nośników prądu. W literaturze wielu autorów używa określenia, że defekty strukturalne są aktywne elektrycznie lub aktywne do rekombinacji nośników prądu. Uśredniony wpływ defektów strukturalnych na własności fizyczne materiałów półprzewodnikowych, obserwowany z objętości kilku mm^3 , znany był z wyników badań metodami fotoelektrycznymi plastycznie deformowanych monokryształów Ge [1]. Obecnie, z punktu widzenia wykorzystania monokryształów półprzewodnikowych do wytwarzania różnego rodzaju przyrządów dyskretnych i układów scalonych, duże znaczenie ma uzyskiwanie informacji o rekombinacyjnej aktywności w mikroobszarach, a nawet o pojedynczych defektach strukturalnych. Możliwość taka zaistniała wraz z rozwojem mikroskopii elektronowej z omiatającą wiązką elektronów, tzw. skaningowych mikroskopów elektronowych. W mikroskopach tych istnieje możliwość wykorzystania efektów oddziaływania zogniskowanej wiązki elektronów z badanym monokryształem półprzewodnikowym i rejestracji tych efektów w postaci modulacji jasności na lampie obrazowej mikroskopu. Dla monokryształów półprzewodnikowych najważniejszą informację wnoszą wyniki oddziaływania w postaci zbierania przy barierach potencjalnych /złącza p-n, bariery "metal-półprzewodnik"/ nośników prądu generowanych wiązką elektronową. W literaturze metoda ta częściej nosi nazwę mikroskopowych obrazów zbieranego ładunku /SEM-CCM-Scanning Electron Microscopy-Charge Collection Microscopy/ lub obrazów prądu indukowanego wiązką elektronów /EBIC - Electron Beam Induced Current/ [2,3]. Zakłócenia w jednorodności analizowanego obszaru monokryształu półprzewodnikowego w postaci defektów strukturalnych lub niejednorodnego rozkładu domieszki powodują różną wydajność zbierania przy barierze potencjalnej nośników prądu generowanych wiązką elektronową, z powodu zróżnicowanej szybkości ich rekombinacji. W monokryształach półprzewodnikowych o własnościach luminescencyjnych, oprócz metody obrazów prądu indukowanego wiązką elektronową /obrazów EBIC/, jest możliwe odwzorowanie rozkładu niejednorodności i defektów strukturalnych przy wykorzystaniu procesu katodoluminescencji. W monokryształach tych procesy rekombinacyjne po naświetleniu wiązką elektronów powodują emisję promieniowania widzialnego lub podczerwonego. Rejestracja tego promieniowania umożliwia również uzyskanie obrazu jednorodności własności fizycznych

i zaburzeń doskonałości strukturalnej, ponieważ prowadzą one do zmian wydajności procesów rekombinacji promienistej. W ciągu ostatnich 10 lat opublikowano wiele prac omawiających istotę zjawisk fizycznych powodujących powstawanie obrazów defektów strukturalnych i ich interpretację [3], omawiających analizę kontrastu uzyskiwanych obrazów [4-7], wykorzystanie ich do badania jednorodności monokryształów półprzewodnikowych [8, 21], a także informujących o aktywności elektrycznej różnego rodzaju pojedynczych defektów strukturalnych [9-13]. Podobnie w szerokim zakresie była wykorzystywana metoda katodoluminescencyjnego odwzorowania defektów strukturalnych i niejednorodności do badania związków półprzewodnikowych i ich roztworów stałych [14-17].

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań jednorodności i doskonałości strukturalnej bezdyslokacyjnych monokryształów Si domieszkowanych metodą transmutacji neutronowej, uzyskane dzięki wykorzystaniu metody obserwacji obrazów prądu indukowanego wiązką elektronów /metody EBIC/ oraz wyniki badań rozkładu defektów strukturalnych w monokryształach podłożowych GaAs, GaP, a także w warstwach epitaksjalnych $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x/\text{GaAs}$ ($x=0,4$) i GaP/GaP, uzyskane przy wykorzystaniu metody katodoluminescencji.

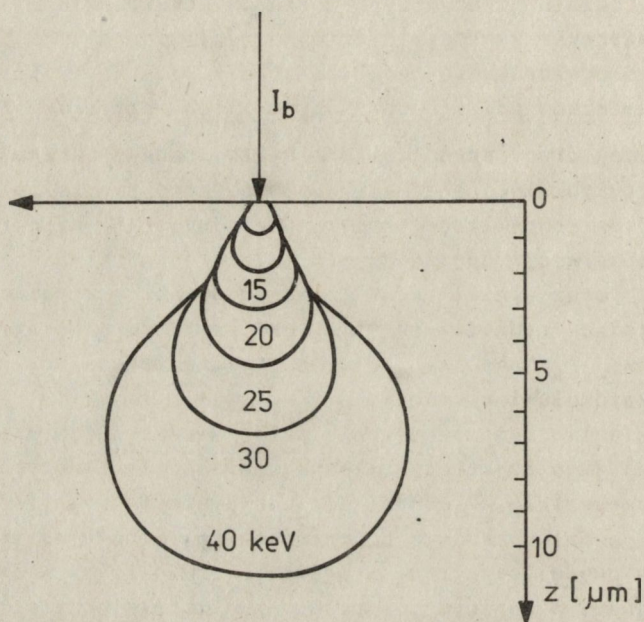
Przy naświetlaniu monokryształu półprzewodnikowego wiązką elektronów, w pewnej jego objętości zależnej od energii elektronów i gęstości tego monokryształu, zachodzi jonizacja sieci kryształu. Rozpatrując proces w modelu pasmowym półprzewodnika, odpowiada to wytworzeniu par nośników prądu: elektronu w paśmie przewodnictwa i dziury w paśmie walencyjnym. W realnym półprzewodniku istnieją defekty strukturalne i zanieczyszczenia dające w przerwie energetycznej dodatkowe poziomy. Wytworzone wiązką elektronową nośniki prądu dyfundują, mogą być pułapkowane i zanikają w wyniku rekombinacji. W obszarach zaburzeń w jednorodności i doskonałości strukturalnej monokryształu proces rekombinacji generowanych nośników prądu jest przyspieszony. Kiedy w badanym półprzewodniku istnieją bariery potencjalne, np. złącza p-n lub bariery "metal-półprzewodnik", generowane nośniki prądu są zbierane przez pole elektryczne barier; w obwodzie elektrycznym zawierającym barierę potencjalną uzyskuje się prąd. Podłączenie tego prądu do obwodu modulacji jasności obrazu w skaningowym mikroskopie elektronowym pozwala na uzyskanie obrazów, które ujawniają niejednorodności w rekombinacyjnych właściwościach dzięki zróżnicowanej szybkości rekombinacji generowanych nośników prądu.

Analizę obszaru generacji par nośników prądu zajmowali się Everhart i Hoff [18]. Doświadczalnie ustalili, że zasięg obszaru generacji R_e zależy od energii wiązki elektronów E_0 oraz od gęstości materiału ρ zgodnie z zależnością:

$$R_e = 4,28 \times 10^{-6} \rho^{-1} E_0^{1,75} \quad /1/$$

gdzie: R_e - [μm]
 ρ - [g/cm^3]
 E - [keV]

Według tej zależności dla monokryształu Si zmiana zasięgu sfery generacji w funkcji energii wiązki elektronów ma przebieg przedstawiony schematycznie na rysunku 1.



Rys. 1. Zmiana zasięgu sfery generacji par nośników prądu w monokryształe Si w funkcji energii padającej wiązki elektronów

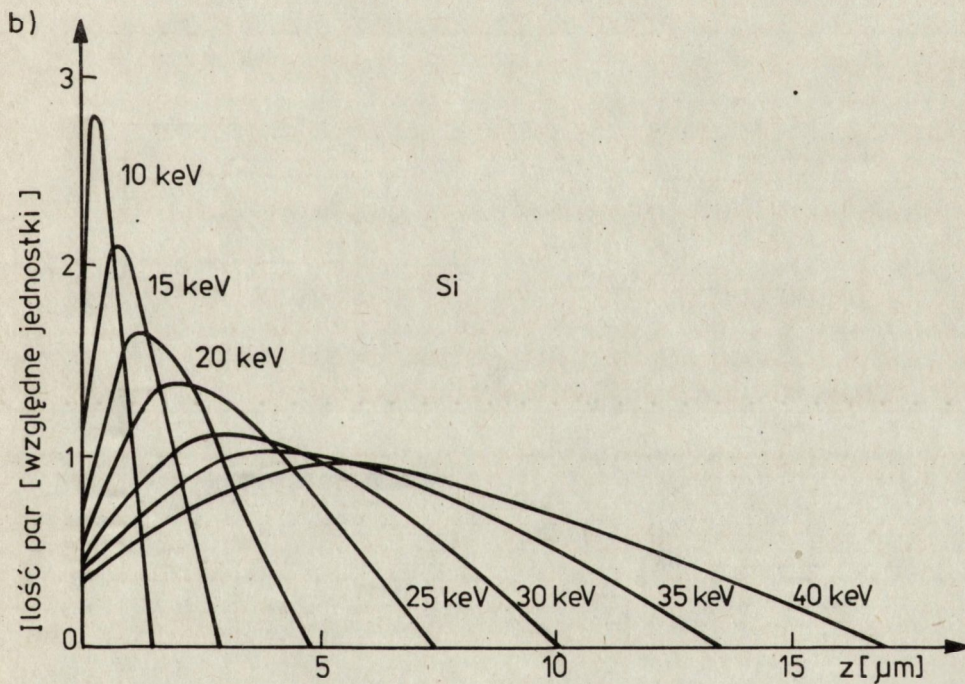
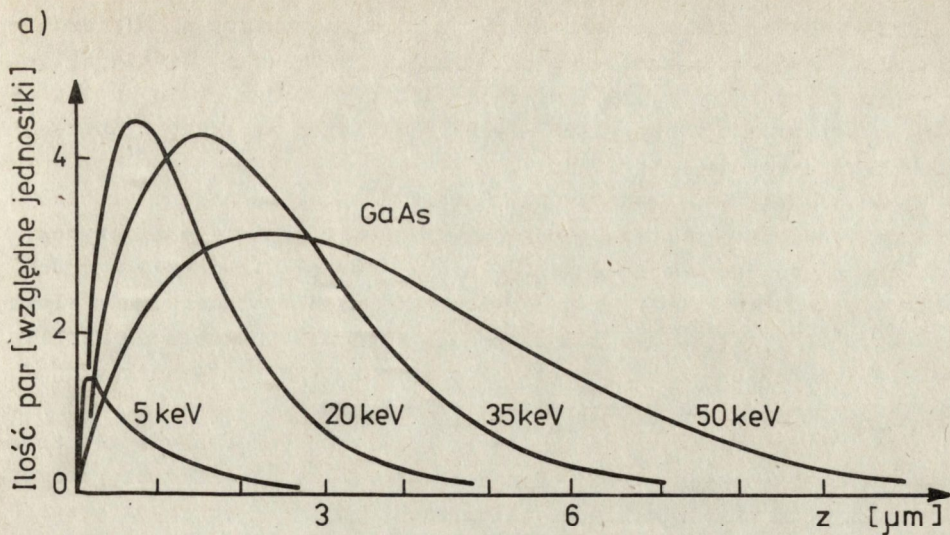
Pierwotne elektrony o energii E_0 wytwarzają pewną liczbę par nośników prądu. Wynosi ona:

$$N = \frac{E_0 - E_{\text{odb}}}{E_{\text{e-d}}} \approx \frac{0,9E_0}{E_{\text{e-d}}} \quad /2/$$

gdzie: E_{odb} - energia utracona na elektrony odbite; stanowi dla monokryształów Si ok. $0,1E_0$,

$E_{\text{e-d}}$ - energia potrzebna do wytworzenia jednej pary nośników prądu "elektron-dziura".

Energia potrzebna do wytworzenia jednej pary nośników prądu jest różna dla różnych materiałów półprzewodnikowych i zależy od szerokości przerwy energetycznej. Wartości energii dla kilku monokryształów półprzewodnikowych wynoszą [19]: InSb-0,42 eV, Si-3,6 eV, GaAs-4,6 eV, GaP-7,8 eV.

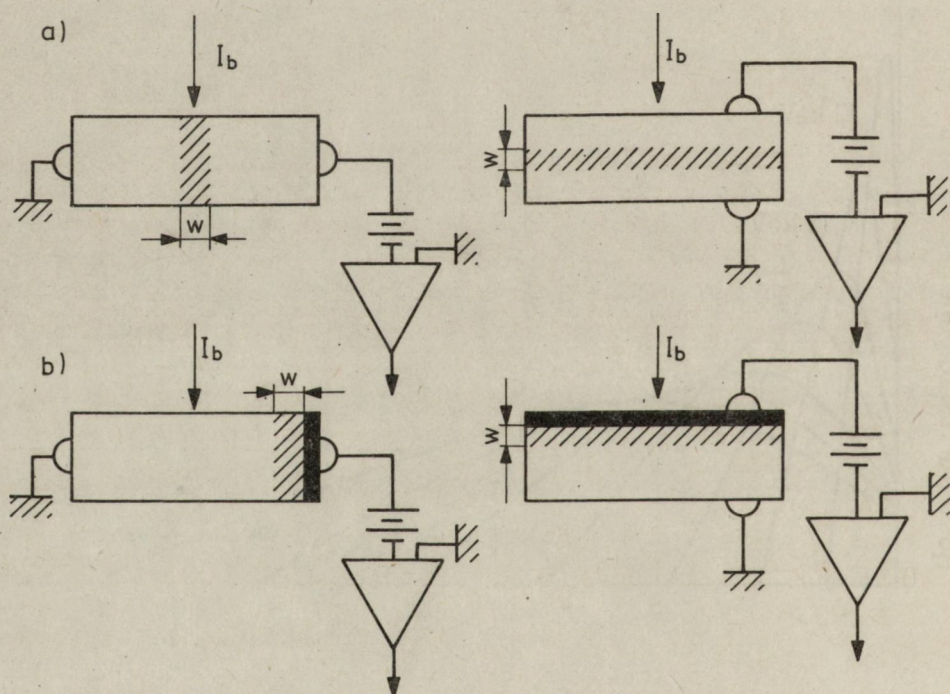


Rys. 2. Wykresy zależności generowanych par nośników prądu w funkcji głębokości przy różnych wartościach energii wiązki elektronów a/ dla monokryształu Si, b/ dla monokryształu GaAs

Liczba par nośników generowanych na $1 \mu\text{m}$ głębokości w objętości sfery generacji przy danej energii nie jest jednakowa. Według obliczeń Everharta i Hoffa [18] zależność liczby par n/z w funkcji głębokości przy różnych energiach wiązki elektronów ma przebieg przedstawiony schematycznie na rysunku 2.

Maksymalna ilość generowanych par istnieje na głębokości około $1/3$ maksymalnego zasięgu sfery generacji R_g . Praktycznie sygnał prądowy modulujący jasność obrazu uzyskuje się za pomocą układów, w których zbieranie ładunku elektrycznego odbywa się w polu elektrycznym zlokalizowanym przy złączu p-n lub za pomocą równoważnych układów z polem utworzonym przy barierze "metal-półprzewodnik" /diody Schottky'ego/. Schematy tych układów przedstawiono na rysunku 3.

Jeżeli przedmiotem badań nie są materiały z wytworzonymi złączami p-n, to korzystniejszymi do badań defektów i ich właściwości rekombinacyjnych w monokryształach wyjściowych lub w interesujących etapach



Rys. 3. Schematy układów elektrycznych służących do otrzymywania obrazów prądów indukowanych wiązką elektronów - obrazów EBIC
 a/ układy z równoległym i prostopadłym położeniem złącza p-n w stosunku do wiązki elektronów,
 b/ układy z równoległym i prostopadłym położeniem bariery "metal-półprzewodnik" w stosunku do wiązki elektronów
 /"w" - obszar warstwy zubożonej ładunku przestrzennego/

po procesach technologicznych są próbki z barierami "metal-półprzewodnik", tzw. diody Schottky'ego. Dzięki temu można uniknąć wysokotemperaturowej operacji dyfuzji związanej z wytworzeniem złącza p-n, która sama może wprowadzić do monokryształu zaburzenie doskonałości strukturalnej.

Przy złączu p-n oraz przy barierze potencjalnej "metal-półprzewodnik" powstaje obszar ładunku przestrzennego o szerokości "w", zubożony w swobodne nośniki prądu, tzw. warstwa zubożona. W pewnym przybliżeniu szerokość warstwy zubożonej jest określana zależnością:

$$w = 0,5[\rho \sqrt{N_d + V_a}]^{1/2} \quad /3/$$

gdzie:

ρ - oporność właściwa,

V_d - potencjał dyfuzyjny złącza p-n lub wysokość bariery potencjalnej "metal-półprzewodnik",

V_a - polaryzacja zewnętrzna.

Z wytworzoną warstwę ładunku przestrzennego jest związane pole elektryczne \mathcal{E} o wartości:

$$\mathcal{E} = \frac{2\sqrt{N_d + V_a}}{w} \quad /4/$$

Makeymalna wartość pola istnieje przy barierze potencjalnej "metal-półprzewodnik" lub przy złączu i obniża się liniowo do zera przy granicy warstwy zubożonej z resztą materiału.

Kiedy obszar generacji par "elektron-dziura" znajduje się w obszarze próbki z barierą potencjalną, pary generowane w obszarze warstwy zubożonej podlegają dryftowi w polu bariery, a generowane na zewnątrz warstwy zubożonej dyfundują do granicy z tą warstwą i dopiero są przyspieszane polem istniejącym w warstwie zubożonej. Wytworzony w zwartym obwodzie, zawierającym próbkę z barierą potencjalną, prąd I_{EBIC} jest sumą prądu wytworzonego przez nośniki dryfujące w warstwie zubożonej - I_w i prądu związanego z częścią nośników podlegających prawom dyfuzji I_{dyf} .

$$I_{EBIC} = I_w + I_{dyf} \quad /5/$$

Składowa prądu związana z obszarem warstwy zubożonej jest określana przybliżoną zależnością:

$$I_w \approx N I_b \eta = \frac{0,9E_0}{Ee-d} I_b \eta \quad /6/$$

gdzie:

I_b - prąd wiązki elektronów,

η - wydajność zbierania ładunku przy barierze, czynnik uwzględniający procesy rekombinacji generowanych nośników prądu.

W pozostałym obszarze sfery generacji na wydajność zbierania ładunku mają wpływ procesy dyfuzyjne. W związku z tym wg Kittlera [2], składowa prądu związana z obszarem sfery generacji poza obszarem warstwy zubożonej ma przybliżoną postać:

$$I_{dyf} \sim \int_w^{Re} N(z) e^{-z/L} dz \quad /7/$$

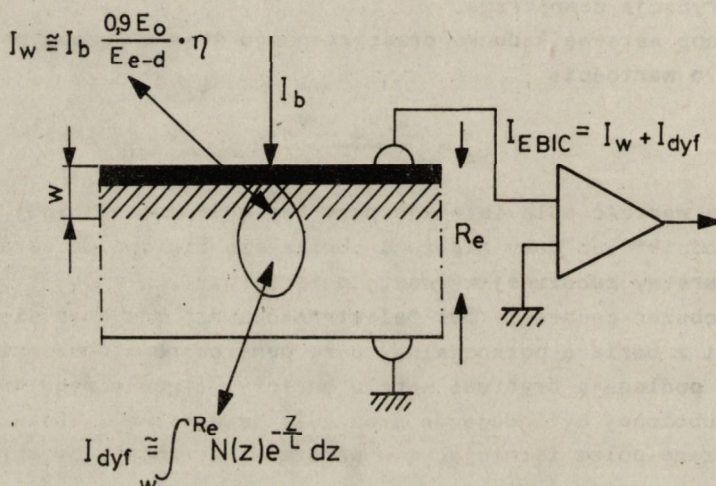
gdzie:

$N(z)$ - funkcja rozkładu generowanych nośników prądu,

L - długość drogi dyfuzji nośników mniejszościowych,

$L = D\tau^{1/2}$, D - stała dyfuzji, τ - czas życia nośników mniejszościowych.

Powyższe rozważania ilustruje schematycznie rysunek 4.



Rys. 4. Schematyczna ilustracja udziału w prądzie I_{EBIC} poszczególnych obszarów sfery generacji nadmiarowych par nośników prądu

Dla monokryształów o dużej wartości oporności właściwej, czyli o szerokiej warstwie zubożonej, $w \approx R_e$

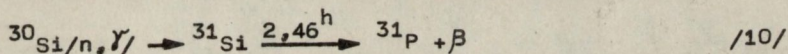
$$I_{EBIC} \approx I_w \approx \frac{0,9 E_o}{E_{e-d}} I_b \eta \quad /8/$$

Wydajność zbierania ładunku przez barierę potencjalną odzwierciedlająca procesy rekombinacji nośników prądu, jest funkcją zarówno własności materiału, jak i kontrolowanych parametrów warunków badań.

$$\eta = \eta / \rho, L, D, S, E_{e-d}, \dots; E_o, I_b, V_a \quad /9/$$

Przy ustalonych parametrach warunków badań, tylko lokalne zmiany własności materiału prowadzą do zmian η , co daje swój wyraz w zmianach wartości prądu modulującego jasność obrazu w lampie oscylograficznej mikroskopu skaningowego. Wykorzystano tę możliwość do badania wielu parametrów materiałów półprzewodnikowych. Wiele prac poświęcono pomiarom długości drogi dyfuzji mniejszościowych nośników prądu [np. 20, 21], jednorodności rozkładu domieszki [8], szybkości powierzchniowej rekombinacji [22].

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki uzyskane przy zastosowaniu metody rejestracji obrazów prądu indukowanego wiązką elektronów /metody EBIC/ do badania jednego z gatunków bezdyslokacyjnych monokryształów Si otrzymywanych metodą beztyglową, o oporności właściwej $\rho \approx 50 \Omega \text{ cm}$, domieszkowanego metodą transmutacji neutronowej /NDT - Neutron Transmutation Doping/. Metoda NDT pozwala na otrzymywanie monokryształów Si o bardziej jednorodnym rozkładzie parametrów fizycznych w porównaniu z monokryształami Si otrzymywanymi metodą domieszkowania do roztworu, ponieważ domieszka nie bierze udziału w procesie monokryształizacji. Jest ona wytworzona po procesie monokryształizacji przez naswietlanie odpowiednią dozą neutronów prętów monokryształicznego Si, w którym następuje przemiana jednego z izotopów ^{30}Si w trwały izotop ^{31}P - zgodnie z reakcją:



Badanie w skaningowym mikroskopie elektronowym /typ JSM-2 firmy JEOL/ wykonywano na diodach Schottky'ego uzyskiwanych przez naparowywanie warstw Au przez maski o otworach $\phi = 1,5 \text{ mm}$ lub przez maski o prostokątnym okienku o wymiarach $2 \times 3 \times 5 \times 10 \text{ mm}$ w zależności od wymiarów badanych płytek. Płytki do badań wycinano równolegle oraz prostopadle do osi monokryształów wzrastających w kierunku [111]. Powierzchnie badanych płytek były więc odpowiednio równoległe do płaszczyzn krystalograficznych (110) oraz (111). Płytki były jednostronnie polerowane metodą mechaniczno-chemiczną. Próbkę trawiono w roztworze polerującym po to by usunąć ewentualne pozostałości warstwy uszkodzonej, następnie naparowywano warstwę Au. Kontakty omowe uzyskiwano przez naparowywanie Au:Sb i przyklejenie pasty srebrnej do stolika w mikroskopie skaningowym. Kontakt do warstwy Au otrzymywano przed docisk sondą z węgla wolframu. Tak przygotowane diody Schottky'ego bez stosowania polaryzacji zewnętrznej umieszczano w mikroskopie skaningowym, a uzyskiwany prąd I_{EBIC} włączano do układu modulacji jasności na ekranie lampy oscylograficznej. Jako pomocniczą wykorzystywano metodę obserwacji mikroskopowych po selektywnym trawieniu chemicznym. Stosowano selektywny roztwór według M. Wright Jenkins [23]. Metoda ta jest powszechnie stosowana do kontrolowania doskonałości strukturalnej monokryształów półprzewodnikowych.

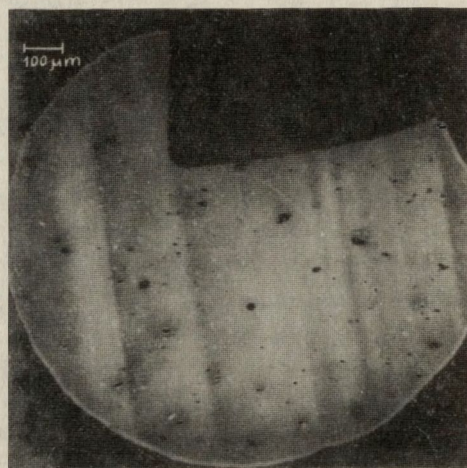
Głównym przedmiotem badań były monokryształy Si o oporności $\rho \sim 50 \Omega \text{cm}$ domieszkowane metodą NTD. Oprócz nich badano również tzw. monokryształy wyjściowe przed procesem domieszkowania neutronowego o oporności właściwej $\rho \sim 1000 \Omega \text{cm}$ oraz monokryształy domieszkowane metodą tradycyjną /tj. wprowadzając domieszkę do roztworu w procesie monokryształizacji/ o oporności właściwej $\rho \sim 50 \Omega \text{cm}$, odpowiadające oporności monokryształów domieszkowanych metodą NTD.

Na rysunku 5 przedstawiono przykład uzyskiwanych obrazów EBIC na płytkach wycinanych równoległe do kierunku wzrostu monokryształu, płaszczyzna (110), z monokryształu domieszkowanego metodą NTD.



15 keV

a



12 keV

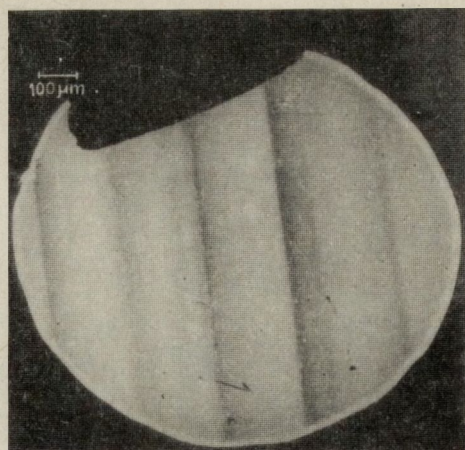
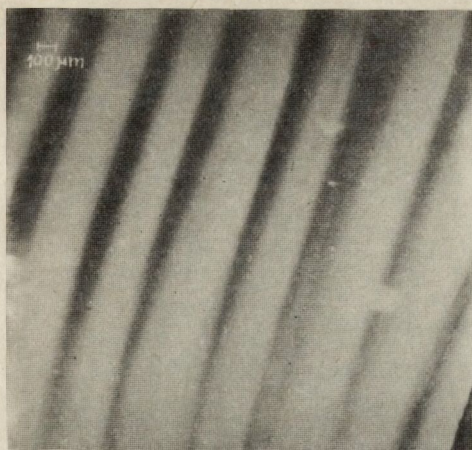
b

Rys. 5. Przykłady obrazów EBIC na płytce o płaszczyźnie (110) równoległej do kierunku wzrostu monokryształu Si domieszkowanego metodą NTD

Na obrazach EBIC obserwuje się ciemne pasma, a więc pasma o zmniejszonej wydajności zbierania nośników prądu przy barierze "metal-półprzewodnik" w diodzie Schottky'ego. Pasma powtarzają się w odległościach około $250 \mu\text{m}$. Elektryczny pomiar jednorodności oporności metodą rozplywu oporności w granicach czułości metody /5%/ nie wykazał wahań wartości oporności.

Podobny wynik badań uzyskano przy badaniach monokryształów o oporności właściwej $\rho \sim 1000 \Omega \text{cm}$, tzw. wyjściowych do procesu domieszkowania neutronowego. Przykłady obserwowanych obrazów EBIC pokazano na rysunku 6.

Obserwuje się podobny charakter rozkładu pasm o różnej wydajności zbierania nośników prądu, większa jest jednak różnica kontrastu tych pasm; różnica w kontraście jest związana z większą czułością metody dla materiału o mniejszej koncentracji domieszki [8].



9 keV

a

12 keV

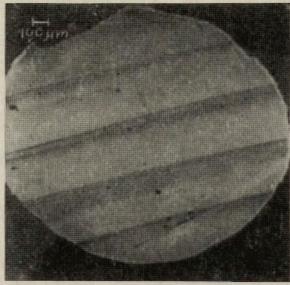
b

Rys. 6. Przykłady obrazów EBIC na płytce o płaszczyźnie (110) równoległej do kierunku wzrostu monokryształu wyjściowego przed domieszkowaniem metodą NTD

Na płytkach wycinanych prostopadle do kierunku wzrostu monokryształu, płaszczyzna (111), obserwowano podobny efekt, lecz pasma o różnej wydajności zbierania nośników prądu występowały w różniących się znacznie odległościach, zależnie od położenia badanej diody Schottky'ego na płytce.

Analogiczne obserwacje wykonywano na płytkach wycinanych z monokryształu domieszkowanego metodą tradycyjną. Na rysunku 7 podano przykłady obserwowanych obrazów EBIC na płytce o płaszczyźnie (110), równoległej do osi wzrostu monokryształu.

Na rysunku 7 przedstawiono obrazy EBIC uzyskane przy różnych wartościach energii wiązki elektronów. Ciemne pasma o mniejszej wydajności zbierania nośników prądu miały swoją subtelną strukturę ujawnianą przy mniejszych wartościach energii wiązki elektronów. Przy większych wartościach energii, kiedy sygnał pochodził z większej objętości, obraz subtelną strukturę zanikał. W tym monokryształe po selektywnym trawieniu chemicznym obserwowano figury trawienia zgrupowane w charakterystyczne pasma odpowiadające mikrodefektom struktury typu niedyslokacyjnego /rysunek 7e/. Mikrodefekty te występowały w obszarach o większej wydajności zbierania nośników prądu w bezpośrednim sąsiedztwie z obszarami o mniejszej wydajności /rysunek 7f/ i nie zaobserwowano ich elektrycznej aktywności. W przypadku tego monokryształu pomiary metodą rozplwywu oporności ujawniały charakterystyczne dla metody beztyglowej wahanie oporności, tj. ok. 15-20%.



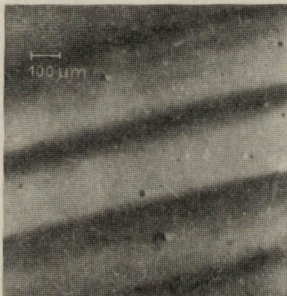
10 keV

a



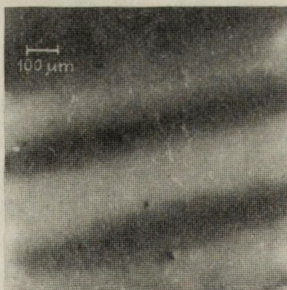
10 keV

b



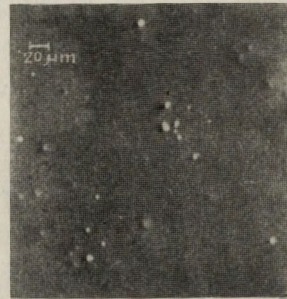
25 keV

c



35 keV

d



30 keV

e



30 keV

f

Rys. 7. Przykłady obrazów EBIC na płytce o płaszczyźnie (110) równoległej do kierunku wzrostu monokryształu domieszkowanego metodą tradycyjną

a, b, c, d/ obrazy EBIC przy różnych energiach wiązki elektronów;
e/ obraz elektronów wtórnych ujawniających istnienie pasmowych zgrupowań mikrodefektów,
f/ obraz EBIC z obszaru przedstawionego na rysunku 7e

<http://rcin.org.pl>

Rozważania na temat przyczyn występowania obserwowanych różnic wydajności zbierania nośników prądu w monokryształach wyjściowych i domieszkowanych metodą NTD prowadzą do wniosku, że mogą one być związane z niejednorodnym rozkładem oporności, pomimo że pomiary metodą rozplywu oporności tego nie ujawniały. Powracając do zależności wielkości prądu I_{EBIC} modulującego jasność obrazu zgodnie z /5/, /6/, /7/ mamy:

$$I_{EBIC} \sim \frac{0,9E_0}{E_{e-d}} I_b \eta + \int_w^{Re} n/z/ e^{-z/L} dz \quad /11/$$

Przy stałych wartościach energii E_0 i prądu wiązki elektronów I_b różnice wartości prądu I_{EBIC} może powodować różna wydajność zbierania nośników prądu η . Analizując sam proces monokryształizacji z uwzględnieniem efektu segregacji obcych atomów przy froncie krystalizacji wiadomo, że w monokryształach mogą istnieć pasma o większej i mniejszej koncentracji domieszki i zanieczyszczeń, a więc o różnej wartości oporności. W stosowanym eksperymentalnym układzie obserwacji obrazów EBIC, przy wykorzystaniu diod Schottky'ego, prowadzi to do fluktuacji szerokości warstwy zubożonej, ponieważ zgodnie z /3/:

$$w = 1/2 [\rho /V_d + v_a/]^{1/2} \quad /12/$$

Zmiany szerokości warstwy zubożonej powodują zmiany wartości natężenia pola elektrycznego przy barierze, ponieważ zgodnie z /4/:

$$\xi = \frac{2/V_d + v_a/}{w} \quad /13/$$

Szerokość obszarów warstwy zubożonej dla badanych materiałów wynosiła: w $\rho \sim 50 \Omega \text{cm} \approx 2,5 \mu\text{m}$, w $\rho \sim 1000 \Omega \text{cm} \approx 15 \mu\text{m}$. Korzystne obrazy otrzymywano przy stosowaniu wiązki elektronów o energii $E_0 = 8 \div 15 \text{keV}$. Odpowiada to w Si zasięgowi $R_e \approx 0,8 \div 3 \mu\text{m}$. Powstała więc sytuacja, w której szerokość warstwy zubożonej była większa lub zbliżona do zasięgu sfery generacji par nośników prądu. Dominującym więc mechanizmem dla zbieranych przez diodę nośników prądu był mechanizm dryftu. W obszarach większego natężenia pola ξ , nośniki były zbierane bardziej efektywnie - jasne obszary. Ponieważ natężenie pola ξ jest odwrotnie proporcjonalne do oporności, jasnym obszarom odpowiadają obszary o niższej oporności - większej koncentracji domieszki oraz zanieczyszczeń. Odległości pasm niejednorodnego zbierania nośników prądu nie odpowiadały prążkom segregacji domieszki związanym z ruchem obrotowym kryształu podczas jego wzrostu. Odległości prążków segregacji domieszki na płaszczyźnie (110) równoległej do kierunku wzrostu monokryształu, związane z ruchem obrotowym, powinny wynosić:

$$\frac{V}{V_{\text{obr}}} = \frac{4 \text{ mm/min}}{5,5 \text{ mm/min}} \sim 720 \mu\text{m} \quad /14/$$

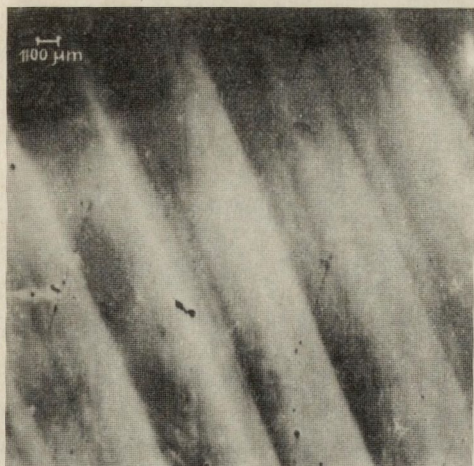
ponieważ takie były parametry beztyglowego procesu monokrysztalizacji. Odległości pomiędzy obserwowanymi pasmami wynosiły $\sim 250 \mu\text{m}$, nie są więc one związane wyłącznie z obrotem kryształu, lecz również z ruchem konwekcyjnym cieczy. Przy małych szybkościach obrotu i wzroście /a takie występowały w warunkach monokrysztalizacji/ amplituda prążków konwekcji i obrotów może być porównywalna. W wyniku otrzymujemy bardziej złożony obraz niejednorodnego rozkładu domieszki i zanieczyszczeń. W badanych monokryształach otrzymywany obraz niejednorodności oporności jest związany prawdopodobnie z zanieczyszczeniami istniejącymi w polikryształe poddawanym monokrysztalizacji w celu uzyskania monokryształu wyjściowego do transmutacji neutronowej. W przypadku domieszkowania tradycyjnego obrazu niejednorodności jest bardziej kontrastowy i bardziej złożony, ponieważ w procesie uprzywilejowanego rozkładu przy froncie krystalizacji podczas monokrysztalizacji miały swój udział nie tylko atomy zanieczyszczeń, lecz również atomy celowo wprowadzonej domieszki. Pasmowe zgrupowania mikrodefektów w stosowanym w ITME układzie rejestracji obrazów nie wykazywały aktywności rekombinacyjnej nie powodując zmian w obrazach prądu indukowanego wiązką elektronów.

Omawiane monokryształy poddano również wybranej wysokotemperaturowej obróbce termicznej. Wybrano 4 godzinny proces utleniania w temperaturze 1100°C . Jest to obróbka stosowana przez niektóre firmy w celu kontrolowania doskonałości strukturalnej bezdyslokacyjnych monokryształów Si [24]. Po zdjęciu tlenków obserwowano pod mikroskopem obrazy po selektywnym trawieniu chemicznym oraz obserwowano obrazy EBIC na wykonanych diodach Schottky'ego. Na rysunku 8 pokazano przykłady obserwowanych obrazów EBIC oraz obrazy elektronów wtórnych po selektywnym trawieniu chemicznym monokryształu wyjściowego.

Podobnie jak w płytkach przed obróbką termiczną, obserwowano pasma o obniżonej wydajności zbierania nośników prądu. Po selektywnym trawieniu chemicznym obserwowano na całej powierzchni płytki figury trawienia odpowiadające defektom strukturalnym o wyglądzie podobnym do błędów ułożenia.

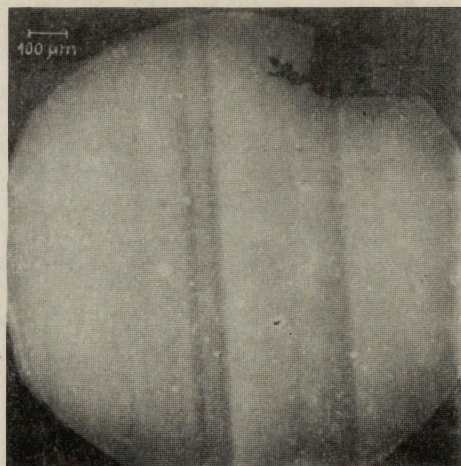
Na rysunku 9 przedstawiono przykłady obserwowanych obrazów po utleniającej obróbce termicznej z monokryształu domieszkowanego metodą NTD.

Na obrazach EBIC nie obserwowano już pasm o obniżonej wydajności zbierania nośników prądu, lecz gęstą sieć obszarów o zwiększonej aktywności rekombinacji, o wyglądzie pojedynczych lub oddziałujących ze sobą błędów ułożenia. Obrazy mikrodefektów ujawnionych selektywnym trawieniem chemicznym odpowiadają mikrodefektom widocznym na obrazach EBIC.



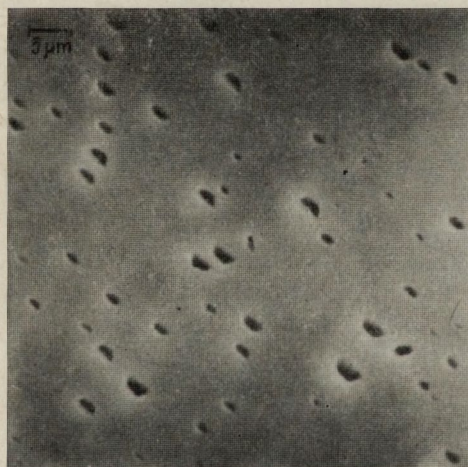
15 keV

a



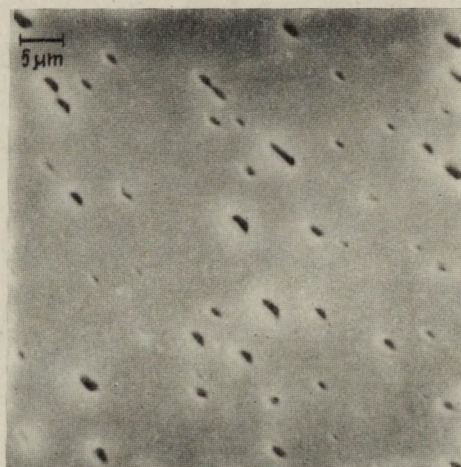
12 keV

b



25 keV

c



25 keV

d

Rys. 8. Przykłady obserwowanych obrazów na płaszczyźnie (110) równoległej do kierunku wzrostu monokryształu wyjściowego po utleniającej obróbce termicznej
a, b/ obrazy EBIC,
c, d/ obrazy elektronów wtórnych mikrodefektów ujawnionych selektywnym trawieniem chemicznym



15 keV

a



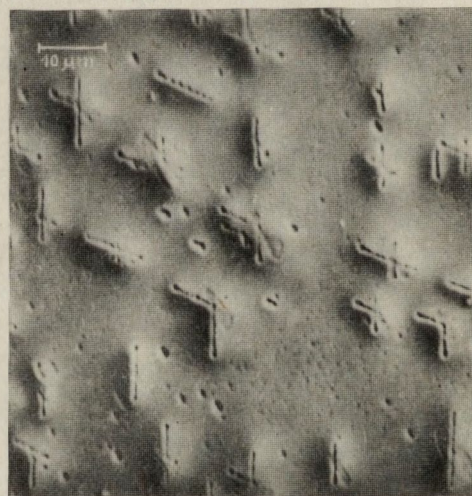
15 keV

b



25 keV

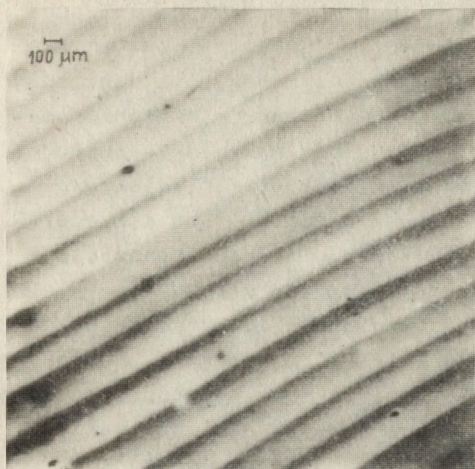
c



25 keV

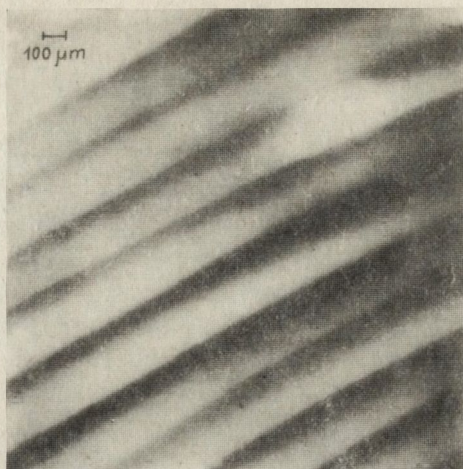
d

Rys. 9. Przykłady obserwowanych obrazów na płaszczyźnie (110) równoległej do kierunku wzrostu monokryształu domieszkowanego metodą NTD po utleniającej obróbce termicznej
a, b/ obrazy EBIC;
c, d/ obrazy elektronów wtórnych mikrodefektów ujawnionych selektywnym trawieniem chemicznym



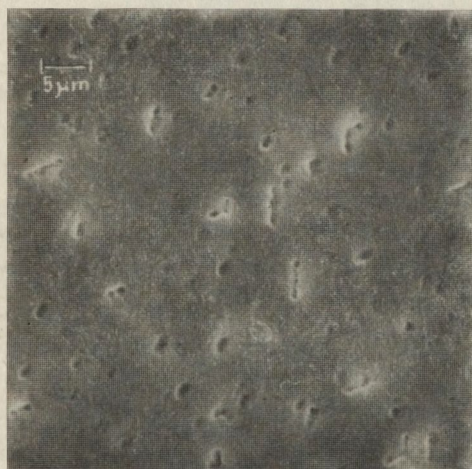
9 keV

a



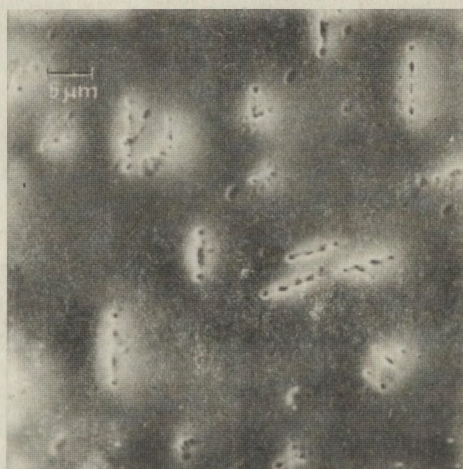
15 keV

b



25 keV

c



25 keV

d

Rys. 10. Przykłady obserwowanych obrazów na płytce równoległej do kierunku wzrostu monokryształu domieszkowanego metodą tradycyjną po utleniającej obróbce termicznej
a, b/ obrazy EBIC;
c, d/ obrazy elektronów wtórnych mikrodefektów ujawnionych selektywnym trawieniem chemicznym

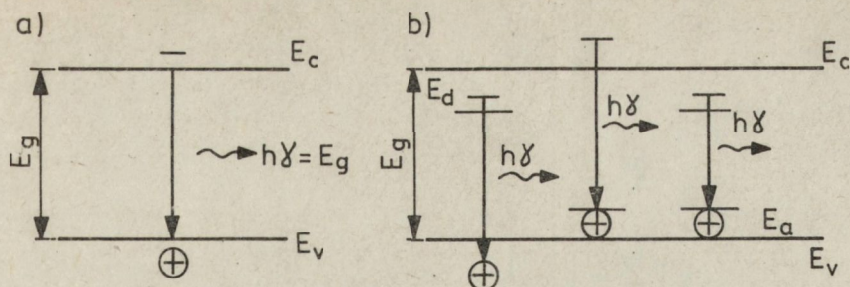
Na rysunku 10 pokazano przykłady uzyskiwanych obrazów po utleniającej obróbce termicznej płytki o płaszczyźnie (110) z monokryształu domieszkowanego metodą tradycyjną. Obserwowano pasmowy, niejednorodny rozkład na obrazach EBIC; pasma o obniżonej wydajności zbierania nośników prądu są bardziej rozmyte i zatraciły swoją subtelną strukturę, nie zauważa się aktywności rekombinacyjnej widocznych po selektywnym trawieniu chemicznym mikrodefektów o wyglądzie podobnym do mikrodefektów obserwowanych w monokryształach domieszkowanych metodą transmutacji neutronowej.

Po zastosowaniu utleniającej obróbki termicznej monokryształów domieszkowanych różnymi metodami uzyskano różne obrazy prądów indukowanych wiązką elektronów. W monokryształach domieszkowanych metodą tradycyjną zachował się pasmowy rozkład niejednorodnej wydajności zbierania nośników prądu odpowiadający niejednorodnemu rozkładowi oporności; obserwowane po selektywnym trawieniu mikrodefekty nie wykazywały aktywności rekombinacyjnej. W monokryształach domieszkowanych metodą NTD nie obserwowano już obrazów pochodzących od niejednorodnego rozkładu oporności, lecz równomiernie rozmieszczone rekombinacyjnie aktywne mikrodefekty.

Analizując procesy przed obróbką termiczną monokryształów domieszkowanych różnymi przedstawionymi metodami, można przypuszczać, że prawdopodobnie w monokryształach domieszkowanych poprzez transmutację neutronową istnieją defekty radiacyjne i one skupiają przy sobie /w wyniku zastosowania obróbki termicznej/ zanieczyszczenia istniejące w tego rodzaju monokryształach. W monokryształach domieszkowanych metodą tradycyjną przeważa efekt segregacji atomów domieszki i zanieczyszczeń przy froncie krystalizacji i utrzymuje się po zastosowanej obróbce termicznej. Mikrodefekty strukturalne istniejące przed obróbką przeobrażają się w mikrodefekty charakterystyczne po utleniającej obróbce termicznej; ich aktywność rekombinacyjna pozostaje prawdopodobnie zbyt niska, by mogła być ujawniona w wykorzystywanym w ITME układzie detekcji.

Zastosowanie techniki obserwacji obrazów prądów indukowanych wiązką elektronów do badania monokryształów Si domieszkowanych metodą transmutacji neutronowej spowodowało pewne rozszerzenie zakresu ujawniania niejednorodnego rozkładu domieszki poza dotychczasowy zakres osiągany metodą pomiaru rozpręgu oporności.

Jak już wspomniano, do badania niejednorodności doskonałości strukturalnej związków półprzewodnikowych i ich roztworów stałych możliwe jest zastosowanie innej, bardzo korzystnej, nieniszczącej dostępnej w technice metody badań za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego, wykorzystującej procesy rekombinacji promienistej i niepromienistej, tzw. katodoluminescencji. W metodzie katodoluminescencji są brane pod uwagę efekty samego procesu rekombinacji.



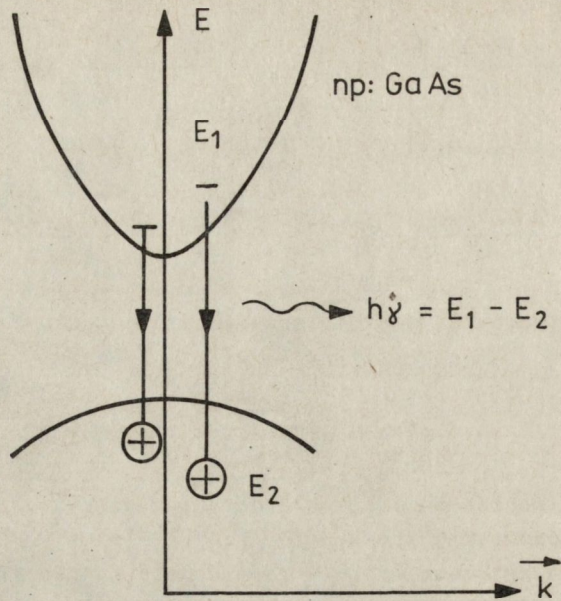
Rys. 11. Schematyczna ilustracja przejść energetycznych przy rekombinacji
a/ bezpośredniej, b/ pośredniej

Rekombinacja wytworzonych wysokoenergetyczną wiązką elektronów i dziur może zachodzić poprzez bezpośrednie przejście elektronu z pasma przewodnictwa do nie zajętego stanu w paśmie walencyjnym /rysunek 11a/, albo przez pośrednie stany energetyczne w przerwie wzbronionej /rysunek 11b/. Te pośrednie stany mogą być związane z domieszkami, wakansami, zanieczyszczeniami, mechanicznymi zaburzeniami sieci kryształu.

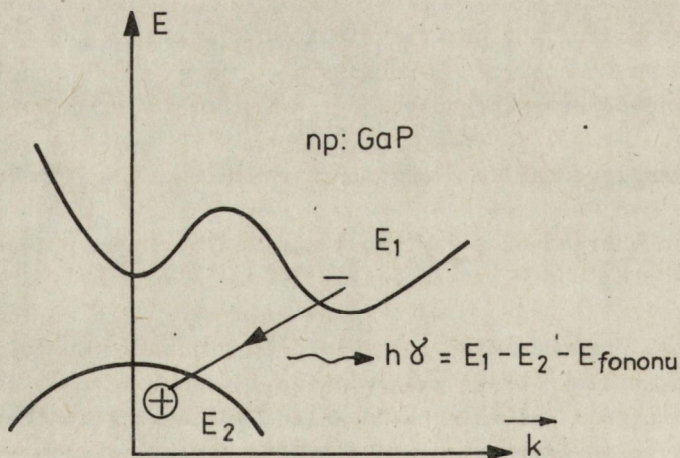
W wyniku przejść energetycznych są emitowane kwanty energii świetlnej o wartości odpowiadającej szerokości przerwy wzbronionej /tzw: rekombinacja krawędziowa/ lub o energii mniejszej od szerokości przerwy wzbronionej w przypadku rekombinacji pośredniej. Rekombinacja bezpośrednia może zachodzić dwoma sposobami – poprzez tzw. przejścia proste i skośne.

Badania luminescencyjne półprzewodników wykazały, że pod względem struktury pasm energetycznych dzielą się one na dwie grupy: grupę z tzw. prostą przerwą energetyczną i grupę ze skośną przerwą energetyczną [25]. Przykładem monokryształu z prostą przerwą energetyczną może być GaAs /rysunek 12/, a monokryształu ze skośną przerwą energetyczną może być GaP /rysunek 13/.

Wykresy pasm energetycznych muszą być rozpatrywane w przestrzeni wektora falowego k , ponieważ energia elektronów zmienia się wraz ze zmianą wektora falowego. W materiałach z prostą przerwą energetyczną minimum pasma przewodnictwa istnieje przy tej samej wartości wektora falowego co maksimum pasma walencyjnego /rysunek 12/. Elektrony z pasma przewodnictwa i dziury z pasma walencyjnego mogą oddziaływać "wprost" mając tę samą wartość wektora falowego. To daje pionowe przejście z wypromieniowaniem kwantu $h\gamma = E_g$. Prawdopodobieństwo rekombinacji do wytworzenia emisji krawędziowej w materiałach z prostą przerwą energetyczną jest duże.



Rys. 12. Schemat struktury pasmowej z prostymi przejściami energetycznymi na przykładzie GaAs



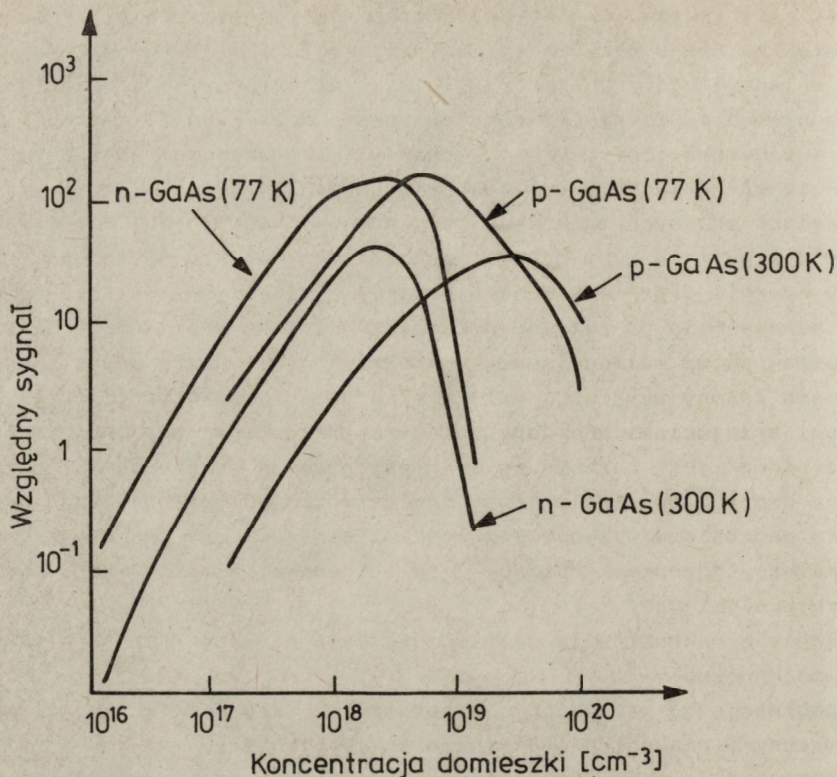
Rys. 13. Schemat struktury pasmowej ze skośnymi przejściami energetycznymi na przykładzie GaP

W materiałach z tzw. skośną przerwą energetyczną minimum pasma przewodnictwa istnieje przy innej wartości wektora falowego niż maksimum pasma walencyjnego /rysunek 13/. Między elektronami z minimum pasma przewodnictwa i dziurami z maksimum pasma walencyjnego jest możliwe tylko skośne przejście. Prawa mechaniki kwantowej wymagają, by przy przejściu energetycznym był zachowany moment pędu - $\hbar k$. Aby przy przejściach skośnych zachowane było prawo momentu pędu, w tym samym procesie przejścia musi być emitowany jeden lub więcej fononów. Są to kwanty energii drgań sieci. Dla przejść skośnych ich wektory falowe k muszą sumować się do różnicy w k między minimum pasma przewodnictwa i maksimum pasma walencyjnego. Ponieważ fonony unoszą pewną energię, emitowane fotony będą mieć mniejszą energię. W półprzewodnikach ze skośnymi przejściami prawdopodobieństwo rekombinacji bezpośredniej "pasma-pasma" jest znikome. W tych materiałach ważny udział ma rekombinacja poprzez pośrednie stany energetyczne wytworzone przez odpowiednie centra domieszkowe /np. takimi centrami domieszkowymi w GaP są kompleksy "donor-akceptor", izoelektronowe pułapki - azot w miejscu fosforu w sieci GaP/.

Równoległe z rekombinacją promienistą mają miejsce również niepromieniste mechanizmy:

- rekombinacja na poziomach energetycznych odpowiadających defektom struktury i niekontrolowanym zanieczyszczeniom,
- rekombinacja Augera /wyzwolony foton przekazuje swoją energię innemu elektronowi/,
- rekombinacja powierzchniowa i na powierzchniach rozdziału; na powierzchniach swobodnych i na powierzchniach rozdziału, ze względu na istnienie zerwanych wiązań, obserwuje się dużą gęstość stanów działających jako centra rekombinacji niepromienistej, podobnie dla dyslokacji niedopasowania i przy wzajemnej dyfuzji materiałów warstwy i podłoża.

W powyższych przypadkach zanik generowanych nośników prądu zachodzi wraz z emisją fotonów o znacznie mniejszej energii, nie liczącej się w rejestrowanym promieniowaniu. W obszarach występowania zaburzeń doskonałości strukturalnej występuje więc efekt rekombinacji niepromienistej. Rezultat procesów rekombinacyjnych - kwanty światła - może być rejestrowany za pomocą fotopowielaczy lub detektorów krystalicznych. Korzystnym źródłem wzbudzenia jest wiązka elektronów w mikroskopie skaningowym, ponieważ zastosowanie omiatającego ruchu pozwala na uzyskanie obrazów rozkładu intensywności promieniowania rekombinacyjnego z analizowanego obszaru, a więc również obszarów, w których przeważa rekombinacja niepromienista. Intensywność promieniowania katodoluminescencyjnego I_{CL} jest funkcją energii wiązki elektronów E_0 , wydajności rekombinacji promienistej η_r , poziomu wzbudzenia zależnego od prądu wiązki elektronów I_b , rodzaju i koncentracji domieszki.



Rys. 14. Zależność intensywności promieniowania katodoluminescencyjnego I_{CL} od koncentracji domieszki w GaAs /wg A. Cusano [26]/

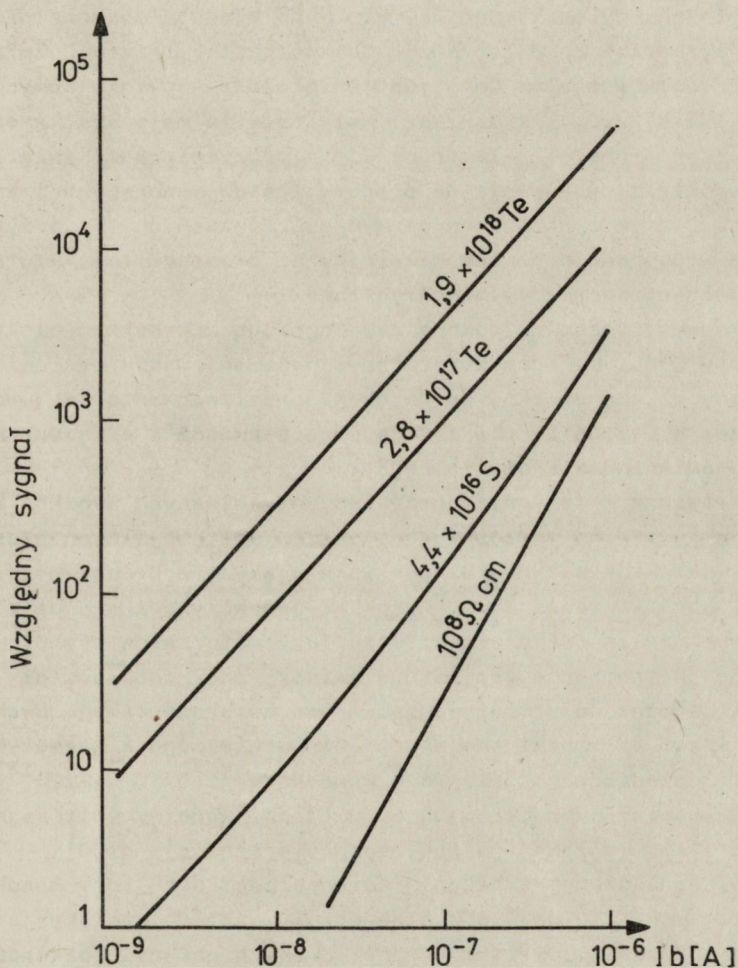
Według Cusano [26], eksperymentalnie określona zależność intensywności katodoluminescencji I_{CL} w GaAs od koncentracji domieszki ma przebieg przedstawiony na rysunku 14.

W przypadkach mniejszych koncentracji domieszki intensywność katodoluminescencji wzrasta wraz ze wzrostem koncentracji domieszki w wyniku wzrostu ilości przejść promienistych "poziom domieszki - pasmo walencyjne" lub przewodnictwa. Przy wyższym poziomie domieszkowania wzrasta udział przejść niepromienistych spowodowanych wzrostem ilości defektów i wydzielen. Według obliczeń Goworkowa i współpracowników [27], w GaAs optymalne koncentracje domieszki, przy których obserwuje się maksimum intensywności katodoluminescencji I_{CL} , wynoszące:

- $2 \pm 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ w GaAs:Te
- $2 \pm 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ w GaAs:Sn
- $1 \pm 3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ w GaAs:Zn

Na obserwowaną intensywność I_{CL} ma też duży wpływ poziom wzbudzenia zależny od prądu wiązki elektronów I_b . Wykres zmian sygnału I_{CL} w funkcji prądu wiązki elektronów I_b dla różnych rodzajów koncentracji domieszki przedstawia rysunek 15.

Na intensywność i jakość obrazów duży wpływ ma czynnik aparaturowy związany z wykorzystywanym układem detekcji. Najprostszy układ to fotopowielacz umieszczony blisko powierzchni próbki, z której jest rejestrowane promieniowanie katodoluminescencyjne. We współcześnie produkowanych mikroskopach elektronowych dostosowanych do badań z wykorzystaniem metody katodoluminescencji istnieją specjalne układy



Rys. 15. Zależność intensywności promieniowania katodoluminescencyjnego I_{CL} od prądu wiązki elektronów I_b /wg D.F. Kyser, D.B. Wittry [28] /

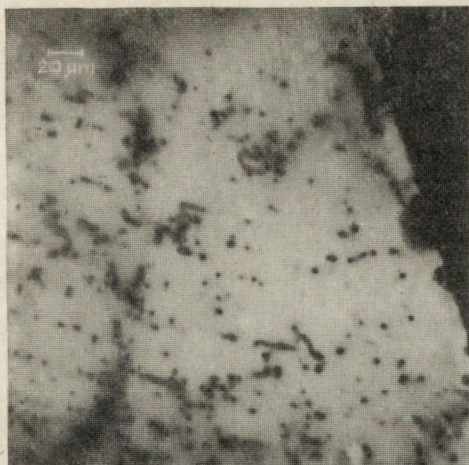
o większej wydajności zbierania promieniowania, np. układ zwierciadeł lub soczewek. Oprócz integralnej rejestracji promieniowania katodoluminescencyjnego z danego obszaru półprzewodnika, jest możliwa rejestracja spektralnego rozkładu promieniowania. Jest to szczególnie ważne przy badaniu heterostruktur.

Metoda badania niejednorodności i defektów strukturalnych z obrazów katodoluminescencyjnych jest szczególnie korzystna, ponieważ pozwala na bezpośrednie odwzorowanie obszarów, w których zachodzi rekombinacja niepromienista oraz ze względu na nieniszczący charakter badań i prostą technikę przygotowania próbek. Wymagane jest, by badana powierzchnia była wolna od uszkodzeń mechanicznych. Obserwacje mogą być wykonywane na przełomach płytek, na powierzchniach po polerowaniu usuwającym warstwę uszkodzoną lub na naturalnych powierzchniach warstw epitaksjalnych. Wykorzystano tę metodę do badania doskonałości strukturalnej wytwarzanych w Zakładzie Technologii Związków Półprzewodnikowych ITME monokryształów GaAs, GaP oraz warstw epitaksjalnych $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x/\text{GaAs}$ ($x=0,4$) i GaP/GaP. Materiały te mają wysoką efektywność przekształcania energii elektrycznej na promieniowanie świetlne i znalazły szerokie zastosowanie do produkcji diod świecących i wskaźników cyfrowych. Jednym z podstawowych wymagań stawianych tym przyrządom jest duża wydajność procesów rekombinacji promienistej, która zależy od doskonałości struktury monokryształów.

Badania wykonywano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego JSM-2 firmy JEOL. Układem zbierającym promieniowanie był światłowód umieszczony blisko próbki, do detekcji promieniowania stosowano fotopowielacze: z katodą S1 dla zakresu podczerwieni i z katodą S20 dla zakresu promieniowania widzialnego.

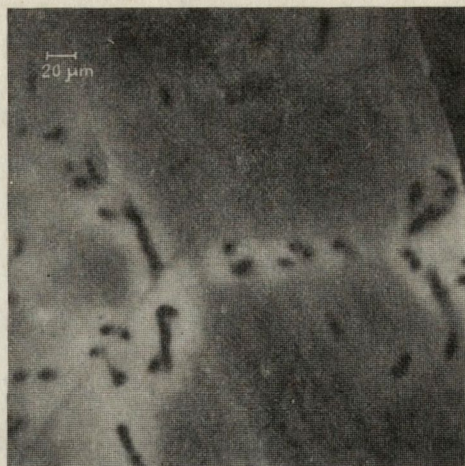
Przedstawione w tej pracy przykłady uzyskiwanych wyników badań dotyczą monokryształów podłożowych i warstw epitaksjalnych oraz zachowania się defektów strukturalnych istniejących w próbce po wybranych procesach obróbki termicznej. Materiał badawczy pozwala na poznanie ewentualnych zmian doskonałości struktury materiałów wyjściowych w procesach wytwarzania przyrządów świecących. Monokryształy podłożowe GaAs stosowane do otrzymywania warstw heteroepitaksjalnych $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ ($x=0,4$) uzyskiwano metodą Czochralskiego z hermetyzacją cieczową. Domieszkowane były Te o koncentracji $5 \times 10^{17} + 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, oporność właściwa wynosiła $0,001 + 0,005 \Omega \text{ cm}$. Warstwy epitaksjalne wzrastały z fazy gazowej na podłożach o orientacji [100].

Katodoluminescencyjne badania doskonałości struktury monokryształów podłożowych GaAs dają w wyniku obraz rozkładu dyslokacji i mikrosegregacji domieszki. Przykład obserwowanych obrazów rozkładu defektów podano na rysunku 16. Dyslokacje są widoczne w postaci ciemnych plamek mniej lub bardziej rozciągniętych w zależności od przebiegu dyslokacji w monokryształach w stosunku do badanej powierzchni. Ponadto



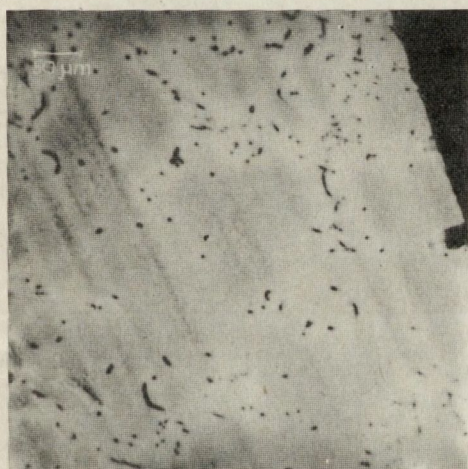
25 keV

a



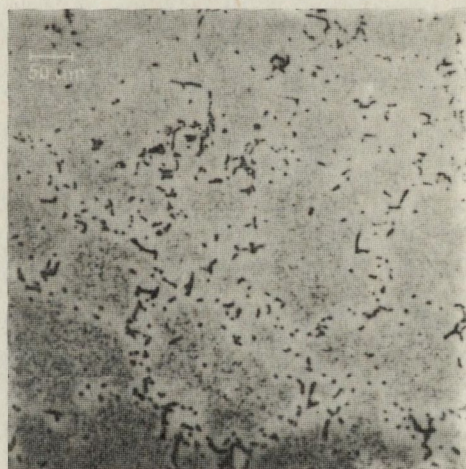
25 keV

b



25 keV

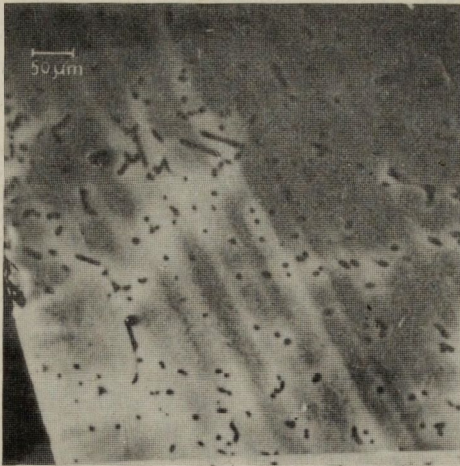
c



35 keV

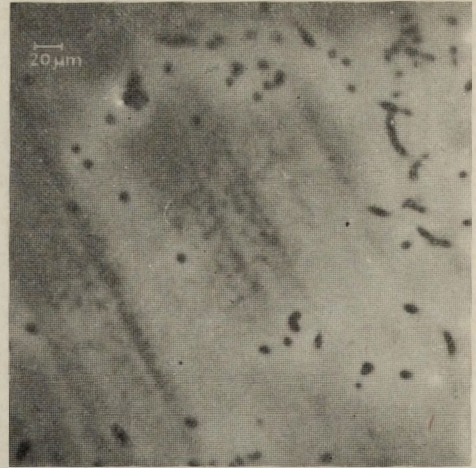
d

rys. 16. Przykłady obrazów rozkładu defektów struktury
w płytkach podłożowych GaAs:Te



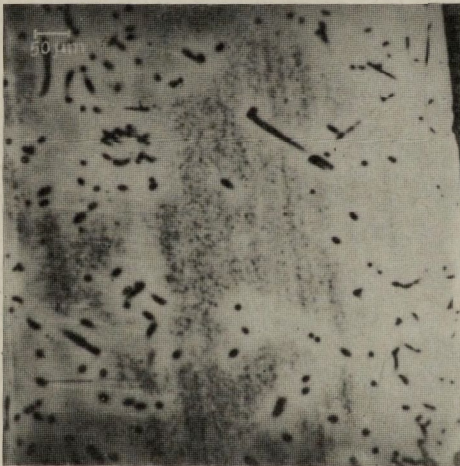
25 keV

a



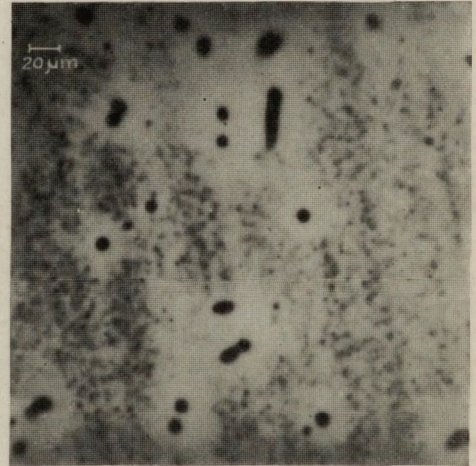
25 keV

b



25 keV

c

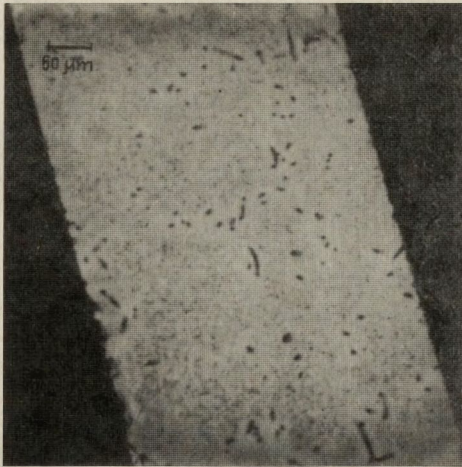


25 keV

d

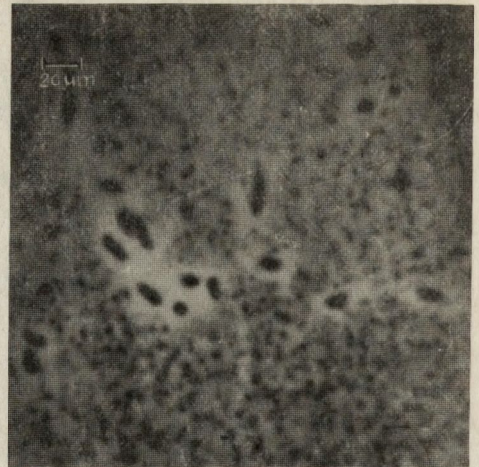
Rys. 17. Przykłady obrazów zmian mikrostruktury po obróbce termicznej w monokryształ GaAs w 1636IIDK, a, b/ przed obróbką termiczną, c, d/ po obróbce termicznej

widoczny jest obraz rozkładu domieszki w postaci mikrowydzieleń /małe plamki o różnej intensywności/ lub jednorodne ciemne obszary, gdzie domieszka jest rozmieszczona równomiernie. Mikrowydzielena domieszki występują w obszarach, gdzie nie ma dyslokacji. W obszarach zagęszczeń dyslokacji zachodzi prawdopodobnie dyfuzja domieszki do rdzenia dyslokacji i dlatego otoczenie dyslokacji jest zubożone w domieszkę. Miejscami jest widoczny pasmowy układ zagęszczeń mikrosegregacji domieszki. Efekt ten występuje z powodu uprzywilejowanego rozkładu domieszki przy powierzchni granicznej "ciało stałe-ciecz" w procesie monokrystalizacji. Szczególnie dobrze jest to widoczne na płytkach wycianych równoległe do kierunku wzrostu monokryształów. Po obróbce termicznej symulującej proces epitaksjalnego wzrostu warstw $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ / 800°C , około 2 godz. z zachowaniem atmosfery ochronnej/ obserwowano pewne zmiany w obrazie mikrostruktury monokryształów GaAs. Przykłady obserwowanych obrazów przedstawiono na rysunkach 17 i 18. Obrazy przedstawione na rysunku 17 pochodzą z płytki podłożowej o numerze 1635IIDK₂. Przed obróbką termiczną tej płytki w strukturze monokryształu obserwuje się dyslokacje w postaci ciemnych plamek oraz obszary mikrosegregacji domieszki stanowiące szare tło o różnej intensywności, z widocznym pasmowym układem segregacji domieszki przy froncie krystalizacji, oraz mikrowydzielena domieszki /rysunek 17a i b/. Po obróbce termicznej obserwowano zmianę w obrazie rozkładu domieszki /rysunek 17c i d/. Zanika pasmowy rozkład domieszki i tworzy się większa ilość mikrowydzieleń. W tym samym procesie symulującej obróbki termicznej znajdowała się inna płytka podłożowa z monokryształu nr 708, o nieco odmiennym obrazie mikrostruktury: rysunek 18a i b - obrazy pod obróbką termiczną, rysunek 18c i d - po obróbce termicznej. W monokryształach tym obserwowano wyraźniejszy efekt mikrowydzieleń domieszki. W obszarach wolnych od dyslokacji obserwowano dużą ilość mikrowydzieleń w postaci ciemnych plamek o różnym stopniu szarości w związku ze zróżnicowaniem głębokości występowania mikrowydzieleń w objętości, z której pochodzi promieniowanie katodoluminescencyjne. Po obróbce termicznej /rysunek 18c i d/, obserwowano rozmycie obrazu dyslokacji. Obraz ciemnych plamek odpowiadających dyslokacjom jest bardziej rozciągnięty, z ciemniejszym centralnym obszarem i jaśniejszą rozmytą otoczką. Jest to szczególnie wyraźnie widoczne przy dyslokacjach przecinających ukośnie powierzchnię obserwacji /zaznaczono strzałkami/. Obserwowany efekt subtelnej zmiany struktury obrazów dyslokacji jest związany prawdopodobnie z procesem dyfuzji domieszki w procesie termicznym. Różnice w obserwowanych zmianach obrazu mikrostruktury przedstawionych dwóch próbek mogą być związane z subtelnymi różnicami w koncentracji domieszki i zanieczyszczeń w monokryształach, z których pochodziły próbki poddawane obróbce termicznej.



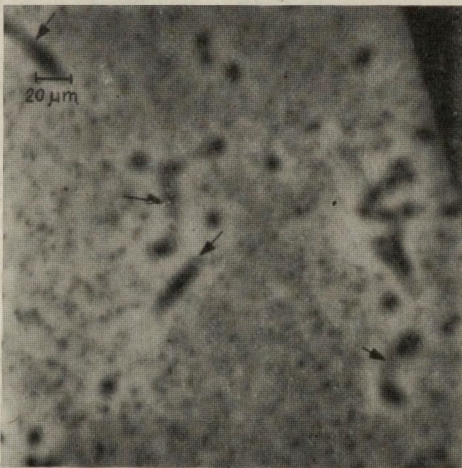
25 keV

a



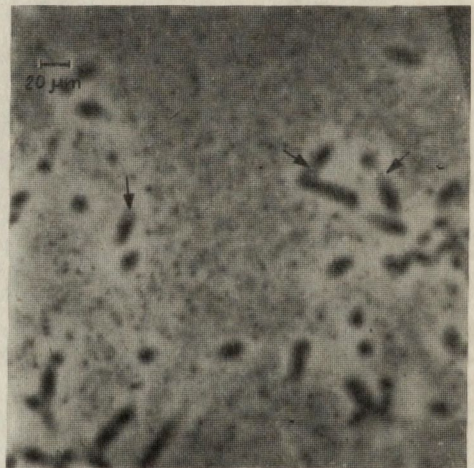
25 keV

b



25 keV

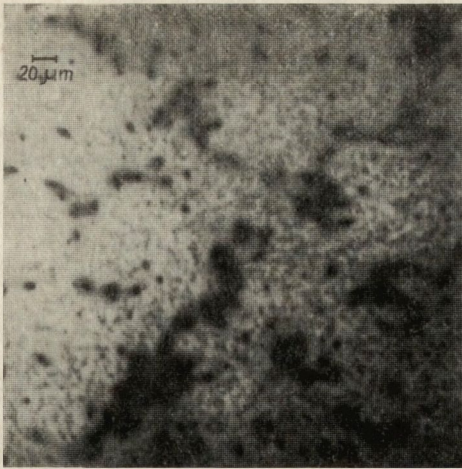
c



25 keV

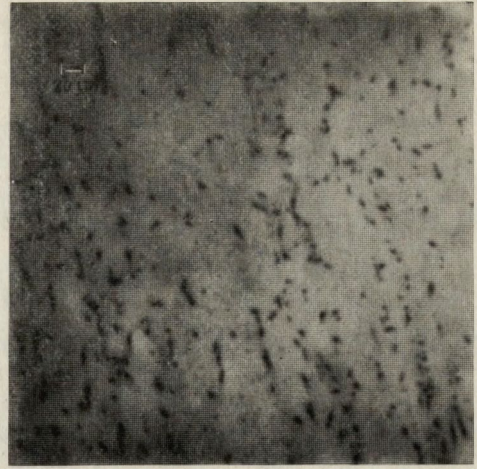
d

Rys. 18. Przykłady zmian obrazów mikrostruktury w monokryształ GaAs nr 708
a, b/ przed obróbką termiczną,
c, d/ po obróbce termicznej



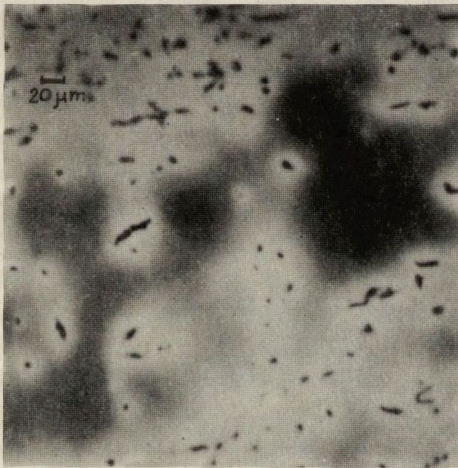
35 keV

a



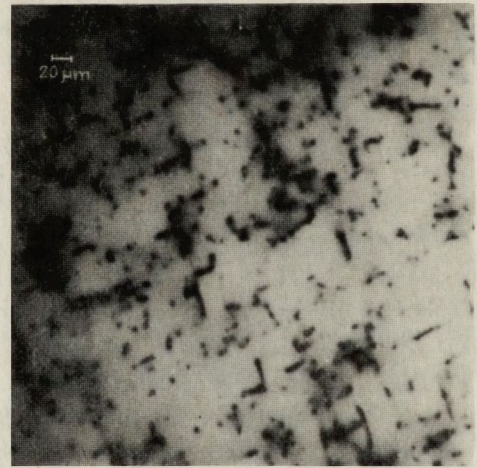
30 keV

b



35 keV

c



35 keV

d

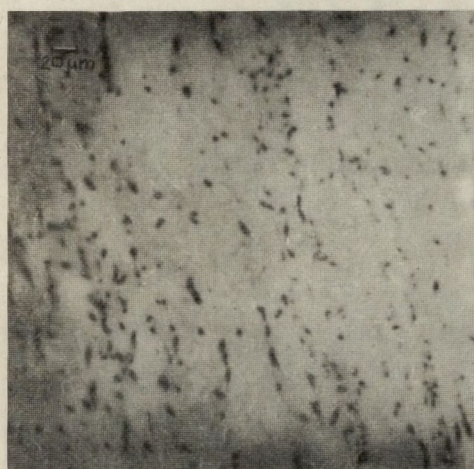
**rys. 19. Przykłady obrazów defektów struktury
w monokryształach podłożowych GaP**

Podobne informacje o doskonałości struktury uzyskuje się przy badaniu monokryształów GaP. Na rysunku 19 przedstawiono przykłady obserwowanych obrazów dyslokacji i mikrowydzieleń domieszki w płytkach z różnych monokryształów GaP, stosowanych na podłoża do warstw epitaksjalnych /monokryształy otrzymywano metodą Czochralskiego pod ciśnieniem, domieszkowane były siarką o koncentracji $7 \times 10^{17} + 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ /. Rysunek 19a i b przedstawia przykład obrazów i dyslokacji w płytce podłożowej z monokryształu 1007. Przy brzegu płytki /rysunek 19a/ obserwowano większą ilość dyslokacji w postaci czarnych plamek o kształcie odpowiadającym położeniu dyslokacji w stosunku do powierzchni obserwacji. W miejscach zagęszczeń dyslokacji obserwowano ciemniejsze tło, prawdopodobnie z powodu dyfuzji domieszki do większych skupisk dyslokacji. Bliżej środkowego obszaru płytki, gdzie gęstość dyslokacji była mniejsza obserwowano mikrosegregację domieszki w postaci ciemnego tła z zauważalnymi pasmami uprzywilejowanego rozkładu przy froncie krystalizacji /rysunek 19b/. W innych monokryształach /np. nr 1005 - rysunek 19c i nr 4/p - rysunek 19d/ charakterystyczny był wyraźniejszy efekt mikrowydzieleń domieszki w obszarach wolnych od dyslokacji oraz skupianie się domieszki w obszarach zgrupowań dyslokacji /rysunek 19d/.

Podobnie jak dla monokryształów podłożowych GaAs, zastosowano również dla monokryształów GaP obróbkę termiczną symulującą proces wzrostu warstw GaP. Przykłady obserwowanych obrazów przedstawiono na rysunku 20. Rysunek 20a przedstawia przeciętny obraz defektów w płytce z monokryształu nr 1005 przed obróbką termiczną, rysunek 20b - po obróbce termicznej. Nie zaobserwowano istotnych zmian w obrazie dyslokacji i mikrosegregacji domieszki. Podobnie dla płytki z monokryształu nr 1007: rysunek 20c - przed obróbką termiczną i rysunek 20d - po obróbce termicznej.

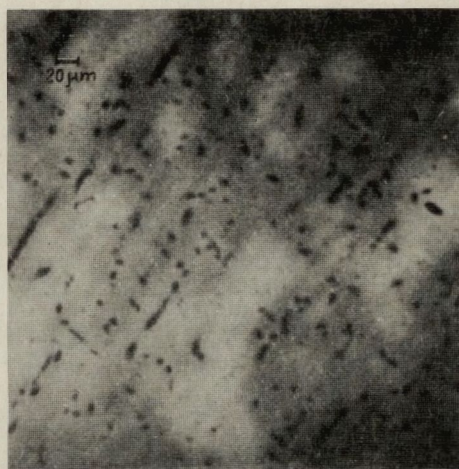
Równie ważne informacje o rozkładzie defektów strukturalnych z obrazów katodoluminescencyjnych można uzyskać przy badaniu warstw $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ wzrastających w heteroepitaksjalnym procesie na podłożach GaAs. Przy heteroepitaksjalnym wzroście warstw istnieje złożony obraz defektów strukturalnych ze względu na różne stałe sieci podłoża i docelowej warstwy [29]. W celu osłabienia wpływu niedopasowania sieci jest stosowany początkowo wzrost warstwy przejściowej o zmiennym składzie, a następnie wzrost warstwy o zamierzonym stałym składzie. Naprężenia związane z niedopasowaniem sieci narastających warstw monokrystalicznych są częściowo wyzwalane przez powstawanie sieci dyslokacji niedopasowania o kierunkach $\langle 110 \rangle$ w płaszczyźnie wzrostu warstwy (100). Tego rodzaju dyslokacje dominują w warstwie o zmiennym składzie. W warstwie o stałym składzie mogą istnieć tzw. dyslokacje nachylone, wynikające z wzajemnego oddziaływania i podziału dyslokacji niedopasowania oraz z oddziaływania dyslokacji niedopaso-

wania z siecią monokryształu, a także pewne układy dyslokacji przechodzących od granicy warstwy o zmiennym składzie ku powierzchni. Jest to jeden z prostych modeli generacji dyslokacji w warstwach heteroepitaksjalnych. Praktycznie mogą istnieć bardziej złożone rozkłady i oddziaływania defektów.



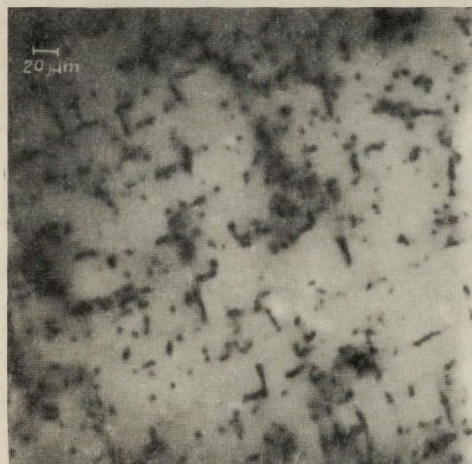
30 keV

a



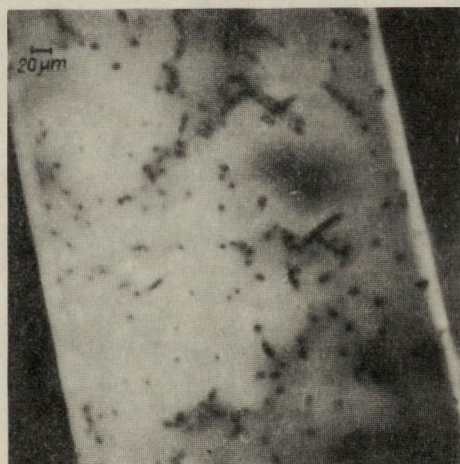
35 keV

b



35 keV

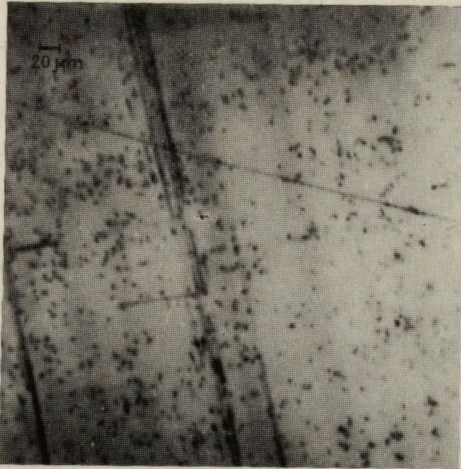
c



35 keV

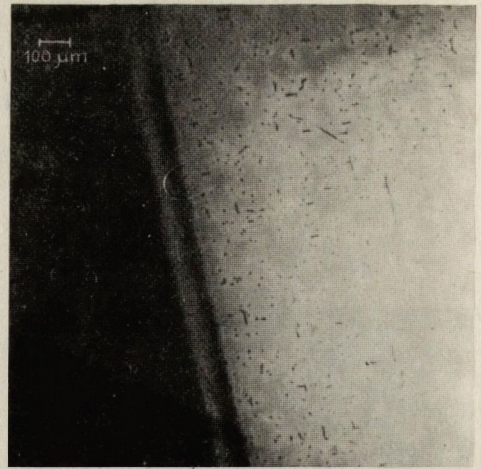
d

Rys. 20. Przykłady obrazów defektów struktury w monokryształach GaP
a/ nr 1005 przed obróbką termiczną,
b/ nr 1005 po obróbce termicznej,
c/ nr 1007 przed obróbką termiczną,
d/ nr 1007 po obróbce termicznej



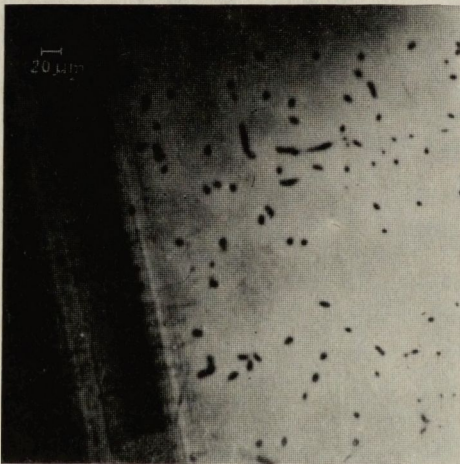
30 keV

a



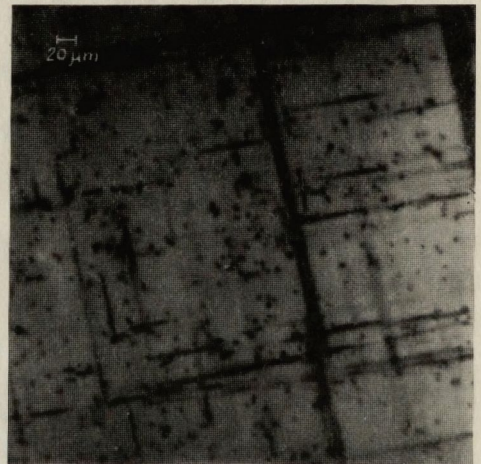
30 keV

b



30 keV

c

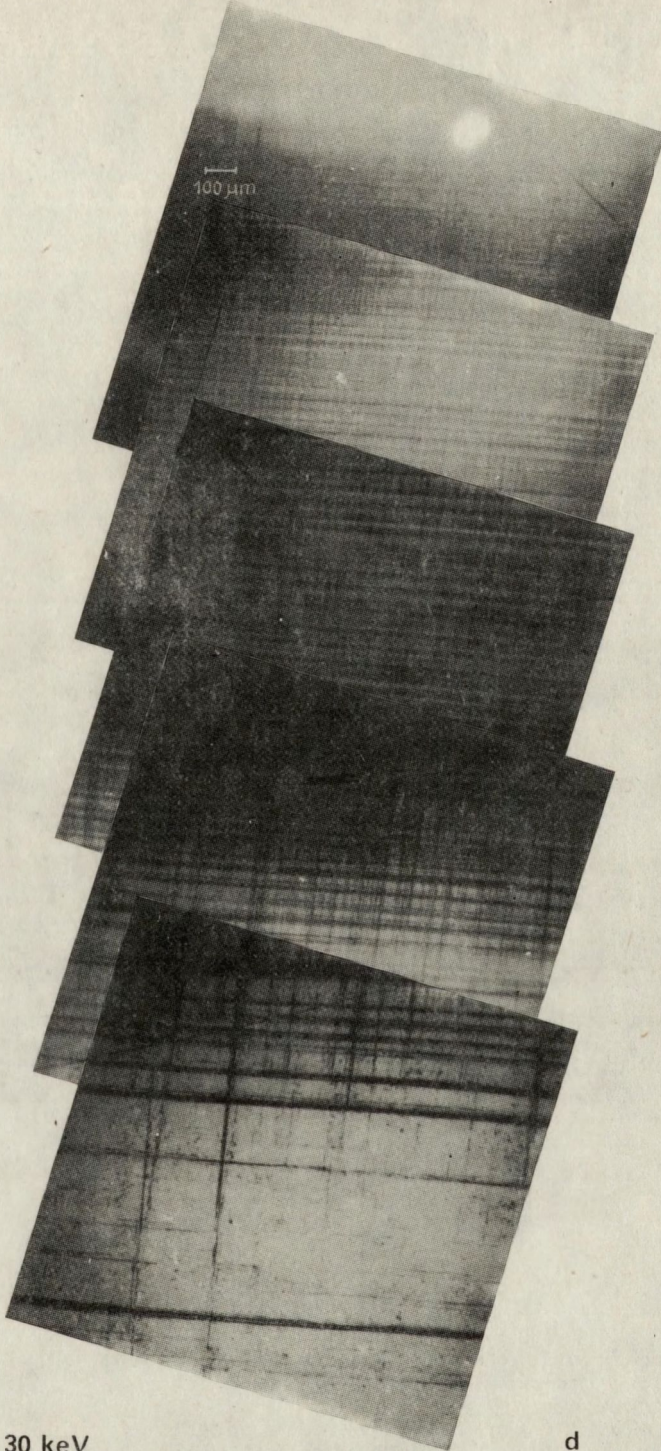


30 keV

e

Rys. 21. Obrazy defektów struktury w warstwie $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x/\text{GaAs}$ Nr 1733A₃
 /pochodzenie ITME/
 a/ powierzchnia warstwy,
 b, c/ obszar graniczny "podłoże-warstwa" /szlif skośny/,
 d/ obszar o zmiennym składzie /szlif skośny/,
 e/ przejście z obszaru o zmiennym składzie w obszar o stałym składzie /szlif skośny/

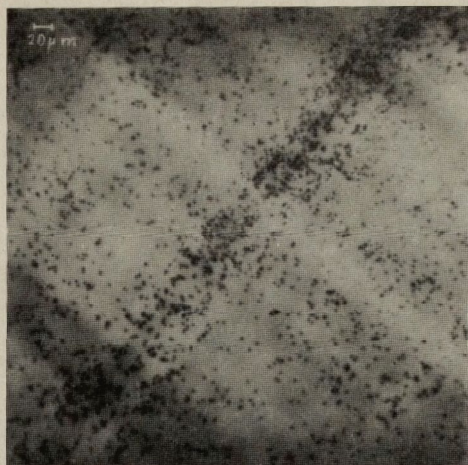
podłoże



30 keV

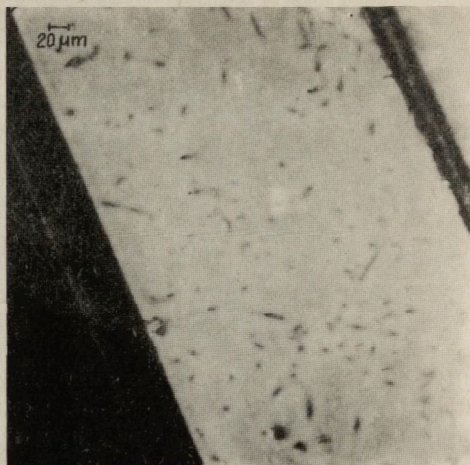
d

Rys. 21



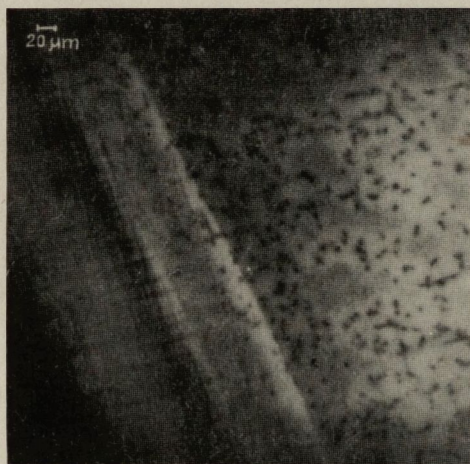
20 keV

a



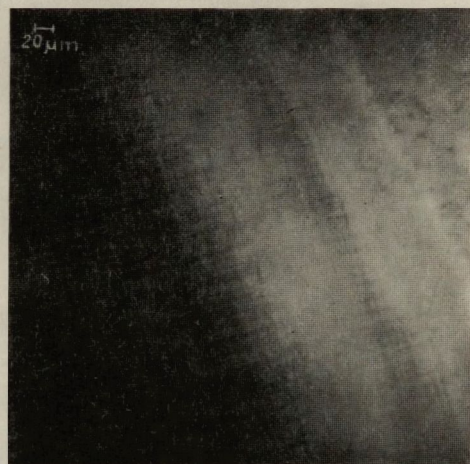
30 keV

b



30 keV

c

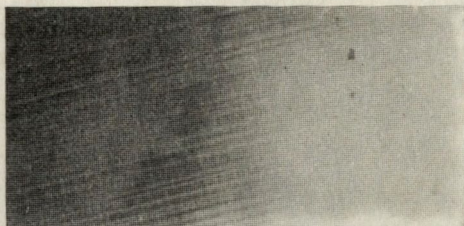


30 keV

d

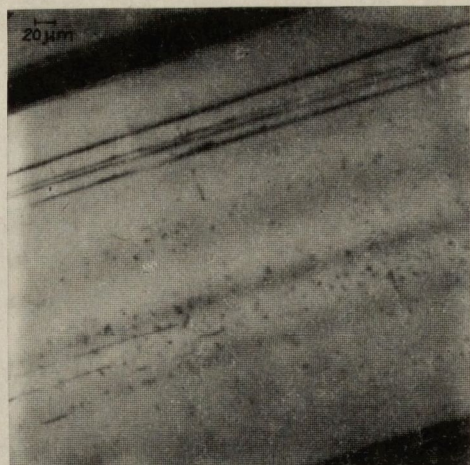
Rys. 22. Obrazy defektów struktury w warstwie $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x/\text{GaAs}$ Nr 2084₁₂
 /pochodzenie - Czechosłowacja
 a/ powierzchnia warstwy,
 b/ przełom płytki z obrazem defektów w podłożu,
 c, d/ obszar graniczny "podłoże-warstwa" /szlif skośny/,
 e/ obszar o zmiennym składzie do granicy z obszarem o stałym składzie
 /szlif skośny/

podłoże



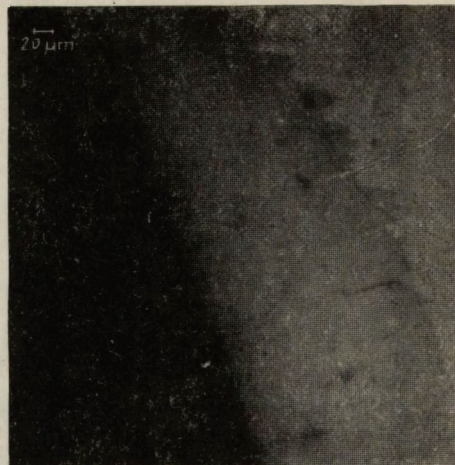
30 keV

e



30 keV

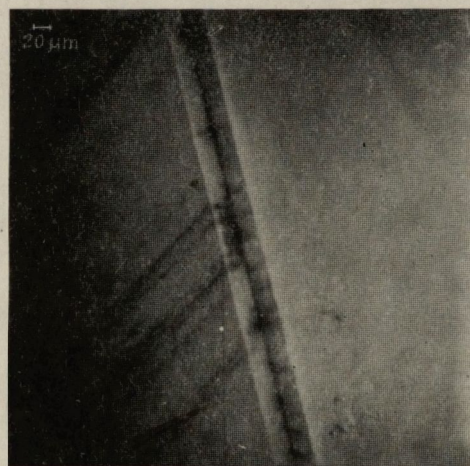
a



30 keV

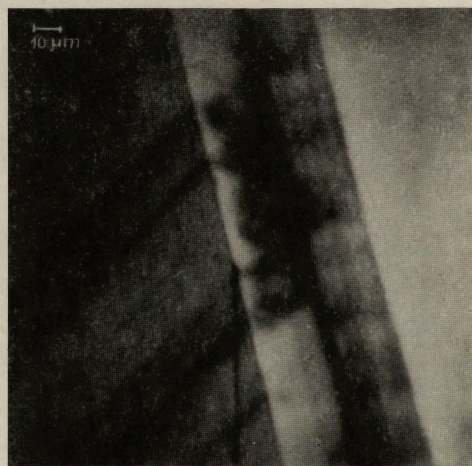
b

podłoże



25 keV

c

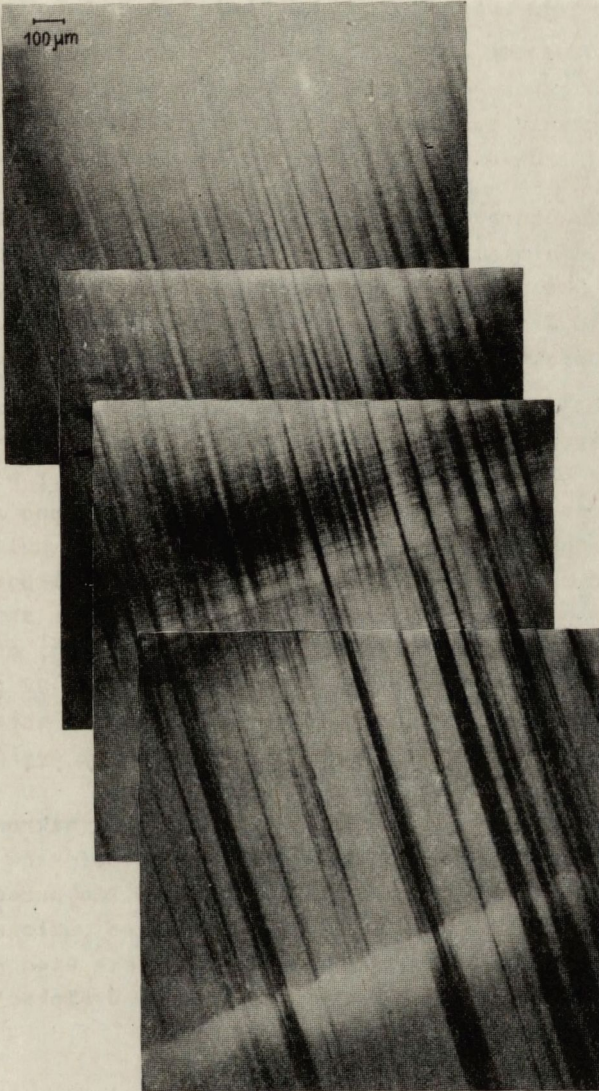


25 keV

d

Rys. 23. Obrazy defektów struktury w warstwie $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x/\text{GaAs}$ Nr E104-483K
 /pochodzenie - firma Monsanto/
 a/ powierzchnia warstwy,
 b/ obszar graniczny "podłoże-warstwa" /szlif skośny/,
 c, d/ obszar o zmiennym i stałym składzie /przełom/,
 e/ obszar o zmiennym składzie /szlif skośny/

podłoże



30 keV

e

Rys. 23

Obserwacje integralnych obrazów katodoluminescencji przy badaniu warstw heteroepitaksjalnych dają w wyniku obraz rozkładu defektów struktury nie tylko na powierzchni warstw o stałym składzie, lecz również w warstwach o stałym i zmiennym składzie oraz w podłożu.

Obrazy te można uzyskać przy badaniu powierzchni oraz przełomów lub szlifów skośnych płytek z warstwami epitaksjalnymi. Na kolejnych rysunkach 21, 22, 23 przedstawiono przykłady obserwowanych defektów strukturalnych w warstwach $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ / $x=0,4$ /, otrzymywanych w Zakładzie Technologii Związków Półprzewodnikowych ITME oraz w warstwach o tym samym przeznaczeniu pochodzących z innych firm. Na rysunku 21 podano zestawienie obrazów uzyskanych przy badaniu warstwy nr 1733A₃.

Na powierzchni warstwy /rysunek 21a/ obserwuje się dyslokacje nachylone oraz kilka dyslokacji o kierunkach $\langle 110 \rangle$ równoległych do powierzchni warstwy. Obserwacje na powierzchni szlifów skośnych, wykonanego pod kątem kilku stopni do powierzchni warstwy, umożliwiające prześledzenie rozkładu defektów w poszczególnych obszarach /rysunek 21b, c, d/.

Na rysunku 21b jest widoczny fragment podłoża przy granicy z warstwą o zmiennym składzie, na rysunku 21c - powiększony obraz dyslokacji w podłożu oraz początek obszaru o zmiennym składzie z widocznymi dyslokacjami niedopasowania. Na rysunku 21d przedstawiono złożony obraz dyslokacji niedopasowania w obszarze o zmiennym składzie, aż do przejścia w obszar o stałym składzie. Na rysunku 21e podano powiększony obraz fragmentu przejścia z obszaru o zmiennym składzie do obszaru o stałym składzie /zanikająca sieć dyslokacji niedopasowania i ich przejście w dyslokacje nachylone/. Na rysunku 22 przedstawiono podobne zestawienie obrazów uzyskanych przy badaniu warstwy nr 2084A₁₂ pochodzącej z Czechosłowacji. Rysunek 22a to obraz dyslokacji nachylonych obserwowanych na powierzchni warstwy; rysunek 22b - obraz przełomu płytki z warstwą z widocznymi dyslokacjami i mikrowydzielieniami domieszki w podłożu; rysunek 22c i d to obrazy defektów na granicy "podłożo-warstwa" o zmiennym składzie; rysunek 22e przedstawia zestawione fragmenty z obszaru o zmiennym składzie od podłoża do przejścia do obszaru o stałym składzie. Obserwuje się gęstą sieć krzyżujących się dyslokacji niedopasowania przechodzących w dyslokacje nachylone przy przejściu do obszaru o stałym składzie.

Na rysunku 23 przedstawiono przykłady obserwowanych defektów strukturalnych podczas badania warstwy $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ nr E104-483K firmy Monsanto.

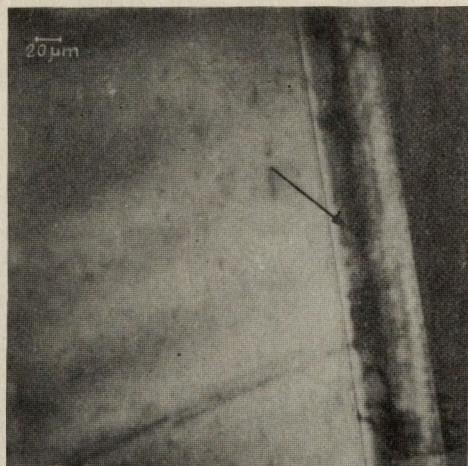
Rysunek 23a to obraz defektów na powierzchni, dyslokacje nachylone oraz zagęszczone układy dyslokacji równoległych do powierzchni przechodzących od warstwy o zmiennym składzie ku powierzchni. Na rysunku

23b przedstawiono obraz dyslokacji w podłożu obserwowany na szlifie skośnym przy granicy z obszarem o zmiennym składzie. Rysunek 23c i d to obraz rozkładu defektów w warstwie o zmiennym składzie oraz w warstwie o stałym składzie, ujawnionych przy ukośnym ustawieniu przełomu płytki z warstwą epitaksjalną w stosunku do padającej wiązki elektronów. Przy takim ustawieniu widać, że układy dyslokacji o dużym zagęszczeniu, obserwowane na powierzchni, przechodzą od granicy z obszarem o zmiennym składzie poprzez całą warstwę o stałym składzie. Na rysunku 23e pokazano złożony obraz dyslokacji niedopasowania w warstwie o zmiennym składzie od granicy z podłożem do granicy z obszarem o zmiennym składzie. Przedstawione przykłady wskazują, że obraz defektów strukturalnych w warstwach $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ / $x=0,4$ / pochodzących z różnych firm jest podobny. Przy badaniu większej ilości warstw pochodzących z ITME obserwowano pewne różnice w rozkładzie dyslokacji na powierzchni warstw. W niektórych warstwach oprócz dyslokacji nachylonych obserwowano zgrupowania dyslokacji równoległych do powierzchni /podobnie jak w warstwie firmy Monsanto/ oraz pojedyncze dyslokacje równoległe do powierzchni. Analizowano również wpływ rodzaju i gęstości defektów struktury istniejących w podłożach na doskonałość struktury warstw o stałym składzie. Temat ten będzie omówiony w oddzielnej publikacji [30].

Badano również wpływ procesów termicznych związanych z produkcją diod świecących, na stabilność defektów struktury wyjściowych, standardowych warstw epitaksjalnych. Wybrano obróbkę termiczną związaną z dyfuzją cynku. Na połówkach płytek wykonano symulującą obróbkę termiczną, na drugich połówkach wykonano rzeczywistą dyfuzję Zn na całą powierzchnię próbek bez stosowania masek używanych przy produkcji diod świecących. Zaobserwowano pewną zmianę w rozkładzie defektów na powierzchni granicznej obszarów o zmiennym i stałym składzie; obszar graniczny staje się rozmyty i obserwuje się przechodzenie defektów z tego obszaru ku powierzchni. Ponadto na powierzchni płytek obserwowano dyslokacje równoległe do powierzchni, a rozpoczynające się od krawędzi płytek. Obserwowane efekty przedstawiono na przykładzie jednej z badanych płytek /nr 1714/ na rysunku 24 po procesie symulującym dyfuzję Zn i na rysunku 25 po procesie dyfuzji Zn. Na rysunku 24a i b przedstawiono katodoluminescencyjne obrazy na przełomie płytki, a na rysunku 24c i d - obrazy defektów na powierzchni. Na przełomie widać charakterystyczne rozmycie granicy obszarów o zmiennym i stałym składzie /zaznaczono strzałką/ z wyraźnym przemieszczeniem się układów defektów ku powierzchni warstwy. Na powierzchni /rysunek 24c i d/ oprócz dyslokacji nachylonych zauważa się zgrupowania dyslokacji generowanych w procesie termicznym od krawędzi płytki /zaznaczone strzałką/.

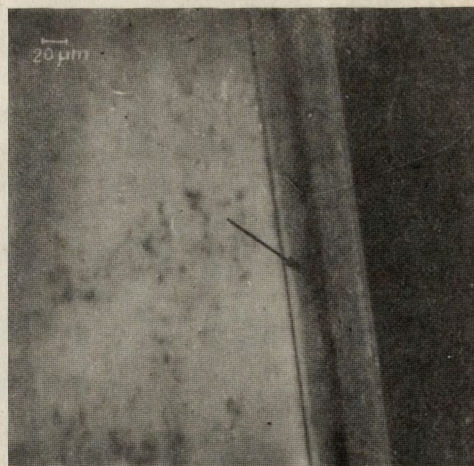
warstwa

podłoże



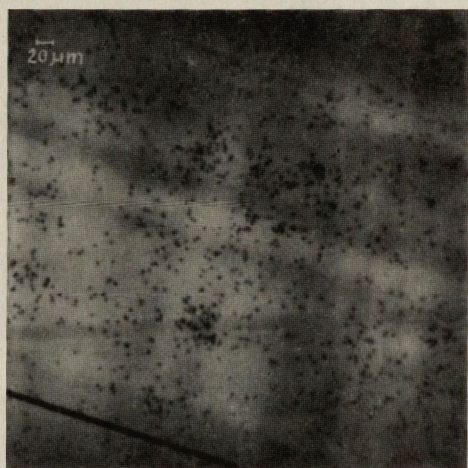
35 keV

a



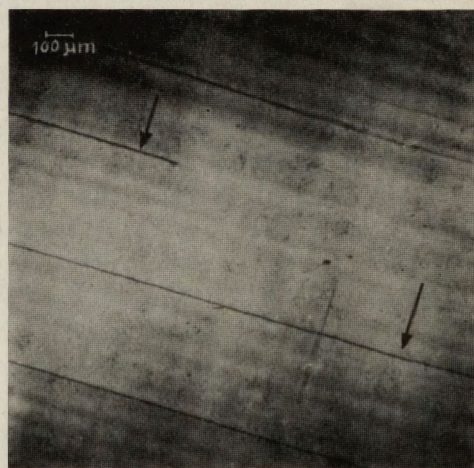
35 keV

b



25 keV

c

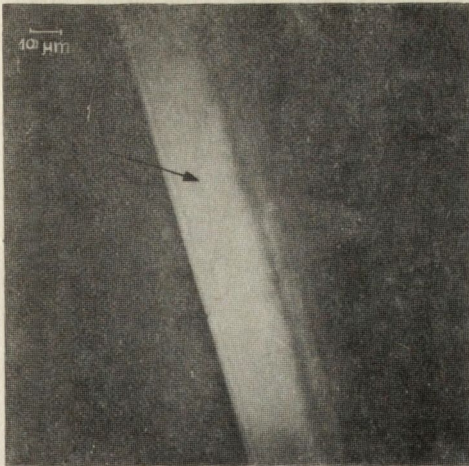


25 keV

d

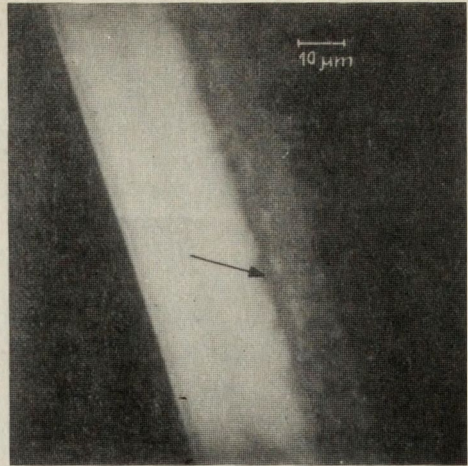
Rys. 24. Obrazy defektów w warstwie $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x/\text{GaAs}$ nr 1714 po obróbce termicznej symulującej dyfuzję Zn^x
a, b/ obrazy na przełomie płytki z warstwą,
c, d/ obrazy na powierzchni warstwy

podłoże



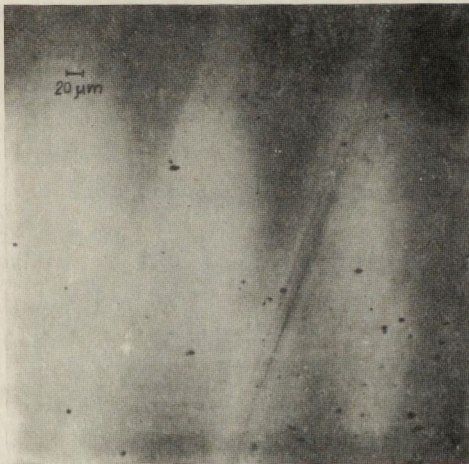
25 keV

a



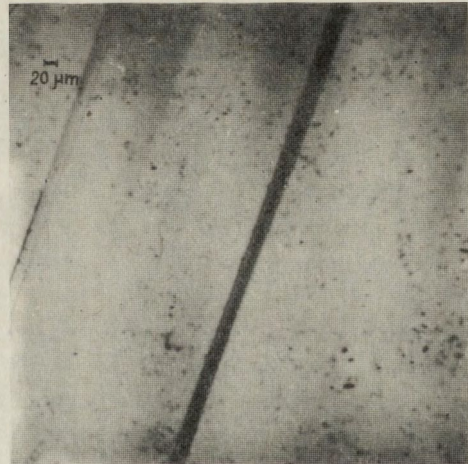
25 keV

b



25 keV

c



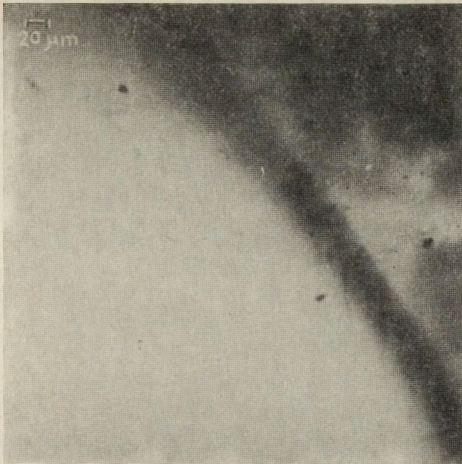
35 keV

d

Rys. 25. Obrazy defektów w warstwie $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x/\text{GaAs}$ nr 1714 po dyfuzji Zn
a, b/ obrazy na przełomie płytki z warstwą $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$,
c, d/ obrazy na powierzchni warstwy

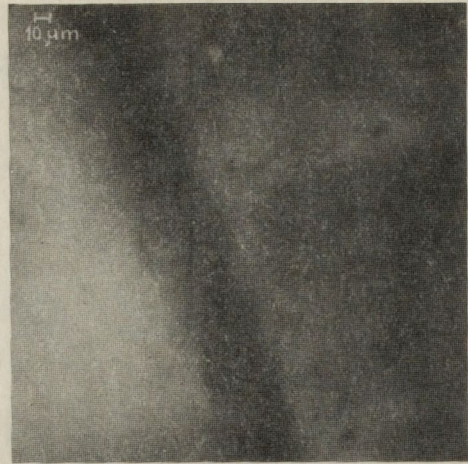
Podobne zestawienie obrazów dla drugiej połówki płytki nr 1714 po dyfuzji Zn przedstawiono na rysunku 25 /rysunek 25a i b - obrazy na przełomie, rysunek 25c i d - obrazy na powierzchni/. Obserwowano również przemieszczanie się defektów z warstwy o zmiennym składzie ku powierzchni, a więc w stronę czynnego obszaru warstwy epitaksjalnej. Pomimo, że w badanych próbkach efekt ten występował w różnym stopniu, był on charakterystyczny dla płytek poddanych obróbce termicznej.

Obserwacje obrazów katodoluminescencyjnych również dla warstw epitaksjalnych GaP/GaP dają informację o rodzaju i rozkładzie defektów strukturalnych. Na rysunku 26 podano przykład obrazów rozkładu defektów strukturalnych na szlifie skośnym jednej z warstw GaP/GaP nr P064G otrzymywanych z fazy gazowej. Na rysunku 26a i b przedstawiono obszar graniczny "podłoże-warstwa domieszkowana siarką"; w obszarze tym powstała niewielka ilość dyslokacji niedopasowania, na powierzchni warstwy /obszar domieszkowany siarką i azotem/ w środkowym obszarze obserwowano mniejszą ilość dyslokacji /rysunek 26c/ niż przy brzegu płytki /rysunek 26d/. Przy homoepitaksjalnym wzroście warstw GaP na podłożach GaP ze względu na niewielką różnicę w stałych sieci podłoża i warstwy, na ogół nie są generowane dyslokacje niedopasowania i inny jest mechanizm powstawania defektów strukturalnych w narastającej warstwie. Dominuje mechanizm przechodzenia dyslokacji z podłoża do warstwy [31]. Gęstość dyslokacji obserwowana przez nas w warstwach epitaksjalnych jest znacznie większa w stosunku do podłoża. Prawdopodobnie generacja dyslokacji w warstwie zachodzi nie tylko na dyslokacjach, lecz również na innych zaburzeniach doskonałości struktury, np. na mikrowydzieniach domieszki. Przykładem mogą być wyniki obserwacji wykonane na szlifie skośnym płytki z warstwą GaP nr 4/p - rysunek 27. Na rysunku 27a przedstawiono przykład rozkładu dyslokacji i mikrowydzieleń domieszki w podłożu, na rysunku 27b - obraz granicznego obszaru "podłoże-warstwa domieszkowana siarką"; w warstwie GaP tuż nad podłożem obserwuje się dyslokacje o gęstości odpowiadającej gęstości dyslokacji w podłożu łącznie z mikrowydzieniami domieszki. Na powierzchni warstwy /rysunek 27c/ w obszarze domieszkowanym siarką i azotem gęstość dyslokacji jest mniejsza niż w pierwszym obszarze warstwy domieszkowanej siarką wzrastającej na podłożu. W przypadku warstwy GaP przedstawionej na rysunku 26, w warstwie narastającej na podłożu obserwowano wąski obszar z dyslokacjami niedopasowania; w podłożu tej warstwy nie obserwowano mikrowydzieleń domieszki. Różny obraz doskonałości struktury na granicy "podłoże-warstwa" jest prawdopodobnie związany z rodzajem i gęstością defektów w podłożu.



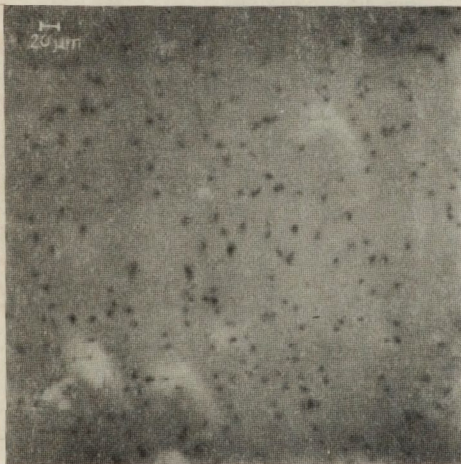
35 keV

a



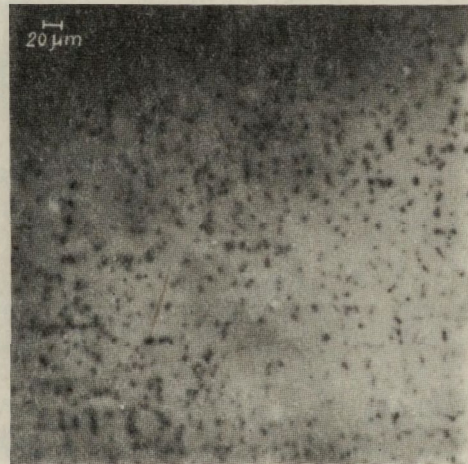
35 keV

b



35 keV

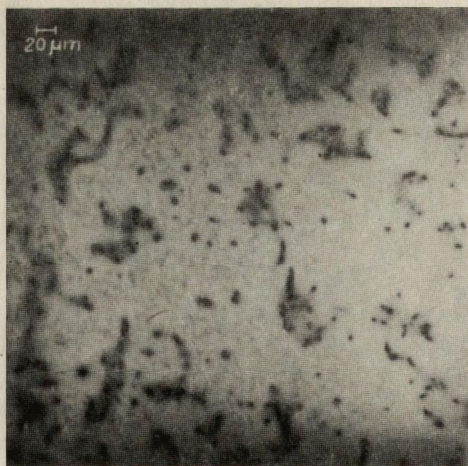
c



35 keV

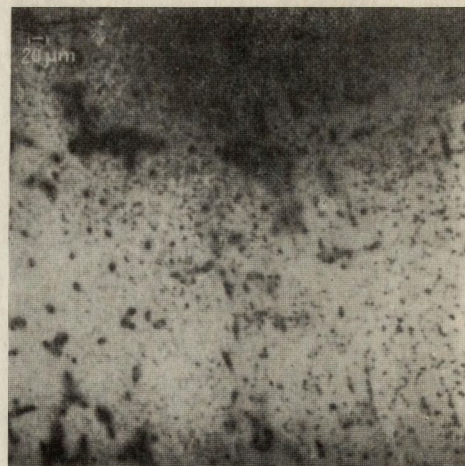
d

Rys. 26. Przykład obrazów defektów struktury w warstwie GaP/GaP /nr P064C/
a, b/ obszar graniczny "podłoże-warstwa domieszowana S" /szlif skośny/,
c, d/ powierzchnią warstwy



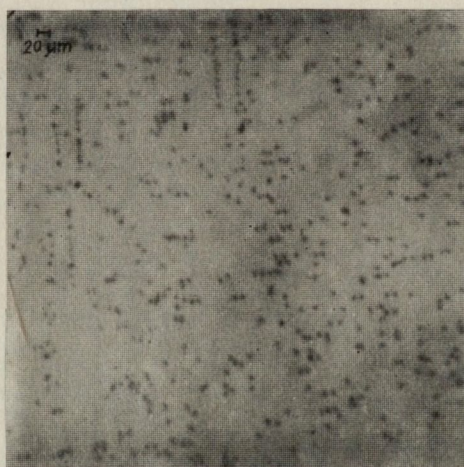
30 keV

a



35 keV

b



30 keV

c

Rys. 27. Przykład obrazów defektów struktury w warstwie GaP/GaP /nr 4/p/
a/ podłoże /szlif skośny/
b/ obszar graniczny "podłoże-warstwa domieszkowana S" /szlif skośny/,
c/ powierzchnia warstwy

Obrazy katodoluminescencyjne uzyskane z monokryształów i warstw epitaksjalnych GaP mają słabszy kontrast i gorszą zdolność rozdzielczą w stosunku do monokryształów GaAs. W monokryształach GaP jest mniejsza głębokość wnikania wiązki elektronów oraz jest potrzebna większa energia do wytworzenia jednej pary "elektron-dziura". Uzyskiwane promieniowanie jest mniej intensywne. Zwiększanie energii i prądu wiązki elektronów pogarsza zdolność rozdzielczą otrzymywanych obrazów. Pomimo tych niedoskonałości uzyskuje się wiele informacji niedostępnych innymi metodami.

Omówiono przykłady badań wykonanych na monokryształach podłożowych GaAs i GaP oraz na warstwach epitaksjalnych GaAs_{1-x}P_x/GaAs i GaP/GaP. Zastosowana metoda badań pozwoliła na ujawnienie defektów struktury oraz niejednorodności w rozkładzie domieszki oraz na ujawnienie subtelnych zmian w obrazie mikrostruktury po przeprowadzonych wybranych obróbkach termicznych związanych z procesami wytwarzania przyrządów świecących.

LITERATURA

1. Figielski T., *Acta Phys. Pol.*, t. 33, No 2, 1968, 193
2. Kittler M., *Krist. und Techn.*, t. 15, No 2, 1980, 185
t. 15, No 5, 1980, 575
3. Leamy H.J., *J. Apply. Phys.*, t. 53, No 6, 1982, R51
4. Donolato C., *Optik.*, t. 52, No 1, 1978/79, 19
5. Donolato C., *Apply. Phys. Lett.*, t. 34, No 1, 1979, 80
6. Pasemann L., *Ultramicroscopy*, t. 6, 1981, 237
7. Beer M., Menninger H., Raidt H., Rohrbeck W., *Phys. Stat. Sol. /a/*, t. 61, 1980, 365
8. de Kock J.R., Ferris S.D., Kimerling L.C., Leamy H.J., *J. Appl. Phys.*, t. 48, No 1, 1977, 301
9. Ouramazd A., Booker G.R., *Phys. Stat. Sol. /a/*, t. 55, 1979, 771
10. Ouramazd A., *Crys. Res. and Technol.*, t. 16, No 2, 1981, 137
11. Blumtritt H., Gleichmann R., Heydenreich J., Johansen H., *Phys. Stat. Sol. /a/*, t. 55, 1979, 611
12. Heydenreich J., Blumtritt H., Gleichmann R., Johansen H., *Cryst. Res. and Technol.*, t. 16, No 2, 1981, 133
13. Pasemann L., Blumtritt H., Gleichmann R., *Phys. Stat. Sol. /a/*, t. 70, 1982, 197
14. Schiller C., Boulou M., *Philips Tech. Rev.*, t. 35, No 9, 1975, 239
15. Dupuy M., *Journal de Physique*, t. 44, No 9, 1983, C4-277
16. Darby D.B., Booker G.R., *J. Mat. Science*, t. 12, 1977, 1827
17. Goworkow A.W., Drużinina Ł.W., *Izw. Ak. Nauk SSSR, Ser. Fiz.*, t. 41, No 5, 1977, 987
18. Everhart T.E., Hoff P.H., *J. Apply Phys.*, t. 42, 1971, 5837
19. Thornton P.R., *Scanning Electron Microscopy Chapman and Hall*, cz. 9, 1968, 228
20. Wu C.J., Wittry D.B., *J. Appl. Phys.*, t. 49, No 5, 1978, 2827
21. Kamm J.D., *Sol. St. Electr.*, t. 19, 1976, 921
22. Jastrzębski L., Gatos H.C., Łagowski J., *J. Appl. Phys.*, Vol. 48, No 4, 1977, 1730
23. Wright Jenkins M., *J. Electrochem. Soc.*, t. 124, No 5, 1977, 757
24. ASTM, F416-84, *Standard Test Method for Detection of Oxidation Induced Defects in Polished Silicon Wafers*, 1984, 396
25. Varshni Y.P., Garlick G.E.J., Junowicz A.E., *Rekombinacja promienista w półprzewodnikach*, PWN 1975
26. Cussano A., *Solid State Comm.*, t. 2, 1964, 353
27. Gimielfarb F.A., Goworkow A.W., Fistul W.J., *Izw. Ak. Nauk SSSR, Ser. Fiz.*, t. 38, No 7, 1974, 1410
28. Kyser D.F., Wittry D.B., *The Electron Microprobe*, Wiley New York, 1966
29. Abrahams M.S., Weisberg L.R., Buiocchi C.J., Blanc J., *J. Mat. Science*, t. 4, 1969, 223
30. Pawłowska M., Hruban A. - praca będzie publikowana
31. Berkowa A.B., Boronowowa E.K., Bruk A.S., Goworkow A.B., Dmitriewa Ł.A., Twirowa E.A., *Izw. Ak. Nauk SSSR, Sw. Fiz.*, t. 48, No 12, 1984, 2437

