

## Centra defektowe w warstwach epitaksjalnych $\text{GaAs}_{0,6}\text{P}_{0,4}$

### 1. WSTĘP

Warstwy epitaksjalne  $\text{GaAs}_{0,6}\text{P}_{0,4}$  są materiałem wyjściowym, służącym głównie do wytwarzania przyrządów elektroluminescencyjnych /diody, wskaźniki alfanumeryczne/, emitujących światło o barwie czerwonej. Pomimo wielu praktycznych zastosowań sprawność kwantowa tych przyrządów jest obecnie jeszcze niewielka wskutek dużej intensywności niepromienistej rekombinacji nośników ładunku, spowodowanej istnieniem centrów defektowych w pobliżu złącza p-n. Centra te charakteryzują się głębokimi poziomami energetycznymi i są związane z dyslokacjami lub defektami punktowymi, takimi jak: wakanse, kompleksy wakans-domieszka i defekty antystrukturalne.

Struktura defektowa materiału w obszarze złącza p-n jest zależna zarówno od rodzaju i koncentracji defektów w materiale wyjściowym jak również od warunków wytwarzania złącza p-n. Określenie przemian, jakim ulegają defekty w materiale wyjściowym podczas wytwarzania złącza p-n /najczęściej wytwarzanego w procesie dyfuzji cynku/, stało się w ostatnich latach możliwe dzięki niestacjonarnej pojemnościowej spektroskopii głębokich poziomów /DLTS/. Metodę tę można bowiem szybko określać widma stanów energetycznych defektów, istniejących w warstwie ładunku przestrzennego, zarówno złącz p-n jak i diod Schottky'ego.

W ramach niniejszej pracy metodę DLTS wykorzystano do badań centrów defektowych, istniejących w warstwach  $\text{GaAs}_{0,6}\text{P}_{0,4}$ .

bezpośrednio po procesie epitaksji, a także centrów istniejących w tych warstwach po procesie dyfuzji cynku /ZnP<sub>2</sub>, 700°C/. Otrzymane wyniki pozwoliły na wyciągnięcie wniosków dotyczących optymalizacji struktury defektowej tych warstw.

## 2. METODYKA BADAŃ

Badania centrów defektowych przeprowadzono za pomocą próbek w postaci diod Schottky'ego oraz w postaci dyfuzyjnych diod elektroluminescencyjnych /DEL/ typu CQYP-40. Warstwy epitaksjalne GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>, będące materiałem wyjściowym dla DEL, otrzymywane były z fazy gazowej przy zastosowaniu następujących reagentów: AsH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>, Ga, HCl, H<sub>2</sub>. Warstwy te osadzano na silnie domieszkowanych podłożach GaAs o orientacji <100> z odchyleniem 2-3° w kierunku <110>. Grubość warstwy przejściowej /o zmiennym x/ wynosiła około 25 μm, zaś grubość warstwy o stałym x /0,38-0,39/ zawierała się w przedziale /20-50/ μm. Wszystkie badane warstwy były domieszkowane tellurem a koncentracja elektronów wynosiła /0,3-3/·10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup>.

Diody Schottky'ego wytwarzane były poprzez naniesienie kontaktu omowego na powierzchnię GaAs, a następnie naporowanie złota na powierzchnię warstwy GaAs<sub>0,6</sub>P<sub>0,4</sub> w próżni ~ 10<sup>-7</sup> Tr. Kontakt omowy stanowiła warstwa indu naporowana w próżni ~ 10<sup>-5</sup> Tr i wtapiana w temperaturze 250°C. Przed naporowaniem Au, powierzchnię warstw GaAs<sub>0,6</sub>P<sub>0,4</sub> trawiono w mieszanke H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O /5:1:1/ przez ~ 20 s w temperaturze 40°C. Złoto naporowywano przez maskę molibdenową, w której znajdowały się kwadratowe otworki o boku 0,4 mm. Charakterystyki C<sup>-2</sup> /V<sub>A</sub>/ otrzymanych diod Schottky'ego były liniowe /zakres napięć od +0,8 do -4 V/ a napięcie odcięcia wynosiło 1,4-1,6 V.

Złącza p-n diod elektroluminescencyjnych CQYP-40 wytwarzano w procesie dyfuzji cynku ze źródła w postaci ZnP<sub>2</sub>. Temperatura źródła wynosiła 460°C, a czas trwania procesu dyfuzji był równy 30 s. Dyfuzję prowadzono w temperaturze 700°C. Charakterystyki C<sup>-2</sup> /V<sub>A</sub>/ złącz p-n, zmierzone w zakresie napięć od +1 V do -7 V, były liniowe a napięcie odcięcia wynosiło 1,7 V. Pomiarów światłości DEL przeprowadzono przy prądzie 20 mA.

Pomiary widm głębokich poziomów metodą niestacjonarnej spektroskopii pojemnościowej /DLTS/ przeprowadzono za pomocą spektrometru produkcji węgierskiej, a także przy wykorzystaniu własnego zestawu pomiarowego, którego szczegółowy opis przedstawił został w pracy [1]. W obu przypadkach do detekcji relaksacyjnych zmian pojemności, spowodowanych skokową zmianą napięcia polaryzacji, służył nanowoltomierz homodynowy. Głębokie poziomy energetyczne określano na podstawie

temperaturowych zależności odwrotności szybkości emisji elektronów za pomocą analizy regresji liniowej, przeprowadzonej metodą najmniejszych kwadratów.

Łamki dyslokacyjne na powierzchni warstw  $\text{GaAs}_{0,6}\text{P}_{0,4}$  ujawniano poprzez selektywne trawienie chemiczne w stopionym KOH.

### 3. OMÓWIENIE WYNIKÓW

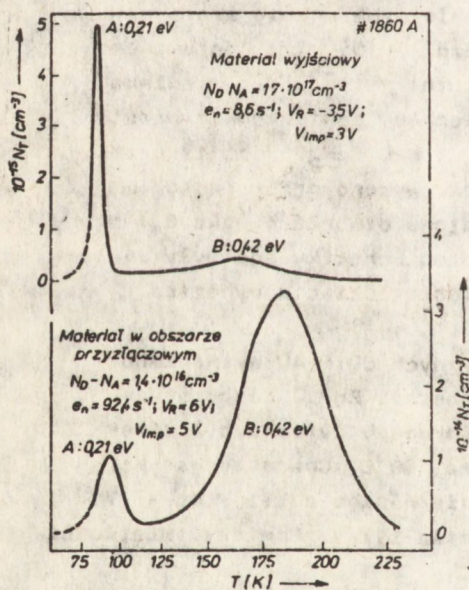
Przeprowadzone badania wykazały, że bezpośrednio po procesie wzrostu w warstwach epitakcyjnych  $\text{GaAs}_{0,6}\text{P}_{0,4}$  istnieją trzy rodzaje centrów defektowych: centra A, centra B, centra B', których energie aktywacji wynoszą odpowiednio:

$$\Delta E_A = /0,21 \pm 0,02/ \text{ eV}$$

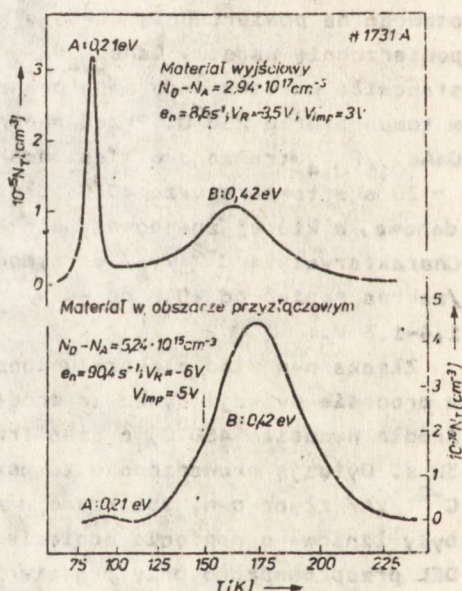
$$\Delta E_B = /0,42 \pm 0,02/ \text{ eV}$$

$$\Delta E_{B'} = /0,30 \pm 0,02/ \text{ eV}$$

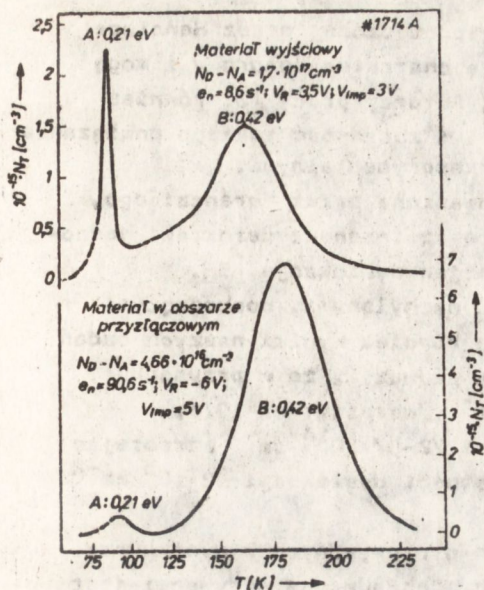
Podobne wyniki uzyskali autorzy prac [2-4], wykazując przy tym, że relaksacyjne zmiany pojemności związane z termiczną emisją elektronów z tych centrów są nieeksponencjalne.



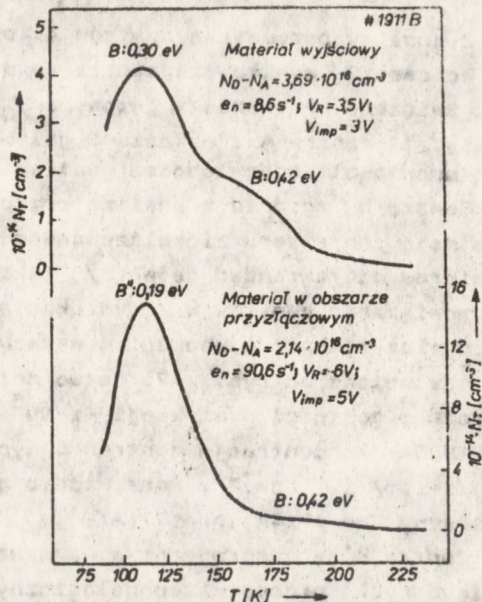
Rys. 1. Porównanie widm głębokich poziomów - dla materiału wyjściowego i dla przyłączeniowego obszaru typu n diod elektroluminescencyjnych wytworzonych z tego materiału /światłość  $\approx 0,32$  mcd/



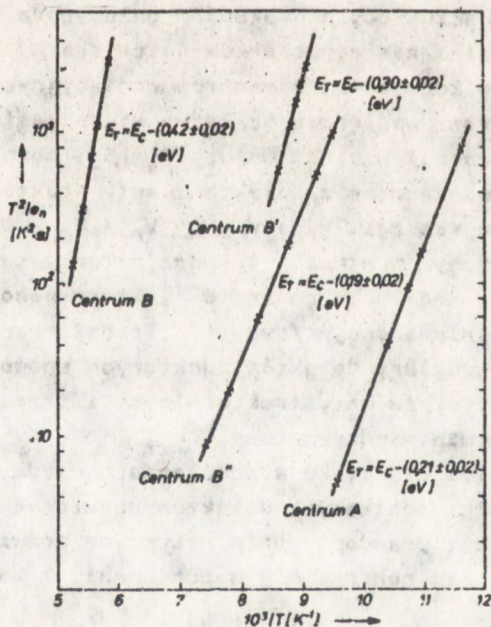
Rys. 2. Porównanie widm głębokich poziomów - dla materiału wyjściowego i dla przyłączeniowego obszaru typu n diod elektroluminescencyjnych wytworzonych z tego materiału /światłość  $\approx 0,24$  mcd/



Rys. 3. Porównanie widm głębokich poziomów - dla materiału wyjściowego o dużej koncentracji Te i dla przyłączowego obszaru typu n diod elektroluminescencyjnych wytworzonych z tego materiału /światłość  $\approx 0,12 \text{ mcd}$ /



Rys. 4. Porównanie widm głębokich poziomów - dla materiału wyjściowego o nietypowo zdefektowanej strukturze i dla przyłączowego obszaru typu n diod elektroluminescencyjnych wytworzonych z tego materiału /światłość  $\approx 0,06 \text{ mcd}$ /

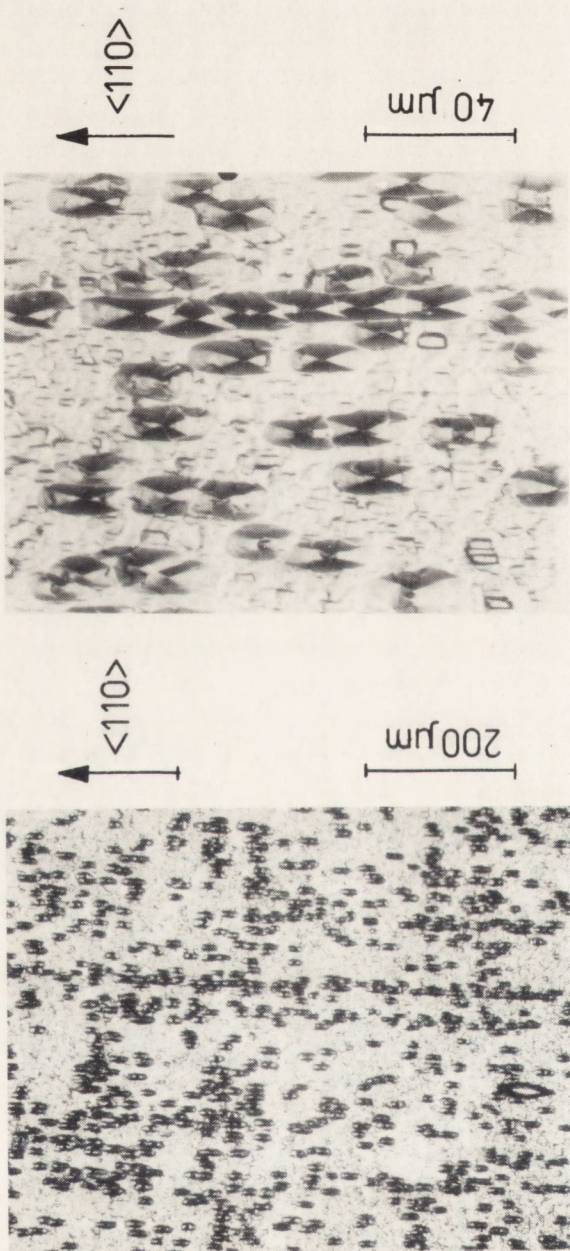


Rys. 5. Temperaturowe zależności odwrotności szybkości emisji elektronów dla centrów defektowych występujących w badanych warstwach epitaksjalnych  $\text{GaAs}_{0,6}\text{P}_{0,4}$

Z analizy parametrów centrów A, przeprowadzonej przez Henninga i Thomasa [2] wynika, że centra te mają charakter donorowy i mogą być związane z wakansami galowymi  $V_{Ga}$ . Autorzy pracy [3] również powiązali centra A z wakansami galowymi i zasadność takiego powiązania udokumentowali odpowiednimi wynikami eksperymentalnymi.

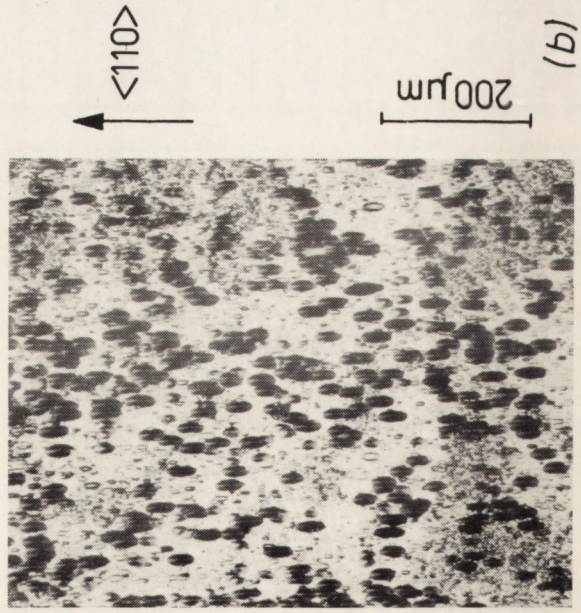
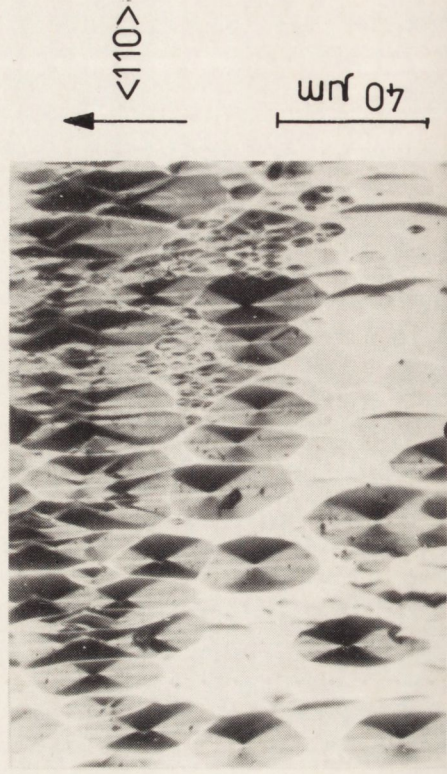
Centra B, zgodnie z analizą przeprowadzoną przez Ferenczi'ego, nie mają charakteru zlokalizowanego i są związane z defektami jednowymiarowymi /extended defects/, takimi jak dyslokacje [5]. Na powiązanie centrów B z dyslokacjami nachylonymi, pochodzącymi od dyslokacji niedopasowania, wskazują również wyniki naszych badań przedstawione na rys. 1-7. Łatwo można zauważyć, że w przypadku warstw o gęstości dyslokacji  $\sim 1 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$  /warstwy: nr 1911, nr 1860A/ koncentracja centrów B wynosi  $/2-5/ \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  wzrastając do  $/1-1,5/ \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  w warstwach o gęstości dyslokacji  $\sim 2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$  /warstwy: nr 1714A, nr 1731A/.

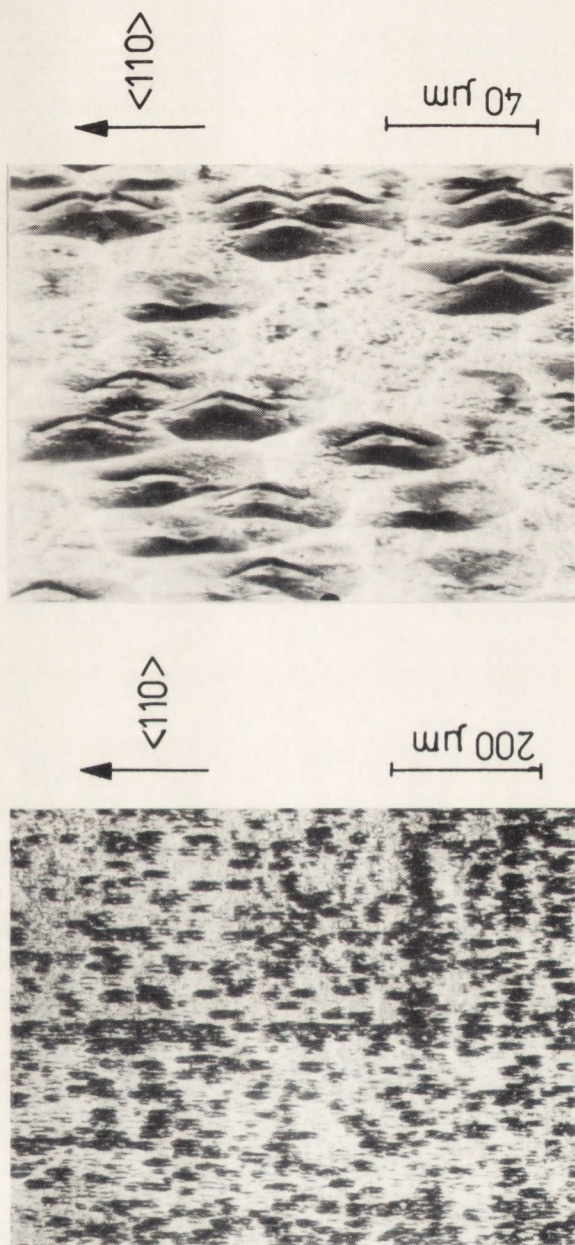
Centra B' są obserwowane w warstwach otrzymywanych w wyniku tzw. "nieudanych" procesów technologicznych. Ich energia aktywacji jest zgodna z energią aktywacji centrów defektowych generowanych w warstwach epitaksjalnych  $\text{GaAs}_{0,6}\text{P}_{0,4}$  wskutek napromieniowywania ich strumieniem elektronów o energii 1 MeV [6]. Centra te, podobnie jak centra radiacyjne, powodują silną kompensację warstw  $\text{GaAs}_{0,6}\text{P}_{0,4}$  i degradują ich własności elektroluminescencyjne. Ponadto są one prawdopodobnie związane z defektami punktowymi, które powodują znaczny ubytek wakansów galowych w materiale, gdyż podczas ich obecności nie są obserwowane centra A /rys. 4/. Biorąc pod uwagę fakt, że koncentracja centrów radiacyjnych zależy od zawartości fosforu oraz uwzględniając łatwą migrację fosforu /znacznie łatwiejszą niż arsenu/ w sieci  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  [6], można przypuszczać, że centra B' związane są z defektami antystrukturalnymi  $P_{Ga}$ , powstającymi w wyniku reakcji:  $P_P + V_{Ga} \rightleftharpoons V_P + P_{Ga}$ . W procesie dyfuzji cynku, prowadzonym w atmosferze par fosforu, może następować transformacja centrów B' w centra B'', które powodują silne wygaszanie elektroluminescencji /rys. 4/. Transformacja ta jest związana ze zmianą struktury defektów punktowych spowodowaną prawdopodobnie rozpadem defektów antystrukturalnych i przechodzeniem atomów fosforu w położenia międzywęzłowe  $/P_{Ga} \rightleftharpoons PP_1 + V_{Ga}, V_{Ga} + \rightleftharpoons Zn_{Ga}^- + e^+ /$  oraz pojawieniem się cynku w położeniach międzywęzłowych  $/Zn_1^{2+}/$  [7]. Pojawienie się dodatkowych defektów punktowych związanych z obecnością cynku jest prawdopodobnie przyczyną prawie czterokrotnego wzrostu koncentracji centrów B'' w porównaniu z koncentracją centrów B'.



(a)

Fot. 6. Obrazy jamek dyslokacyjnych, ujawnionych na płaszczyźnie  $\{100\}$  warstw  $\text{GaAs}_{0,6}\text{P}_{0,4}$  o różnych widmach glebo-  
kich poziomów:  
a) warstwa nr 1911B, gęstość dyslokacji  $\sim 1,3 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$ ,  
b) warstwa nr 1860A, gęstość dyslokacji  $\sim 1,1 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$ .





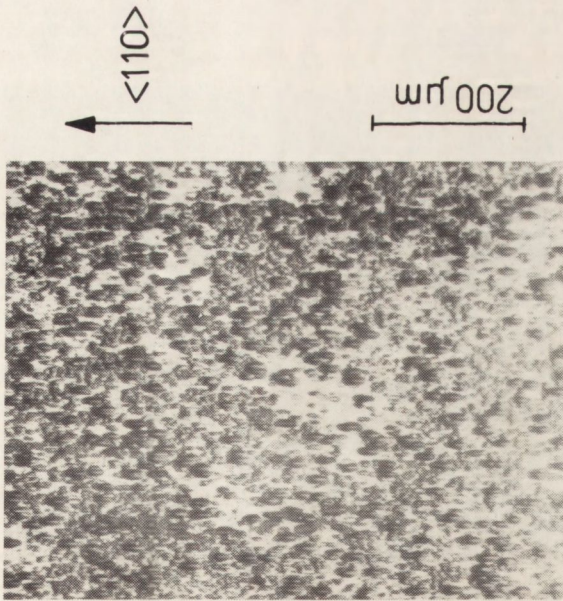
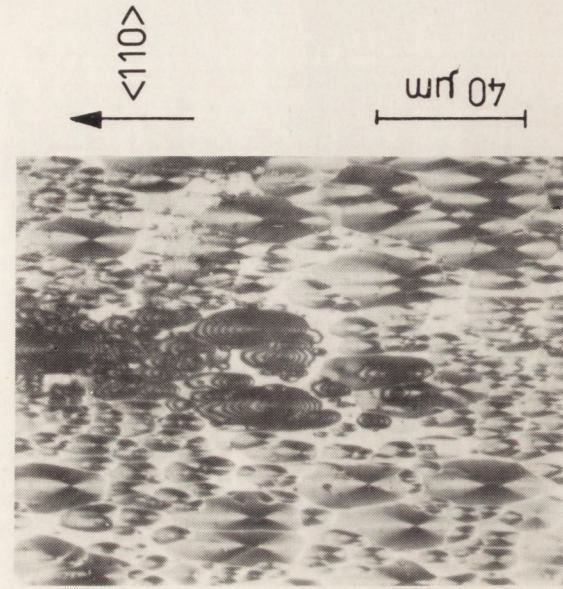
(a)

Fot. 7. Obrazy jamek dyslokacyjnych, ujawnionych na płaszczyźnie  $\{100\}$ , warstw  $\text{GaAs}_{0.9}\text{P}_{0.1}$  o podobnych widmach gęstości poziomych:

a) warstwa nr 1714A, gęstość dyslokacji  $\sim 1,8 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$ ,

b) warstwa nr 1731A, gęstość dyslokacji  $\sim 2,3 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$ .





(b)

Po procesie dyfuzji cynku obserwowany jest także wzrost koncentracji centrów B, również powodujących zmniejszenie sprawności kwantowej DEL /rys. 2, rys. 3/. Przyrost ten jest szczególnie duży w przypadku warstw silnie domieszkowanych tellurem o koncentracji elektronów  $\sim 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Zjawisko to jest wynikiem generacji dodatkowych dyslokacji niedopasowania spowodowanej różnicą pomiędzy promieniem atomowym cynku /1,31 Å/ i zastępowanego w sieci GaAs<sub>0,6</sub>P<sub>0,4</sub> galu /1,26 Å/. Ich gęstość w obszarze przyłączeniowym, a zatem i objętościowa gęstość stanów dyslokacyjnych, proporcjonalna jest do gradientu koncentracji cynku [8].

Spadek koncentracji centrów A, obserwowany w obszarze przyłączeniowym DEL przy jednoczesnej kompensacji materiału w tym obszarze /rys. 1-3/, potwierdza powiązanie centrów A z wakansami galowymi, które w procesie dyfuzji wypełniane są atomami cynku.

#### 4. PODSUMOWANIE

1. Porównano widma głębokich poziomów, ilustrujące zmiany w strukturze defektowej warstw epitaksjalnych GaAs<sub>0,6</sub>P<sub>0,4</sub>, zachodzące w wyniku dyfuzji cynku ze źródła ZnP<sub>2</sub>.
2. Wykryto cztery rodzaje centrów defektowych: A, B, B', B'', których energia aktywacji względem dna pasma przewodnictwa wynosi odpowiednio: 0,21 eV, 0,42 eV, 0,30 eV, 0,19 eV.
3. Występujące razem centra A i B obserwowane są w materiałach wyjściowych otrzymywanych przy prawidłowym przebiegu procesu osadzania. Centra B' obserwowane są w warstwach otrzymywanych w przypadku niekontrolowanego zakłócenia procesu osadzania.
4. Po procesie dyfuzji cynku koncentracja centrów A silnie maleje zaś koncentracja centrów B wzrasta. Przyrost koncentracji centrów B zależy jest od gęstości dyslokacji w materiale wyjściowym i od koncentracji donorów.
5. Centra B'' powstają w wyniku transformacji centrów B', zachodzącej podczas dyfuzji cynku. Koncentracja centrów B'' w obszarze przyłączeniowym jest kilkakrotnie większa od koncentracji centrów B' w materiale wyjściowym.
6. Otrzymane rezultaty porównano z opublikowanymi wynikami badań centrów defektowych w warstwach epitaksjalnych GaAs<sub>0,6</sub>P<sub>0,4</sub> i sformułowano przesłanki umożliwiające prawdopodobną identyfikację określonych centrów defektowych. Wynika z nich, że centra A związane są z wakansami galowymi, zaś centra B - z dyslokacjami /w szczególności z dyslokacjami nachylonymi, których źródłem są dyslokacje

niedopasowania/. Centra B<sup>+</sup> mogą być przypuszczalnie związane z defektami antystrukturalnymi P<sub>Ga</sub>.

7. Materiał wyjściowy o dobrych własnościach elektroluminescencyjnych powinien mieć odpowiednią strukturę defektową, tzn. powinien charakteryzować się dużą koncentracją wakansów galowych  $\sim 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  i jednocześnie małą gęstością dyslokacji nachylonych  $\sim 1 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$ .

/Praca przedstawiona na II Konferencji Naukowej - TECHNOLOGIA ELEKTRONOWA "ELTE 84" w Ryni 16.VI.1984 r., wyróżniona przez organizatorów/

#### LITERATURA

1. Lamperaki J., Kamiński P.: Materiały Elektroniczne nr 3/39/, s. 7, 1982
2. Henning I.D., Thoms H.: Solid-State Electron., vol. 25, No. 4, p. 325, 1982
3. Lou J.C., Lin M.S., Wan C.P.: J. Journal of Appl. Phys. vol. 22, No. 6, p. L336, 1983
4. Kaniewska M., Bugojski M.: Sprawozdanie z pracy naukowo badawczej Nr 2311.2.20, ITE, Warszawa 1983
5. Ferenczi G., Ooze L.: Crystal Research and Technology, 16, 2, p. 203, 1981
6. Sahade H., Nuese C.J., Herrick D.: J. Appl. Phys. vol. 41, No. 9, p. 3783, 1970
7. Sziszijanu F.S.: Diffuzja i degradacja w półprzewodnikowych materiałach i przyborach s. 67, Izd. Sztinice, Kiszniev 1978
8. Páetras E., Benbenek Z.: Materiały Elektroniczne nr 3/11/, s. 12, 1975