

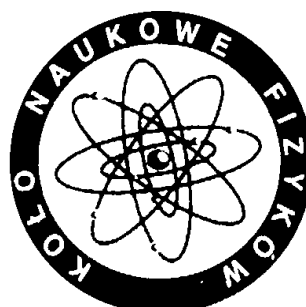
SPRAWOZDANIE Z PRAKTYKI STUDENCKIEJ  
Warszawa, lipiec 2006

# Technologia wzrostu epitaksjalnego struktur azotkowych oraz badanie własności optycznych i elektrycznych niebieskich diod LED i LD

**Justyna Szeszko i Tomasz Pietrzak**

Koło Naukowe Fizyków

Wydział Fizyki Politechniki Warszawskiej



*Opiekunowie:*

**prof. dr hab. Tadeusz Suski**  
Instytut Wysokich Ciśnień PAN

**prof. dr hab. Michał Leszczyński**  
TopGaN Ltd.



## Streszczenie

Celem praktyki było zapoznanie się z najnowszymi technologiami wytwarzania struktur półprzewodnikowych opartych na azotku galu takich jak MBE (*Molecular Beam Epitaxy*) oraz MOVPE (*Metalorganic Vapour Phase Epitaxy*), a następnie charakteryzacja własności otrzymanych struktur i przyrządów (dyfraktometria rentgenowska, charakterystyka prądowo-napięciowa, elektroluminescencja, fotoluminescencja, moc optyczna).



## Podziękowania

Pragniemy gorąco podziękować opiekunom naszej praktyki, prof. Tadeuszowi Suskiemu oraz prof. Michałowi Leszczyńskiemu za serdeczne przyjęcie, rzetelne opracowanie ambitnego programu naszej praktyki oraz wsparcie merytoryczne.

Chcielibyśmy także wyrazić naszą głęboką wdzięczność wszystkim pracownikom i doktorantom Instytutu Wysokich Ciśnień PAN i TopGaN Ltd. za okazaną życzliwość, rodzinną atmosferę pracy i umożliwienie nam czynnego udziału w prowadzonych badaniach i pracach. W szczególności dziękujemy za pomoc i współpracę Szymonowi Grzance (I-V, EL, PL), Gijowski Fransenowi (PL), Elżbiecie Litwin-Staszewskiej (Hall, TLM), Pawłowi Prystawko, Krzysztofowi Krowickiemu i Grzegorzowi Targowskiemu (MOVPE), Marcinowi Siekaczowi (MBE), Robertowi Jachymkowi (processing), Marcinowi Kryśko (XRD) oraz Agacie Bering (LD).

## Spis treści

<b>1. Informacje o miejscu praktyk.....</b>	<b>4</b>
1.1. Ogólne informacje o Instytucie Wysokich Ciśnień PAN i TopGaN Ltd.....	4
1.2. Zakres działalności Laboratorium Półprzewodników IWC PAN.....	4
<b>2. Półprzewodniki azotkowe.....</b>	<b>6</b>
2.1. Wprowadzenie.....	6
2.2. Własności fizyczne struktur kwantowych.....	6
2.3. Domieszkowanie.....	7
2.4. Budowa struktur LED i LD.....	7
2.5. Własności elektryczne diod półprzewodnikowych.....	8
<b>3. Technologie wzrostu epitaksjalnego.....</b>	<b>9</b>
3.1. Wprowadzenie.....	9
3.2. Przygotowanie podłoża.....	10
3.3. Metalorganic Vapour Phase Epitaxy (MOVPE).....	11
3.4. Molecular Beam Epitaxy (MBE).....	12
<b>4. Processing.....</b>	<b>12</b>
4.1. Quick-test.....	12
4.2. Processing laserowy.....	13
4.3. Kontakty elektryczne.....	13
<b>5. Metody charakteryzacji struktur.....</b>	<b>13</b>
5.1. Dyfraktometria rentgenowska (XRD).....	13
5.2. Pomiary transportowe — ruchliwość i koncentracja hallowska nośników .....	14
5.3. Ocena jakości kontaktów elektrycznych (TLM).....	14
5.4. Charakterystyka prądowo-napięciowa (I-V).....	15
5.5. Badanie widm foto- i elektroluminescencyjnych (PL i EL).....	16
<b>6. Podsumowanie.....</b>	<b>20</b>

## Bibliografia

1. S. Nakamura, S. F. Chichibu: *Introduction to Nitride Semiconductor Blue Lasers and Light Emitting Diodes*
2. P. Perlin, M. Leszczyński, T. Suski: *Group-III Nitrides: Growth, Properties and Light Emitting Devices (Handbook of Semiconductor, Nanostructures and Nanodevices edited by A. A. Balandin and K. I. Wang, vol. 4: pages 1-43, American Scientific Publishers 2006)*
3. P. Prystawko: *Wzrost i własności fizyczne epitaksjalnych warstw (AlGaIn)N/GaN hodowanych dla potrzeb optoelektroniki*
4. M. Sarzyński: *Otrzymywanie i badanie struktury krystalicznej warstw epitaksjalnych azotków*
5. E. Fred Schubert: *Light-Emitting Diodes*
6. A. Žukauskas, M. S. Shur, R. Gaska: *Introduction to Solid-State Lightning*

# 1. Informacje o miejscu praktyk

## 1.1. Ogólne informacje o Instytucie Wysokich Ciśnień PAN i TopGaN Ltd.

Celem działalności Instytutu Wysokich Ciśnień Polskiej Akademii Nauk „UNIPRESS” jest wykorzystanie metod wysokociśnieniowych dla zaawansowanych badań podstawowych oraz rozwoju nowych technologii. Aktywność Instytutu obejmuje takie obszary jak:

- fizyka ciała stałego (półprzewodniki i nadprzewodniki)
- optoelektronika („niebieska optoelektronika”, strojone diody laserowe)
- synteza nanomateriałów krystalicznych (proszki i ceramiki)
- materiały biologiczne i ochrona żywności
- urządzenia wysokociśnieniowe

Nasze praktyki odbywały się w Laboratorium Półprzewodników, którego kierownikiem jest prof. dr hab. Tadeusz Suski. W zakładzie tym prowadzone są prace naukowe w zakresie:

- wzrostu epitaksjalnego rodziny azotków
- badania własności fizycznych heterostruktur i struktur kwantowych GaN-InGaN-AlGaN
- optymalizacji technologii wytwarzania urządzeń optoelektronicznych opartych na tych strukturach
- wykorzystania metod wysokociśnieniowych do badania i strojenia diod laserowych

TopGaN Ltd. jest firmą założoną w 2001 roku przez UNIPRESS i grupę prywatnych inwestorów w celu komercjalizacji technologii wytwarzania objętościowych kryształów GaN oraz niebieskich i ultrafioletowych diod laserowych wysokiej mocy opartych na tym materiale.

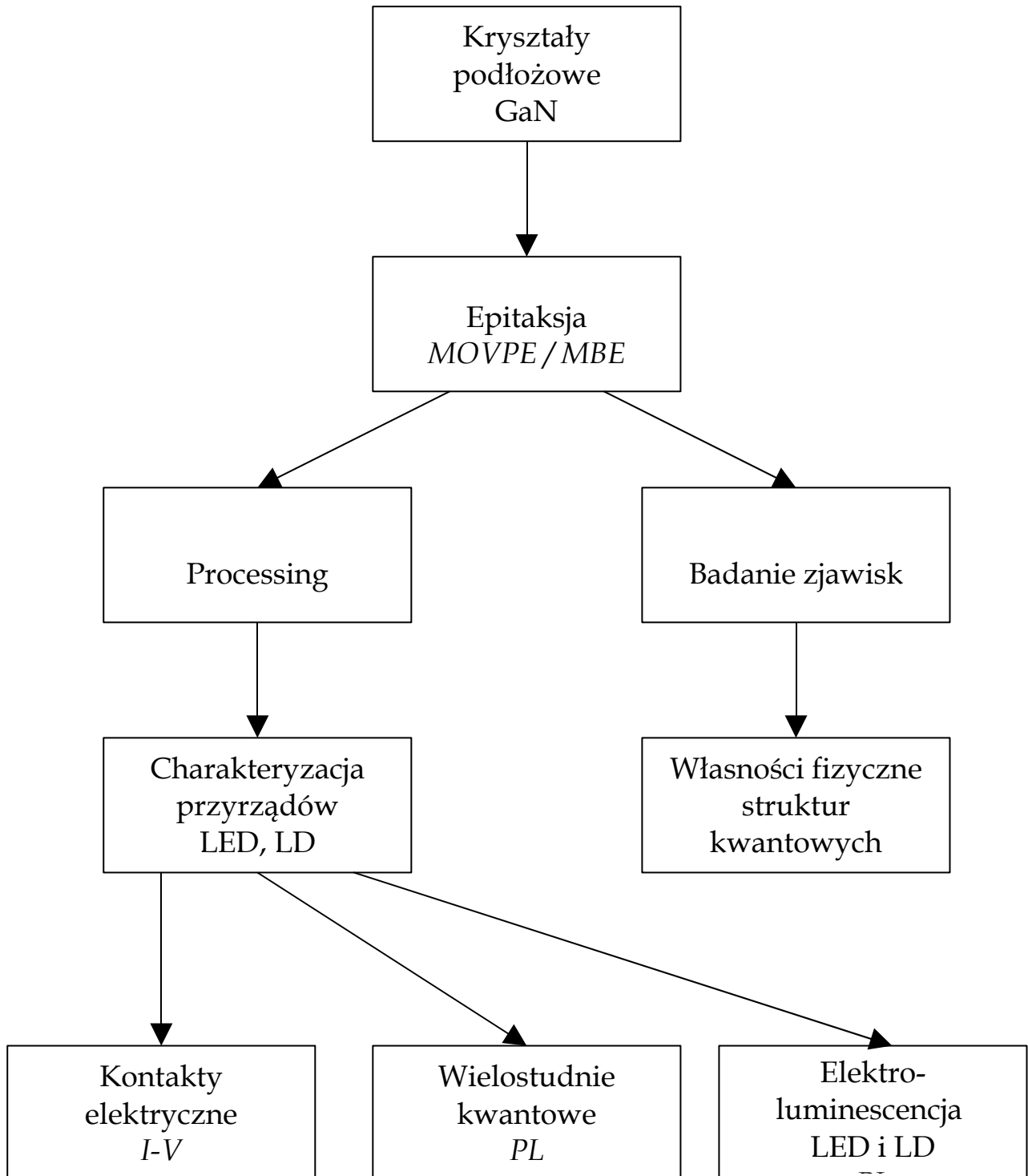
Chcielibyśmy tutaj wspomnieć o wspaniałej atmosferze, jaka panuje w Instytucie. Już po paru chwilach od przekroczenia drzwi wejściowych jest się pod wrażeniem niezwyklej serdeczności i gościnności pracowników i doktorantów. Przez cały okres naszych praktyk byliśmy chętnie przyjmowani w poszczególnych laboratoriach i zawsze mogliśmy liczyć na szczegółowe wyjaśnienia i wyczerpujące odpowiedzi na nasze liczne pytania. Należy także podkreślić, jak dużym zaufaniem obdarzyli nas nasi opiekunowie, pozwalając nam na samodzielne wykonywanie wielu ciekawych i ważnych z punktu widzenia technologicznego i naukowego czynności. Nie sposób także nie wspomnieć o godnej naśladowania tradycji lunchów, które odbywają się codziennie w samo południe, kiedy to przy wspólnym stole zbiera się większość członków „rodziny” UNIPRESS-u, tocząc wesołe rozmowy na tematy nie tylko naukowe, ale także towarzyskie i sportowe.

## 1.2. Zakres działalności Laboratorium Półprzewodników IWC PAN

Badania i prace, w których braliśmy udział, odbywały się w nowoczesnych laboratoriach umieszczonych w budynku przy ulicy Prymasa Tysiąclecia 98. Instytut dysponuje pomieszczeniami laboratoryjnymi o dużej czystości (*cleanroom*), w których przeprowadzane są wzrosty MBE i MOVPE oraz processing.

Przed przystąpieniem do szczegółowego omówienia zagadnień, z którymi spotkaliśmy się w czasie odbywania praktyk, warto przedstawić poglądowy schemat blokowy czynności wykonywanych w celu badania półprzewodnikowych struktur LED i LD.

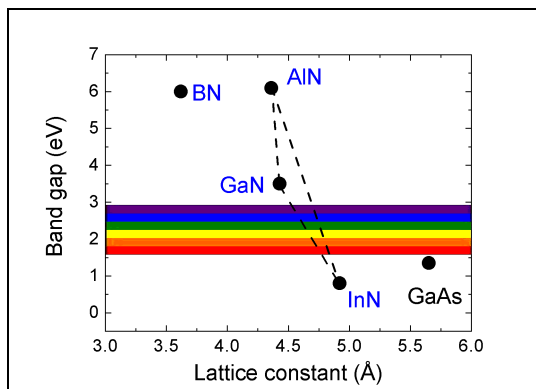
**Schemat poglądowy zakresu działalności  
Laboratorium Półprzewodników  
Instytutu Wysokich Ciśnień PAN**



## 2. Półprzewodniki azotkowe

### 2.1. Wprowadzenie

W ostatnich latach półprzewodniki azotkowe cieszą się dużą popularnością ze względu na ich interesujące własności fizyczne. Azotki grupy III posiadają prostą przerwę energetyczną, której szerokość można zmieniać w dużym zakresie spektralnym widma widzialnego i UV poprzez modyfikację składu. Przerwy energetyczne podstawowych związków podwójnych wynoszą odpowiednio: AlN — 6,2 eV, GaN — 3,4 eV, InN — 0,7 eV. Związki te krystalizują w strukturze heksagonalnej wurcytu. Warto zauważyć, że wykorzystanie półprzewodników azotkowych do



produkcji urządzeń optoelektronicznych było przez długi czas niemożliwe ze względu na powolny rozwój technologii otrzymywania tych materiałów. Trudności sprawiał głównie wzrost epitaksjalny na standardowo używanym podłożu szafirowym (znaczne, ok. 15%, niedopasowanie sieciowe) oraz otrzymanie przewodzących warstw domieszkowanych na typ p. Okazało się jednak, że mimo znacznej koncentracji dyslokacji w przypadku wzrostu na niedopasowanych podłożach, przyrządy optoelektroniczne wykazują dobrą wydajność kwantową. Sugeruje to istnienie mechanizmów fizycznych redukujących istotnie rekombinację nieradiacyjną z udziałem dyslokacji.

Należy zwrócić uwagę na unikalną możliwość wykorzystania jako podłoża do wzrostu epitaksjalnego, kryształów GaN uzyskiwanych w UNIPRESS-ie/TopGaN-ie na drodze syntezy wysokociśnieniowej.

### 2.2. Własności fizyczne struktur kwantowych

Wszystkie półprzewodnikowe związki azotkowe krystalizują głównie w heksagonalnej strukturze wurcytu. Charakteryzują się one znacznym przemieszczeniem ładunku pomiędzy kationami galu, indu i aluminium a anionami azotkowymi, co objawia się silnym charakterem jonowym wiązań. Polarność kryształów azotkowych sprawia, że wyróżnia się stronę galową (00.1) i azotową (00.-1). Wzrost epitaksjalny odbywa się na stronie galowej w kierunku osi c.

Dla omawianych struktur typowa jest również obecność mocnego wewnętrznego pola elektrycznego powstałego w wyniku polaryzacji spontanicznej i piezoelektrycznej. Polaryzacja spontaniczna wynika z polarnej struktury krystalicznej typowej dla struktury wurcytowej i jest skierowana wzdłuż osi c. W warunkach równowagi jest ona ekranowana przez ładunki powierzchniowe. Ponadto niedopasowanie sieciowe i termiczne pomiędzy podłożem a epitaksjalnymi warstwami azotkowymi lub pomiędzy kolejnymi warstwami powoduje naprężenie w płaszczyźnie wzrostu c. Naprężenie to transformuje się na naprężenie w kierunku osi c i poprzez silny efekt piezoelektryczny indukuje powstanie dodatkowego wbudowanego pola elektrycznego. Obecność silnego pola elektrycznego powoduje złamanie symetrii studni kwantowych, co prowadzi do lokalizacji nośników w przeciwnych rogach studni (*Quantum Confined Stark Effect*).

Warto zaznaczyć, że wzrost warstw epitaksjalnych AlGaN-u jest ograniczony ze względu na grubość i zawartość aluminium, gdyż materiał ten charakteryzuje się mniejszą stałą sieci niż GaN. Prowadzi to do pęknięcia warstw AlGaN-u i do powstania licznych dyslokacji.

Natomiast w przypadku wzrostu InGaN-u charakterystyczna jest segregacja wprowadzanych atomów indu i tworzenie się obiektów o strukturze kropek kwantowych. Wynikające stąd silne fluktuacje potencjału przyczyniają się do silnej lokalizacji nośników w obszarze tych warstw. W rezultacie ograniczona jest dyfuzja nośników w kierunku nieradiacyjnych centrów rekombinacji, a tym samym zmniejszony jest ujemny wpływ dyslokacji na wydajność świecenia.

### 2.3. Domieszkowanie

Istotną cechą półprzewodników jest możliwość modyfikowania ich struktury energetycznej poprzez intencjonalne wprowadzanie domieszek. Celem domieszkowania jest nie tylko utworzenie złącza n-p, ale także ekranowanie wewnętrznego pola elektrycznego w obszarze studni kwantowych.

Najczęściej używanym donorem elektronów dla kryształów azotkowych jest krzem. Tworzy on płytkie poziomy donorowe (o energii aktywacji ok. 30meV) i jest dobrze rozpuszczalny w azotkach, co ułatwia osiągnięcie dużych koncentracji nośników. Ponadto dodatkowe poziomy donorowe związane są z nieintencjonalnymi domieszkami takimi jak tlen i wodór oraz z wakansami azotowymi.

O ile domieszkowanie na typ n zostało dobrze opanowane, o tyle otrzymanie przewodzącej warstwy domieszkowanej na typ p stanowiło przez długi czas wielkie wyzwanie. Obecnie jako akceptora używa się atomów magnezu. Energia aktywacji magnezu jest bardzo wysoka (150meV), przez co w temperaturze pokojowej tylko 1% domieszek jest zjonizowanych. Ponadto akceptory są kompensowane przez donory związane z nieuniknioną obecnością tlenu w strukturach kryształów. W rezultacie warstwy typu p bezpośrednio po wzroście są nieprzewodzące. W celu ich aktywacji, stosuje się wygrzewanie w temperaturze 600°C, jednak koncentracja nośników nie przekracza  $10^{18}\text{cm}^{-3}$ , a oporność warstw typu p jest o kilka rzędów wielkości większa niż typu n (odpowiednio 1-10  $\Omega\text{cm}$  w por. z 0,001-0,01  $\Omega\text{cm}$ ).

### 2.4. Budowa struktur LED i LD

O wyjątkowości diod LED i LD produkowanych przez TopGaN decyduje podłoże, które stanowią objętościowe kryształy azotku galu (*bulk-GaN*). Hodowane są one w warunkach bardzo wysokiego ciśnienia (ok. 15 tys. atm.) i w wysokiej temperaturze (1500°C). Zastosowanie tak ekstremalnych warunków podyktowane jest wysoką temperaturą topnienia GaN-u (ok. 2500°C przy 45 tys. atm.). Stąd, w przeciwieństwie do innych półprzewodników, wzrost odbywa się poprzez rozpuszczanie zdysocjowanych cząsteczek azotu w ciekłym galu. Należy tutaj wspomnieć, że metoda ta pozwala uzyskiwać wysokiej jakości kryształy GaN-u o znikomej koncentracji dyslokacji ( $10\text{-}100\text{cm}^{-2}$ ). Jest ona unikalna w skali światowej.

Istotną rolę, przede wszystkim w strukturze laserowej, odgrywają okładki (*cladding layer*) domieszkowane odpowiednio na typ n i p. Często mają one strukturę supersieci SLS (*Strained Layer Superlattice*), tzn. składają się z kilkudziesięciu do kilkuset warstw AlGaN-u na przemian z GaN-em. Mają one podwójne znaczenie: działają jako okładki falowodu utrzymując światło w obszarze aktywnym oraz zmniejszają naprężenia poprzez relaksację sieci.

W przypadku diod LED światło z obszaru aktywnego emitowane jest we wszystkich kierunkach. Struktury laserowe wytwarzane w UNIPRESS-ie należą do laserów krawędziowych (*Edge Emitting LD*), w których światło propaguje się w falowodzie (*waveguide*) w kierunku prostopadłym do kierunku wzrostu warstw.

Warstwę aktywną stanowi układ wielostudni kwantowych (MQW — *Multi Quantum Wells*). Emisja światła zachodzi w wyniku rekombinacji promienistej elektronów i dziur wstrzykiwanych z obszarów typu n i p. Długość emitowanego światła ustala się poprzez dobór zawartości indu w warstwach studni (QW — *Quantum Well*) oraz bariery (QB — *Quantum Barrier*). Stosuje się również domieszkowanie bariery krzemem na typ n, w celu przesunięcia widma emisyjnego w kierunku fal krótkich (tzw. *blue shift*). Większość struktur, z którymi mieliśmy do czynienia, projektowanych było do świecenia linią emisyjną ok. 405nm.

Aby zapobiec rekombinacji elektronów w warstwach typu p, która objawia się poszerzeniem linii widmowej przez powstaniem dodatkowego pików w okolicach 440nm, stosuje się barierę blokującą przepływ elektronów z obszaru MQW do typu p (EBL — *Electron Blocking Layer*). Ze względu na większą masę efektywną dziur, wpływ wysokości bariery EBL na ich ruch jest znacznie mniejszy niż w przypadku elektronów. Ponadto, aby dodatkowo obniżyć wysokość bariery w paśmie walencyjnym i jednocześnie podwyższyć w paśmie przewodnictwa, stosuje się domieszkowanie magnezem na typ p. Projektując warstwę EBL należy zoptymalizować jej grubość tak, aby z jednej strony wyeliminować zjawisko tunelowania, a z drugiej strony nie zwiększać nadmiernie — i tak dużego — oporu warstwy typu p.

Ostatnią warstwą jest warstwa podkontaktowa typu p. Ma ona decydujące znaczenie dla własności elektrycznych przyrządu, m. in. znacząco wpływa na opór szeregowy całej struktury, a także jest odpowiedzialna za równomierny rozptyw prądu.

<b>Warstwa podkontaktowa</b> GaN:Mg
<b>p-cladding — warstwa SLS</b> AlGaN:Mg
<b>p-waveguide</b> GaN(:Mg)
<b>EBL</b> AlGaN:Mg
<b>Cap — GaN</b>
<b>MQW</b> QW: InGaN / QB: GaN:Si
<b>n-waveguide</b> GaN:Si
<b>n-cladding — warstwa SLS</b> AlGaN:Si
<b>Warstwa buforowa</b> GaN:Si
<b>Podłoże</b> bulk-GaN / szafir

Jedna z typowych struktur LD wzrastanych w UNIPRESS-ie

## 2.5. Własności elektryczne diod półprzewodnikowych

O własnościach elektrycznych struktur LED decydują parametry złącza p-n. W przypadku idealnym charakterystykę I-V złącza o przekroju poprzecznym A opisuje równanie Shockley'a:

$$I = I_s \left( e^{eV/kT} - 1 \right)$$

gdzie:

$I_s$  — prąd nasycenia, zależny od stałych dyfuzji elektronów  $D_n$  i dziur  $D_p$  oraz czasów życia nośników mniejszościowych (odpowiednio  $\tau_n$  i  $\tau_p$ ) w następujący sposób:

$$I_s = eA \left( \sqrt{\frac{D_p}{\tau_p}} \frac{n_i^2}{N_D} + \sqrt{\frac{D_n}{\tau_n}} \frac{n_i^2}{N_A} \right)$$



Dla diod rzeczywistych odstępstwa od idealnej charakterystyki wynikają z istnienia oporności szeregowych i równoległych. Oporność szeregową  $R_s$  spowodowana jest dodatkowym oporem kontaktów oraz warstw neutralnych. Oporność równoległa  $R_p$  może być spowodowana przepływem prądu przez defekty powierzchniowe. Wpływ oporu równoległego znaczący jest dla małych napięć (poniżej napięcia otwarcia), zaś wpływ oporu szeregowego uwidacznia się dla wysokich napięć. W tym zakresie charakterystyka staje się liniowa.

Przy uwzględnieniu oporności pasożytniczych, charakterystyka I-V ma postać:

$$I - \frac{V - IR_s}{R_p} = I_s \exp\left(\frac{e(V - IR_s)}{nkT}\right)$$

Dla urządzeń o wysokiej oporności równoległej zależność tę można zapisać:

$$I = I_s \exp\left(\frac{e(V - IR_s)}{nkT}\right)$$

Po wyznaczeniu napięcia i zróżniczkowaniu otrzymujemy:

$$\frac{dV}{dI} = R_s + \frac{nkT}{e} \frac{1}{I}$$

Jak widać, z zależności tej można w prosty sposób wyznaczyć oporność szeregową złącza p-n.

Zależność prądu płynącego przez złącze od napięcia jego polaryzacji w kierunku przewodzenia ma ścisły związek z procesami rekombinacji nośników mniejszościowych wstrzykiwanych do obszaru złącza. Nośniki te, na skutek gradientu koncentracji ulegają dyfuzji, a następnie rekombinacji, powodując w ten sposób emisję światła. Szybkość rekombinacji zależy od koncentracji nośników i ich czasu życia. Przy projektowaniu diod elektroluminescencyjnych, w celu zwiększenia intensywności świecenia, dąży się do uzyskania dużej szybkości rekombinacji oraz możliwie najkrótszego czasu życia. Warunki te spełnione są, gdy obszar aktywny stanowi heterozłącze bądź wielostudnia kwantowa. W strukturze takiej szerokość obszaru, w którym zachodzi rekombinacja zdeterminowana jest przez grubość warstwy aktywnej, a nie drogę dyfuzji nośników. Dzięki rozwiniętym metodom wzrostu epitaksjalnego — omawianym w następnym rozdziale — warstwa ta może być bardzo cienka. Dzięki temu wzrasta koncentracja nośników w obszarze aktywnym, co przyczynia się do bardzo pożądanego wzrostu tempa ich rekombinacji.

### 3. Technologie wzrostu epitaksjalnego

#### 3.1. Wprowadzenie

Warstwy tworzące omawiane struktury mają grubości od pojedynczych nanometrów do kilku mikrometrów. Technika pozwalającą na nanoszenie tak cienkich warstw z dużą precyzją jest epitaksja. Najbardziej popularnymi i skutecznymi metodami epitaksji są: epitaksja z wiązek molekularnych (MBE), epitaksja z metalorganików (MOVPE) oraz epitaksja wodorowo-chlorkowa (HVPE — *Hydride Vapor Phase Epitaxy*). “Cleanroom” UNIPRESS-u wyposażony jest w jeden reaktor MBE oraz trzy reaktory MOVPE (w tym dwa zaprojektowane i złożone przez pracowników instytutu we współpracy z Politechniką Wrocławską oraz komercyjny reaktor EMCORE).

W celu kontroli jakości warstw *in situ* stosuje się reflektometrię laserową. Wzrastaną warstwę z dobrym przybliżeniem można traktować jak przezroczystą płytkę płasko-równoległą, której górną powierzchnię stanowi powierzchnia graniczna powietrze-warstwa, a dolną — granica warstwa-podłoże. Amplituda fali odbitej od warstwy jest sumą amplitud fali odbitej od granicy warstwa-powietrze i fal ulegających wielokrotnemu całkowitemu wewnętrznemu odbiciu w warstwie. W rezultacie natężenie światła odbitego od warstwy jest okresową funkcją jej grubości. Maksima tej funkcji spełniają warunek:

$$2nd \cos \gamma = \lambda_0$$

gdzie:  $n$  — współczynnik załamania warstwy

$d$  — grubość warstwy

$\gamma$  — kąt załamania

$\lambda_0$  — długość fali światła w próżni

Znając przebieg sygnału reflektometrii w czasie wzrostu można wyznaczyć średnią prędkość wzrostu:

$$v = \frac{d}{t} = \frac{\lambda_0}{2tn \cos \gamma}$$

gdzie  $t$  – odstęp czasowy pomiędzy kolejnymi maksimami sygnału.

Informacje dostarczone dzięki zastosowaniu tej metody ułatwiają dobranie odpowiednich warunków termodynamicznych procesu. W reaktorach znajdujących się w laboratorium jako źródło światła zastosowano czerwony laser półprzewodnikowy o długości fali 673 nm i mocy 4,2 mW. Jako detektora światła odbitego użyto fotodiody.

### 3.2. Przygotowanie podłoża

Jak już wcześniej wspomnieliśmy, wzrostów dokonuje się albo na kryształach objętościowych (*bulk-GaN*), albo na podłożach szafirowych. W zależności od reaktora, w którym dokonuje się wzrostu, stosuje się bądź dwucalowe *wafery*, bądź mniejsze, prostokątne próbki.

W przypadku, gdy podłożem jest bulk, przed właściwym procesem wzrostu stosuje się tzw. templatowanie. Na wypolerowany uprzednio kryształ nanosi się kilkumikronową warstwę epitaksjalną GaN-u. Po takim procesie na powierzchni próbki uwidaczniają się ewentualne dyslokacje w formie współosiowych pierścieni widocznych pod mikroskopem.

Podłoża szafirowe myje się w rozpuszczalnikach organicznych, płucze wodą dejonizowaną i suszy w strumieniu azotu.



### 3.3. Metalorganic Vapour Phase Epitaxy (MOVPE)

Epitaksja z metalorganików jest techniką nierównowagowego wzrostu epitaksjalnego, w której wzrost zachodzi w wyniku reakcji chemicznych. Substraty reakcji pochodzą ze związków organicznych o bardzo dużej czystości, które utrzymywane są w stanie ciekłym w określonej temperaturze. Źródłem galu jest trójmetylek lub trójetylek galu (w zależności od wymaganej prędkości wzrostu), pozostałych pierwiastków grupy III są trójmetylek indu, trójmetylek aluminium, zaś domieszek bis-cyklopentadienol magnezu oraz silan. Gazy nośne (wodór oraz azot, którego źródłem jest amoniak) są wdmuchiwane do zbiorników z metalorganikami (tzw. *bubblery*) i unoszą je do komory reaktora. Przepływ gazów ściśle kontrolowany jest przez maskontrolery i „pecety” (*Pressure Controllers*).



Używane w UNIPRESS-ie reaktory są reaktorami pionowymi. Wzrost odbywa się w warunkach ciśnienia obniżonego do 100-300mBar. Duży wpływ na kinetykę zachodzących reakcji powierzchniowych ma temperatura próbki. Próbka jest umieszczona na grafitowym bloku pokrytym węglikiem krzemu (*susceptor*), który utrzymywany jest w temperaturze 770-1100°C (w zależności od rodzaju wzrastanej warstwy). W tym zakresie temperatur prędkość wzrostu jest niezależna od temperatury, a jedynie od przepływu masy w reaktorze. O jakości warstw i ostrości interfejsów decydują warunki termodynamiczne reakcji oraz czystość reagentów.

Aby zapewnić lepszy rozptył gazów (a tym samym większą jednorodność warstw), w reaktorze EMCORE *susceptor* jest wprawiany w ruch obrotowy z prędkością do 1000 obr./min. Dobrym rozwiązaniem jest komora załadunkowa (odpompowywana z powietrza przed załadunkiem i oddzielona śluzą), dzięki czemu komora reaktora nie ma kontaktu z powietrzem atmosferycznym (jak to ma miejsce w reaktorach domowej roboty). Natomiast w reaktorach domowej roboty istnieje potrzeba kilkukrotnego przedmuchiwania azotem komory reaktora przed rozpoczęciem procesu wzrostu.



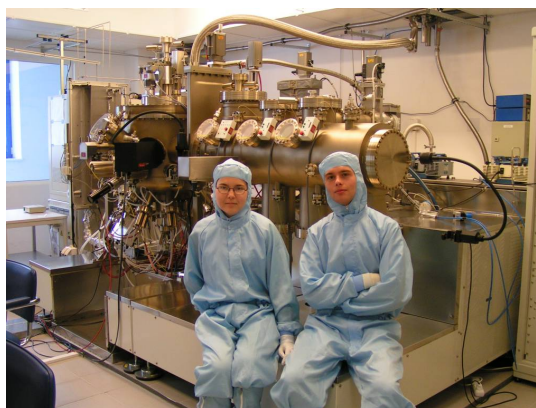
Pojemniki z metalorganikami starego reaktora MOVPE — przygotowanie reaktora do wzrostu



Wymywanie próbki z komory nowego reaktora MOVPE

### 3.4. Molecular Beam Epitaxy (MBE)

Epitaksja z wiązki molekularnej odbywa się w warunkach ultrawysokiej próżni ( $10^{-11}$  torr) oraz bardzo dużej czystości. Wzrost odbywa się przez bombardowanie próbki atomami, których źródłem są metale w fazie ciekłej znajdujące się w komórkach efuzyjnych podgrzanych do odpowiedniej temperatury. Znając zależność temperaturową prądu jonowego można poprzez regulację temperatury precyzyjnie kontrolować prędkość wzrostu. Ultrawysoka próżnia jest stosowana, aby średnia droga swobodna atomów była większa od odległości między próbką a komórkami efuzyjnymi. Kontrolę obecności zanieczyszczeń w komorze reaktora zapewnia spektrometr masowy.



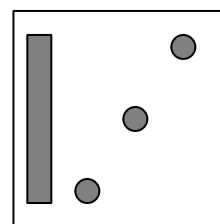
Źródłem atomowego azotu w używanym w instytucie reaktorze MBE jest plazma azotowa generowana przez częstotliwość radiową (*RF Plasma*). Metoda ta, w odróżnieniu od metody otrzymywania azotu z amoniaku, pozwala na wyeliminowanie niepożądanych domieszek wodorowych. Dodatkowo wysoka próżnia sprawia, że warstwy hodowane metodą MBE pozbawione są także donorów tlenowych, przez co gotowe struktury nie wymagają już aktywacji typu p.

Warto także zaznaczyć, że — w porównaniu z MOVPE — temperatura wzrostu jest niższa (do  $800^{\circ}\text{C}$ ), zaś prędkość wzrostu wyraźnie mniejsza. Pozwala to na precyzyjniejsze hodowanie bardziej subtelnymi (cieńszymi) warstw epitaksjalnych o znacznie ostrzejszych interfejsach.

## 4. Processing

### 4.1. Quick-test

Metodę *Quick-Test* stosuje się do optymalizacji struktur laserowych poprzez badanie analogicznych struktur LED na podłożu szafirowym. Ogromną zaletą tej metody jest fakt, że wiarygodne informacje o jakości procesu otrzymuje się po ok. godzinie od zakończenia wzrostu. Informacji tych dostarcza analiza charakterystyki prądowo-napięciowej, widma elektroluminescencyjnego oraz mocy optycznej.



Po zakończonym wzroście próbka jest nacinana diamentem. Następnie w rysy wtapiane są kontakty indowe: jeden podłużny do typu n i 3 „kropki” do typu p rozmieszczone w różnych odległościach od kontaktu typu n w celu zbadania jednorodności próbki. Próbkę, o rozmiarach ok.  $1 \times 1 \text{ cm}$  nakleja się na szkiełko podstawowe.



Tak przygotowaną próbkę umieszcza się na stoliku mikroskopu. Napięcie przykładane do kontaktów za pomocą precyzyjnych igieł (operacji tej dokonuje się pod mikroskopem). Ponadto obok igły do

kontakty typu p dołączony jest światłowód prowadzący do spektrometru w układzie do badania elektroluminescencji.

## 4.2. Processing laserowy

Struktury laserowe zoptymalizowane po *Quick-Testach* poddawane są trwającemu ok. 5 dni processingowi laserowemu. Obejmuje on mycie próbek, napylenie warstw kontaktowych, wygrzewanie (*Rapid Thermal Annealing*), fotolitografię, wytrawianie jonowe (RIE — *Rapid Ion Etching*) oraz łupanie wzdłuż płaszczyzn krystalicznych.

Tak sprocasowane lasery poddawane są testom I-V (prąd-napięcie) i I-L (prąd-moc optyczna), oraz tzw. *life-testom*. Testy I-L polegają na wyznaczeniu zależności mocy optycznej laserów w funkcji prądu w trybie pracy ciągłej bądź impulsowej. Wyznacza się wówczas najważniejsze parametry laserów, tj. prąd i napięcie progowe, wydajność nachyleniową  $dL/dI$ , zaś na *life-testach* obserwuje się zmiany parametrów laserów w funkcji czasu (po kilkaset godzin).

Chipy laserowe, które pozytywnie przejdą wszystkie testy, są montowane w obudowie. W przypadku laserów działających w modzie pracy ciągłej konieczne jest domontowanie urządzenia chłodzącego. Część azotkowych diod laserowych przeznaczonych jest do sprzedaży.

## 4.3. Kontakty elektryczne

Ważnym elementem decydującym o własnościach elektrycznych produkowanych przyrządów są kontakty elektryczne, w szczególności do — jak już wcześniej wspomnieliśmy, sprawiającej wiele trudności —warstwy typu p.

Proces tworzenia kontaktów polega na napyłaniu warstw niklu i złota na powierzchnię próbki, a następnie wygrzewaniu w atmosferze azotu i tlenu. Dąży się do uzyskania maksymalnej ruchliwości i koncentracji nośników w warstwie GaN:Mg (tzw. podkontaktowej) przy optymalnym oporze samego kontaktu. Istotne jest również uzyskanie omowego charakteru tego kontaktu.

## 5. Metody charakteryzacji struktur

### 5.1. Dyfraktometria rentgenowska (XRD)

Dyfraktometrię rentgenowską w naszym laboratorium stosowana jest do określania składu i grubości poszczególnych warstw epitaksjalnych oraz do wyznaczania parametrów sieci kryształów HVPE.

W celu określenia składu warstw epitaksjalnych, umieszczamy badaną próbkę na stoliku dyfraktometru. Pomiar przeprowadzamy w dwóch konfiguracjach. Najpierw dokonujemy rejestracji sygnału odbitego w zależności od kąta padania  $\omega$ , w celu znalezienia największego ziarna. Następnie przeprowadza się szybki pomiar w funkcji kąta  $2\theta$  (kąt między wiązką padającą a odbitą), który pozwala na oszacowanie zakresu precyzyjnego pomiaru. Ostatecznie wykonuje się pomiar precyzyjny (trwający ok. 10 minut) w konfiguracji  $2\theta/\omega$  (jednocześnie zmieniają się odpowiednio oba kąty). Następnie do zarejestrowanego sygnału dopasowywana jest krzywa teoretyczna z symulacji komputerowej obliczonej dla określonego składu i grubości badanych

warstw epitaksjalnych. W szczególności, metoda ta pozwala na szybkie określenie zawartości (z dokładnością do 0,1%) aluminium w warstwie AlGaIn-u czy In w warstwach InGaIn.

## 5.2. Pomiary transportowe — ruchliwość i koncentracja hallowska nośników

Przeprowadzone pomiary pozwalały na określenie przewodnictwa elektrycznego naniesionych warstw epitaksjalnych azotków lub struktur oraz na wyznaczenie ruchliwości i koncentracji nośników. Badaną próbkę umieszczaliśmy między biegunami silnego elektromagnesu (wytwarzającego pole o indukcji do ok. 2,5T). Elektrody rozmieszczone są na próbce w konfiguracji van der Pauwe. Oporność próbki wyznaczaliśmy na podstawie pomiaru średniego napięcia przewodzenia  $V_p$  przy ustalonym prądzie  $I$  płynącym przez próbkę:

$$\rho = \frac{\ln 2}{\pi} \frac{\overline{V_p}}{I} d$$

W celu wyznaczenia koncentracji i ruchliwości nośników stosowaliśmy dwie równoważne metody: mierzyliśmy średnie napięcie Halla przy różnych konfiguracjach pola magnetycznego lub przy różnych konfiguracjach elektrod w ustalonym polu magnetycznym. Na podstawie tak przeprowadzonych pomiarów mogliśmy wyznaczyć oporność hallowską:

$$R_H = \frac{\overline{V_H}}{I} \frac{d}{B}$$

która związana jest z koncentracją nośników prostą zależnością:

$$R_H = \frac{1}{ne}$$

Ostatecznie, na podstawie wyznaczonych uprzednio koncentracji nośników i oporności próbki, mogliśmy obliczyć także ruchliwość hallowską:

$$\mu = \frac{1}{ne\rho}$$

## 5.3. Ocena jakości kontaktów elektrycznych (TLM)

W celu określenia jakości kontaktów stosowaliśmy metodę *Transfer Length Method* (TLM). Próbka do badań sprosowana jest w ten sposób, że wytrawiane są prostokątne kontakty o stałej szerokości 1mm i grubości oraz o rosnącej liniowo odległości między kolejnymi kontaktami. Do każdego kontaktu dołączane są *bondy* (b. cienkie druty łączące badany kontakt z elektrodą).

Metoda oparta jest na założeniach, że próbka jest jednorodna, kontakty omowe, a prąd między paskami nie płynie przez całą szerokość paska, ale tylko przez jego część o szerokości  $L_T$ . W czasie pomiarów do kolejnych dwóch kontaktów dołączaliśmy napięcie ze stabilizowanego, programowalnego zasilacza sterowanego komputerowo. Następnie sprawdzaliśmy czy zmierzona charakterystyka prądowo-napięciowa jest liniowa w zakresie od -5V do 5V i wyznaczaliśmy oporność pary kontaktów.

Na podstawie zmierzonych charakterystyk widać, że z dobrym przybliżeniem oporność próbki zależy liniowo od odległości między paskami TLM i dana jest równaniem:

$$R_T = 2R_c + B \cdot L$$

gdzie:  $R_T$  — oporność wyznaczona z pomiarów I-V

$R_c$  — oporność kontaktu

$L$  — odległość między paskami

$B$  — współczynnik nachylenia dopasowanej prostej

Aktywną szerokość  $L_T$  paska biorącą udział w przewodzeniu wyznaczamy jako połowę bezwzględnej wartości miejsca przecięcia się linii regresji oporu z osią OX. Znając te wielkość oraz długość  $Z$  paska TLM (standardowo 0,1cm) możemy wyznaczyć oporność właściwą kontaktu wg wzoru:

$$\rho_c = R_c \cdot Z \cdot L_T$$

Oporność próbki możemy wyznaczyć znając grubość warstwy przewodzącej  $t$ :

$$\rho_{pr} = B \cdot Z \cdot t$$

Znając ruchliwość  $\mu$  i uprzednio wyznaczoną oporność próbki  $\rho_{pr}$  możemy wyznaczyć koncentrację nośników większościowych (dla typu p dziur):

$$p = \frac{1}{e \rho_{pr} \mu}$$

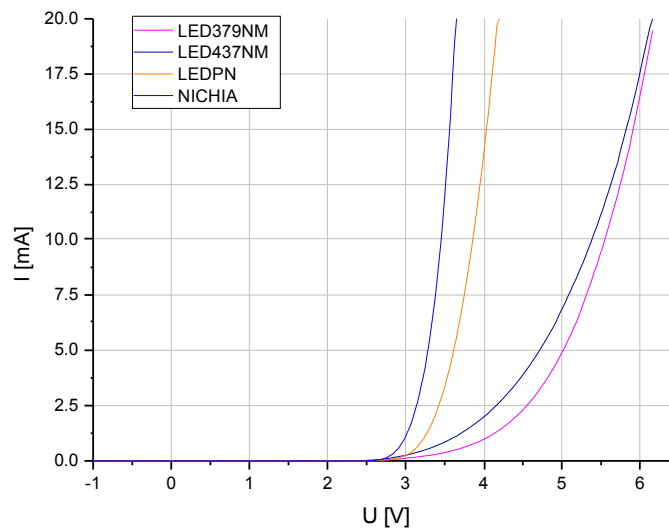
#### 5.4. Charakterystyka prądowo-napięciowa (I-V)

Z charakterystyk prądowo-napięciowych można wyznaczyć takie ważne parametry elektryczne badanych przyrządów półprzewodnikowych jak: prąd wsteczny, napięcie otwarcia i napięcia pracy przy określonych natężeniach prądu. Analiza charakterystyki I-V pozwala na ocenę stabilności i jakości badanego urządzenia.

Proces zdejmowania charakterystyki I-V jest zautomatyzowany. Akwizycję i archiwizację danych pomiarowych umożliwia aplikacja napisana w środowisku LabView. Zasilacz stosowany w układzie pomiarowym miał ograniczenie prądowe do 100mA, co było wystarczające na potrzeby przeprowadzanych przez nas pomiarów. Warto zauważyć, że pełnił on jednocześnie funkcję miernika napięcia oraz prądu.

W czasie naszych praktyk wykonywaliśmy samodzielnie szereg charakterystyk I-V dla diod w ramach *Quick-Testów*, a także kilka pomiarów dla wybranych sprocesowanych diod. Dokonaliśmy pomiarów I-V dla komercyjnej diody firmy Nichia (niebieska) i starszych egzemplarzy diod z UNIPRESS-u: diody 376nm (UV), 437nm (niebieska) i diody p-n (bez studni kwantowych, żółta). Charakterystyki zbadanych diod przedstawia poniższy wykres:

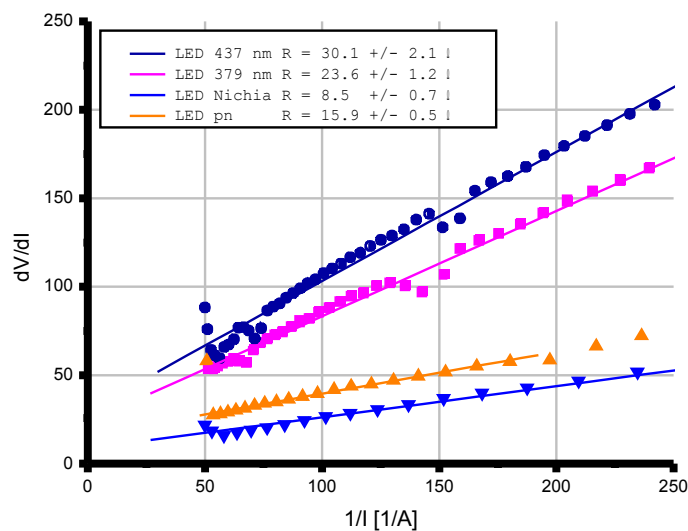
### Charakterystyki I-V diod półprzewodnikowych



Analizując otrzymane wyniki widzimy, że najlepsze parametry (najniższe napięcie otwarcia) posiada komercyjna dioda firmy Nichia. Wszystkie badane diody zachowują się stabilnie, jednak dla wyższych napięć ich charakterystyki tracą diodowy charakter i stają się liniowe.

Dlatego też wyznaczyliśmy oporności szeregowo badanych diod. Wyniki przeprowadzonych obliczeń przedstawia poniższy wykres:

### Rezystancja szeregowo diod

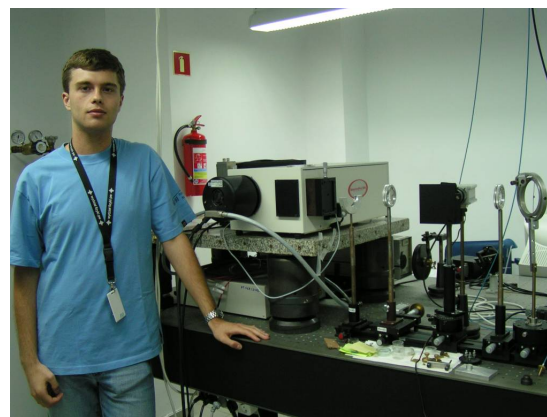


## 5.5. Badanie widm foto- i elektroluminescencyjnych (PL i EL)

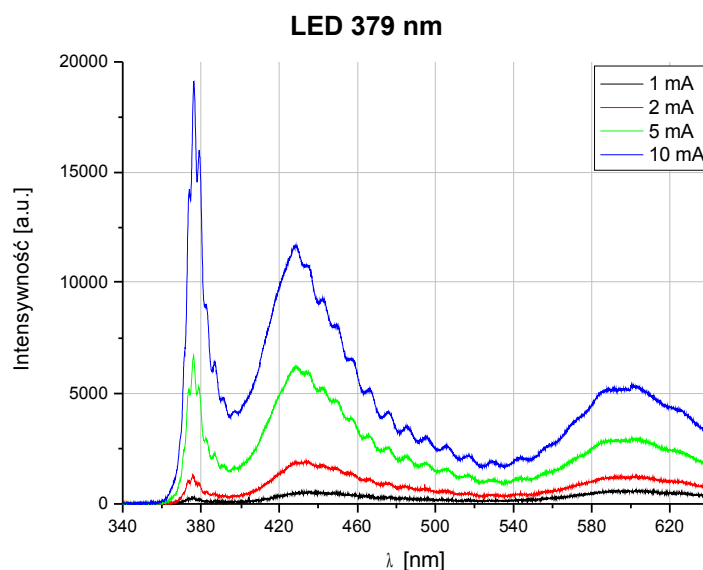
Niezmierne istotnym elementem charakteryzacji świecących struktur półprzewodnikowych — szczególnie na etapie ich technologicznego rozwoju — jest badanie ich własności optycznych. Strukturę LED można pobudzać do świecenia bądź przez polaryzację złącza p-n (elektroluminescencja), bądź przez generację nośników na skutek oświetlenia struktury światłem laserowym (fotoluminescencja).



Układ do badania EL i PL składa się ze spektrometru SpectraPro, ultrafioletowego lasera helowo-kadmowego o linii emisyjnej 325nm i mocy do 10mW, kamery CCD do podglądu badanej próbki oraz licznych soczewek, zwierciadeł i pryzmatów. O rozdzielczości widmowej spektrometru decyduje rozdzielczość siatki dyfrakcyjnej w monochromatorze (w używanym przez nas urządzeniu było to 600 rys/mm). Standardowy czas naświetlania wynosił 1000ms. Przed przystąpieniem do pomiarów należy za pomocą zespołu silników krokowych sterowanych komputerowo wyregulować położenie stolika tak, aby uzyskać możliwie najsilniejszy sygnał ze spektrometru.



W pierwszym etapie przeprowadza się pomiar widma w szerokim zakresie spektralnym (standardowo od 340 do 640nm). Pomiar taki jest wykonywany automatycznie w 5 podzakresach, a następnie sklejany w jedno ciągłe widmo. Analiza takiego spektrum pozwala na ocenę jakości świecenia badanego przyrządu. W niektórych z badanych przez nas struktur poza zamierzonym pikiem pochodzącym ze świecenia z MQW, występował pik od niepożądanego rekombinacji z typu p (w okolicach 440nm) oraz utrzymujący się na znacznym poziomie sygnał w zakresie większych długości fal (tzw. żółta luminescencja), którego źródłem jest przypuszczalnie rekombinacja w typie n. Przykład takiego widma przedstawiamy na poniższym wykresie:

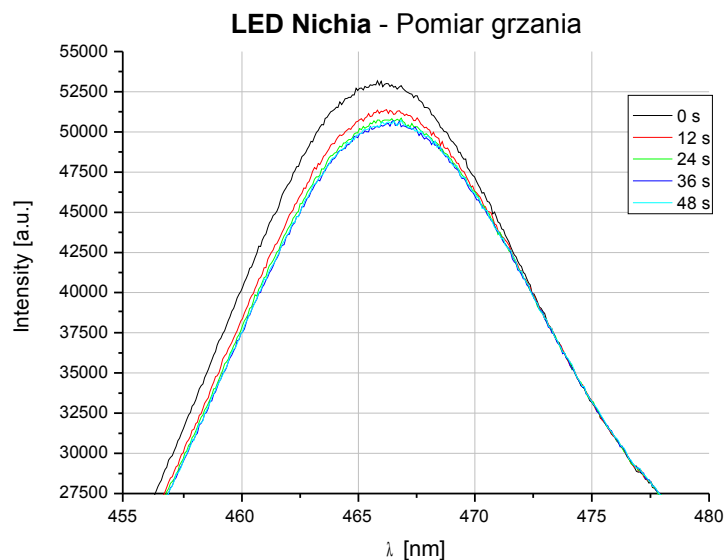


Jak można było przypuszczać, intensywność świecenia wzrasta wraz ze wzrostem prądu płynącego przez strukturę. Wynika to z faktu, że w wyniku wprowadzania nośników do obszaru aktywnego, następuje wzrost ich koncentracji w tym obszarze. Skutkuje to wzrostem szybkości zachodzących procesów rekombinacyjnych objawiającym się zwiększoną intensywnością świecenia. W przypadku struktur o małym obszarze aktywnym, dla odpowiednio dużych wartości prądu może nastąpić nasycenie intensywności świecenia — dalsze wprowadzanie nośników nie zwiększa ich koncentracji (tzw. *carrier overflow*).

Ciekawym efektem, który można zaobserwować badając widma niektórych diod, jest efekt oscylacji Fabry-Perot. Widoczne nałożone na widmo oscylacje spowodowane są interferencją światła odbitego od podłoża szafirowego i pozwalają wyznaczyć grubość tej warstwy.

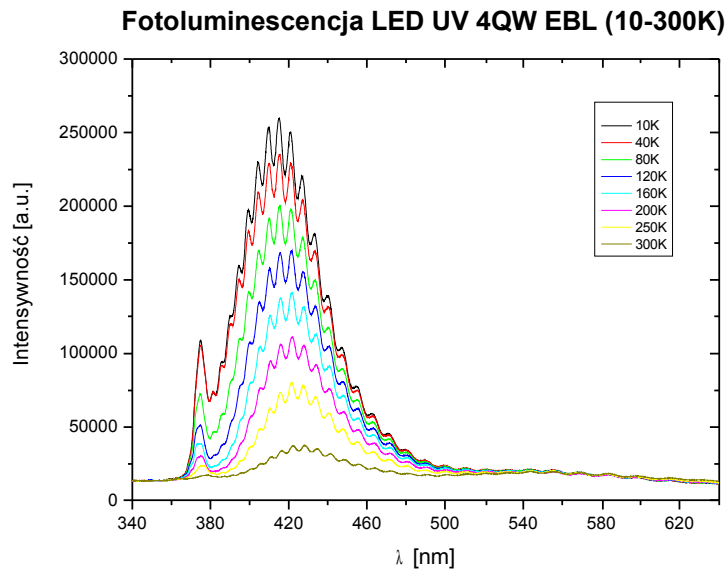
W drugim etapie pomiarów luminescencji dokonuje się pojedynczego pomiaru widma w interesującym nas zakresie w okolicach położenia maksimum. Pozwala on na dokładne wyznaczenie takich parametrów badanej próbki jak położenie maksimum i szerokość połówkowa (FWHM — *Full Width at Half Maximum*).

W celu zbadania zmian intensywności świecenia diody na skutek wzrostu jej temperatury przy przepływie relatywnie dużego prądu, zdejmowaliśmy widma w wąskim zakresie w stałym odstępnie czasu.



Z powyższego wykresu widać, że badana struktura wyraźnie grzeje się przy przepływie prądu o natężeniu 30mA. Skutkuje to spadkiem intensywności świecenia oraz przesuwaniem się maksimum widma w kierunku fal dłuższych (tzw. *red shift*). Zjawisko to wynika z faktu, iż ze wzrostem temperatury wzrasta prawdopodobieństwo obsadzenia przez elektrony w studni stanów o energii wystarczająco dużej do pokonania bariery. W takich warunkach elektrony dyfundują z obszaru MQW (*leakage current*). Powstały prąd dyfuzji wzrasta eksponencjalnie z temperaturą i powoduje znaczące obniżenie efektywności świecenia ze studni.

Celem kolejnego interesującego doświadczenia, które wykonywaliśmy podczas naszych praktyk, była obserwacja widm PL struktury diodowej z warstwą EBL domieszkowaną magnezem w zależności od temperatury w zakresie od 10K do 300K. Próbkę została umieszczona w kriostacie (z okienkami kwarcowymi) i schładzana gazowym helem. Zmierzone widma dla poszczególnych temperatur przedstawia wykres:



Na podstawie otrzymanego wykresu widać, że w miarę spadku temperatury rośnie intensywność PL oraz widmo przesuwa się w stronę fal krótszych. Takie zachowanie widm wynika z faktu, że wraz ze zmniejszaniem temperatury wyłączane zostają mechanizmy rekombinacji niepromienistej, ponadto elektronom o mniejszej energii termicznej trudniej jest pokonać barierę EBL, przez co zwiększa się prawdopodobieństwo rekombinacji promienistej, a w szczególności interesująca nas intensywność świecenia z obszaru MQW. Przesunięcie położenia maksimum widma w stronę fal krótszych wynika ze zwiększenia wartości przerwy energetycznej przy obniżaniu temperatury. Widoczny dla wszystkich widm pik w okolicach 370 nm odpowiada rekombinacji promienistej w obszarze barier InGa<sub>N</sub> o małej zawartości indu w stosunku do studni.

## 6. Podsumowanie

W czasie odbytej przez nas miesięcznej praktyki mieliśmy okazję poznać dokładnie kolejne etapy technologii wytwarzania diod laserowych. Pracownicy instytutu, po szczegółowym zapoznaniu nas z metodami ich pracy, pozwalali nam na czynny i samodzielny udział w trwających procesach wzrostu epitaksjalnego, jak i późniejszych badaniach charakterystycznych otrzymanych próbek i przyrządów.

W czasie pobytu w laboratorium MOVPE opanowaliśmy technikę przygotowanie podłoży szafirowych do wzrostu (mycie w roztworach organicznych, płukanie w wodzie dejonizowanej, suszenie w azocie) a także podstawę obsługi reaktorów (ładowanie podłoży i wyjmowanie gotowych próbek, nadzorowanie wzrostu i przygotowywanie reaktorów do następnego wzrostu). Mieliśmy także okazję przyjrzeć się procedurze napyłania kontaktów i łupania chipów laserowych.

Po zakończeniu wzrostu, wyznaczaliśmy samodzielnie zawartość aluminium w warstwie przy zastosowaniu techniki XRD. Uczestniczyliśmy także w pomiarach elektrycznych metodami hallowskimi oraz przeprowadzaliśmy badanie kontaktów elektrycznych metodą TLM.

Wiele czasu w trakcie naszej praktyki poświęciliśmy na samodzielne wykonywanie charakterystyk I-V i pomiarów EL diod metodą *quick-testu*. Obejmowało to kompleksową obsługę stanowisk I-V i EL oraz wizualizację zebranych danych w postaci wykresów sporządzonych w programie Origin.

Zostały nam również przedstawione metody pomiarów gotowych chipów laserowych, w szczególności charakteryzacja I-V i I-L oraz *life-testy*.

W trakcie praktyki mieliśmy przyjemność uczestniczyć w dwóch specjalistycznych seminariach UNIPRESS-u:

- dr hab. inż. Jan Wejher (UNIPRESS): Fotowytrawianie (*Photo Electrochemical Etching*) jako metoda wyznaczania koncentracji nośników w kryształach HVPE oraz badanie defektów za pomocą wytrawiania selektywnego (*Defect Selective Etching*).
- prof. D. Hommel (Institute of Solid State Physics, University of Bremen): Physics of nitride-based nanostructured light-emitting devices (quantum dots, micropillars).

Zostaliśmy również zaproszeni do uczestnictwa w cotygodniowych spotkaniach doktorantów UNIPRESS-u z kadrą profesorską, na których mieliśmy okazję zapoznać się z zakresem i aktualnym przebiegiem ich prac badawczych, a także mieliśmy przyjemność omówić otrzymane przez nas wyniki pomiarów.