

Damian Pucicki

ROZPRAWA DOKTORSKA

Badanie kinetyki wzrostu
heterostruktur $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}$
przeznaczonych do konstrukcji
przyrządów optoelektronicznych

PROMTOR:

Dr hab. inż. Marek Tłaczała,
Katedra Mikroelektroniki i Mikrosystemów

SŁOWA KLUCZOWE:

rozcieńczone azotki, związki półprzewodnikowe
(In,Ga)(As,N), heteroepitaksja, osadzanie, AP-MOVPE,
struktury niskowymiarowe, przyrządy optoelektroniczne

Rodzicom i Dziadkom

za to, że pokazali mi jak wygląda świat,

Źonie

za to, że świat ten upiększa.

PRZEDMOWA

Niniejsza praca została przedstawiona Radzie Naukowej Wydziału Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki Politechniki Wrocławskiej

jako rozprawa doktorska.

Prowadzone w ramach rozprawy badania naukowe były częściowo finansowane przez:

- Komitet Badań Naukowych – w ramach projektu „Badanie kinetyki wzrostu i charakteryzacja heterostruktur GaInAsN/GaAs do zastosowań w optoelektronice” – Grant 4T11B03525
- Centrum Materiałów Zaawansowanych i Nanotechnologii – w ramach projektu „Opracowanie technologii wytwarzania niskowymiarowych struktur wybranych półprzewodników AIII₂BV i AIIIN oraz metod ich charakteryzacji optycznej” – CMZiN 331977

Autor składa najszczerze podziękowania dr hab. inż. Markowi Tłaczale, za życzliwą opiekę podczas prowadzenia badań naukowych i redakcji niniejszej pracy. Dziękuje również za wszystkie cenne uwagi mające wpływ na rozwój umiejętności pracy w Laboratorium Nanotechnologii i Struktur Półprzewodnikowych, a także za zapewnienie odpowiednich warunków i stworzenie koleżeńskiej atmosfery w miejscu pracy. Autor pracy pragnie podziękować dr inż. Beacie Ścianie i dr inż. Damianowi Radziewiczowi, za poświęcony czas i przekazaną wiedzę na temat stanowiska epitaksjalnego i specyfiki prowadzenia na nim badań. Specjalne podziękowania składam dr inż. Ryszardowi Korbutowiczowi, którego cenne wszechstronne uwagi pomogły mi w redakcji pracy i przyczyniły się do kształtowania mojej osobowości jako młodego pracownika naukowego. Podziękować pragnę również Koleżankom i Kolegom, z którymi miałem zaszczyt pracować w trakcie realizacji pracy, których działalność przyczyniła się do powstania niniejszej rozprawy. Dziękuję również prof. dr hab. inż. Janowi Misiewiczowi oraz Prof. Alfredowi Forchelowi, za stworzenie możliwości pracy w Laboratorium Mikrostruktur na Technical Physics Julius-Maximilians-Universität w Würzburgu. Kolegom z Instytutu Fizyki dziękuję za udzielone konsultacje.

SPIS TREŚCI

Spis skrótów akronimów i oznaczeń	5
I. Wstęp	13
II. Cele pracy	17
III. Budowa i właściwości półprzewodnikowych roztworów stałych GaAs _{1-x} N _x oraz In _y Ga _{1-y} As _{1-x} N _x	20
3.1. Parametry strukturalne	22
3.1.1. Parametr sieciowy	24
3.1.2. Niedopasowanie sieciowe względem GaAs	25
3.1.3. Gęstość cząsteczkowa	26
3.1.4. Gęstość krystaliczna	26
3.1.5. Grubość krytyczna	27
3.2. Defekty strukturalne i zanieczyszczenia	29
3.2.1. Azot	30
3.2.2. Tlen	32
3.2.3. Węgiel	32
3.2.4. Wodór	33
3.2.5. Glin	33
3.2.6. Morfologia powierzchni	34
3.3. Parametry energetyczne i elektryczne	35
3.3.1. Analiza struktury energetycznej	40
3.3.2. Szerokość przerwy energetycznej stopów GaAs _{1-x} N _x	44
3.3.3. Szerokość przerwy energetycznej stopów In _y Ga _{1-y} As _{1-x} N _x	47
3.3.4. Nieciągłość pasm energetycznych w heterostrukturach (In,Ga)(As,N)/Ga(As,N)/GaAs	48
3.3.5. Masa efektywna	52
3.3.6. Ruchliwość i swobodna droga dyfuzji nośników	53
3.4. Parametry optyczne	54
3.4.1. Współczynnik absorpcji	54
3.4.2. Współczynnik załamania światła	56
3.5. Wygrzewanie	57
3.5.1. Poprawa jakości strukturalnej	58
3.5.2. Uporządkowanie krótkiego zasięgu – blueshift	59
3.5.3. Inne przyczyny blueshift'u	60
3.5.4. Poprawa właściwości optycznych vs.blueshift	62
3.6. Podsumowanie	67

IV. Korzyści wynikające z zastosowania heterostruktur $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}$ w konstrukcjach przyrządów półprzewodnikowych	69
4.1. Heterozłączone lasery o emisji krawędziowej	69
4.1.1. Lasery paskowe z rezonatorem typu Fabry'ego-Perota	70
4.1.2. Lasery o dynamicznym modzie pojedynczym	81
4.2. Lasery o emisji powierzchniowej z mikrownką rezonansową typu VCSEL	85
4.3. Wzmacniacze optyczne	91
4.4. Fotodetektory	93
4.4.1. Fotodetektory $p - i - n$	93
4.4.2. Fotodetektory z rezonansowym wzmocnieniem optycznym	95
4.5. Ogniwa słoneczne	96
4.6. Heterozłączone tranzystory bipolarne	99
4.7. Podsumowanie	101
V. Badawcze stanowiska technologiczne	104
5.1. Stanowisko MOVPE	104
5.1.1. Reaktor epitaksjalny	105
5.1.2. Układ grzania i sterowania temperaturą wzrostu	106
5.1.3. System sterowania stanowiskiem epitaksjalnym	106
5.1.4. Modernizacja stanowiska epitaksjalnego	107
5.1.5. Dozownik gazów technologicznych	108
5.1.6. Stosowane związki źródłowe i gazy	109
5.2. Stanowisko RF-MBE	113
5.2.1. Reaktor epitaksjalny z komorą załadowniczą	113
5.2.2. Źródła materiałów	116
5.2.3. Układ pomp próżniowych	118
5.2.4. System sterowania i zasilania stanowiska RF-MBE	118
VI. Badanie warunków wzrostu heterostruktur $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}$	120
6.1. Podstawowe aspekty epitaksjalnego wzrostu warstw $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$	121
6.1.1. Kinytyka wzrostu	122
6.1.2. Temperatura wzrostu	126
6.1.3. Skład atmosfery gazowej wewnątrz reaktora epitaksjalnego	127
6.1.4. Szybkość wzrostu	128
6.1.5. Wpływ obecności atomów In	129

6.2. Optymalizacja warunków wzrostu heterostruktur $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}$ osadzanych techniką AP-MOVPE	130
6.2.1. Parametry wzrostu	131
6.2.2. Osadzane heterostruktury	134
6.2.3. Zawartość azotu w osadzanych warstwach	135
6.2.4. Niskotemperaturowy GaAs	136
6.2.5. Wzrost i charakteryzacja heterostruktur $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}$	138
6.2.6. Podsumowanie	150
6.3. Optymalizacja warunków wzrostu heterostruktur $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}$ osadzanych techniką RF-MBE	151
6.3.1. Kalibracja stanowiska	152
6.3.2. Osadzane heterostruktury	156
6.3.3. Struktury DQW	158
6.3.4. Struktury MQW/QD	164
6.3.5. Podsumowanie	170
VII. Technologia struktur przyrządowych	172
7.1. Detektory MSM z warstwą absorbującą $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$	172
7.2. Utleniane zwierciadła Bragga	175
7.3. Lasery krawędziowe	183
7.4. Podsumowanie	187
VIII. Wnioski końcowe	189
Bibliografia	192
Informacje o Autorze	203

SPIS SKRÓTÓW AKRONIMÓW I OZNACZEŃ

α	- współczynnik absorpcji
α_i	- współczynnik strat wewnętrznych
Γ, L, X	- punkty strefy Brillouina
Γ	- współczynnik poszerzenia
η	- efektywność wbudowywania atomów azotu w osadzaną warstwę
η_D	- zewnętrzna sprawność kwantowa
η_i	- wewnętrzna sprawność kwantowa
Θ_V	- stopień pokrycia powierzchni atomami grupy V
λ	- długość fali
λ_{co}	- długość fali odcięcia
$\Delta\Theta$	- różnica kątowa pomiędzy refleksami na krzywej odbić
$\Delta e(x,y)$	- różnica pomiędzy niedopasowaniem sieciowym dwóch materiałów w stosunku do materiału macierzystego
μ_e	- ruchliwość elektronów
μ_h	- ruchliwość dziur
3D	- materiał objętościowy/trójwymiarowy (ang. 3-Dimensional)
A, B	- stałe gazowe
$a_1(\Gamma), a_1(L), a_1(X)$	- stany energetyczne w podanych punktach strefy Brillouina
a_o	- parametr sieciowy (z indeksem górnym dotyczy wskazanego w indeksie materiału)
AP-MOVPE	- epitaksja z fazy gazowej z wykorzystaniem związków metaloorganicznych prowadzona przy ciśnieniu atmosferycznym (ang. Atmospheric Pressure - MetalOrganic Vapour Phase Epitaxy)
b	- współczynnik ugięcia
b_0, b_1, b_2	- parametry wyznaczone eksperymentalnie
BAC, BAM	- model niekrzyżujących się pasm (ang. Band AntiCrossing) lub (ang. Band Anticrossing Model).
BE-VCSEL	- laser z pionową mikrownęką rezonansową o emisji przez podłoże (ang. Bottom Emission - Vertical Cavity Surface Emitting Laser)
C	- pojemność, współczynniki ugięcia pasm związków wymienionych w indeksach dolnych i nawiasach, efektywność wbudowywania się azotu

C_{11}, C_{12}	- stałe elastyczne
CB	- pasmo przewodnictwa (ang. C onduction B and)
CBE	- epitaksja z wiązek chemicznych (ang. C hemical B eam E pitaxy)
CBM	- minimum pasma przewodnictwa (ang. C onduction B and M inimum)
C_{MN}	- stała eksperymentalna
C-V	- charakterystyka/spektroskopia pojemnościowo-napięciowa,
CW	- tryb pracy ciągłej (ang. C ontinuous W ave)
d	- szerokość, grubość warstw
d_{AlAs}	- grubość warstwy AlAs
DBR	- zwierciadła Bragga, oznaczenie emitera z reflektorem braggowskim (ang. D istributed B ragg R eflector),
d_{cr}	- grubość krytyczna (z indeksem górnym dotyczy wskazanego w indeksie materiału)
DEZn	- dietylocynk
DFB	- laser z rozłożonym sprzężeniem zwrotnym (ang. D istributed F eed B ack)
d_{GaAs}	- grubość warstwy GaAs
DI	- woda dejonizowana
$d_k(x,y)$	- gęstość krystaliczna roztworów trój- i czteroskładnikowych
$d_m(x,y)$	- gęstość cząsteczkową roztworów trój- i czteroskładnikowych
d_{ma}	- zmienna opisująca zmiany energii E_c i E_v półprzewodników GaAs, GaN, InAs i InN w funkcji ciśnienia
DMHy	- dimetylohydrazyna (ang. dimethylhydrazine)
d_{mi}	- zmienna uwzględniająca współczynniki ugięcia pasm trójskładnikowych stopów
DQW	- układ dwóch studni kwantowych (ang. D ouble- Q uantum W ells)
DSML	- laser o dynamicznym modzie pojedynczym (ang. D ynamic S ingle M ode L aser)
E_-, E_+	- energie stanów powstałych w wyniku rozszczepienia dna pasma przewodnictwa, energie przejść optycznych z tych stanów do wierzchołka pasma walencyjnego
E_Γ	- energia krawędzi pasma przewodnictwa materiału macierzystego w punkcie Γ strefy Brillouina
$e(x,y)$	- niedopasowanie sieciowe materiałów wieloskładnikowych w stosunku do materiału macierzystego

$E. + \Delta_0$	- energia przejścia optycznego ze stanu E . do odszczepionego na skutek oddziaływania spin-orbita pasma walencyjnego
E_{ad}	- energia aktywacji procesu adsorpcji
E_c	- energia dna pasma przewodnictwa, oznaczenie pasma przewodnictwa
E_d	- energia aktywacji procesu desorpcji
E_g	- szerokość przerwy energetycznej
E_M	- energia dna pasma przewodnictwa materiału macierzystego
E_N	- energia stanu azotowego
EPM	- empiryczna metoda pseudopotencjałów (ang. E mpirical P seudopotential M ethod)
ER	- elektroodbicie (ang. E lectro R eflectance)
E_v	- energia wierzchołka pasma walencyjnego, oznaczenie pasma walencyjnego
F_{AsH3}	- szybkość dostarczania do reaktora molekuł arsenowodoru
FEM	- polowa mikroskopia elektronowa (ang. F ield E lectron M icroscopy)
FF	- współczynnik wypełnienia (ang. F ill F actor)
F_N	- strumień atomów azotu ulegających desorpcji z powierzchni podłoża
F_N^0	- strumieniem atomów azotu skierowanym ze źródła na podłoże
FP	- rezonator Fabry'ego Perota
FPA	- wzmacniacz z rezonatorem Fabry'ego-Perota (ang. FP Amplifier),
FTIR	- spektroskopii podczerwieni z zastosowaniem transformaty Fourier'a (ang. F ourier T ransform I nfra R ed spectroscopy)
F_{TMGa}	- szybkość dostarczania do reaktora molekuł trójmetylku galu
F_{uDMHy}	- szybkość dostarczania do reaktora molekuł dimetylohydrazyny
FWHM	- szerokość połówkowa krzywej (ang. F ull W idth at H alf M aximum)
GS-MBE	- epitaksja z wiązek molekularnych z zastosowaniem źródeł gazowych (ang. G as S ource M olecular B eam E pitaxy)
HBT	- heterozłączowy tranzystor bipolarny (ang. H eterojunction B ipolar T ransistor)
HRXRD	- dyfrakcja rentgenowska wysokiej rozdzielczości (ang. H igh R esolution X - R ay D iffraction)
I	- prąd
I_C	- prąd zasilania komórki sublimacyjnej, źródła atomów C
IGP	- getterowa pompa jonowaj (ang. I on G etter P ump)

III-V	- oznaczenie półprzewodnikowych roztworów stałych, w skład których wchodzi pierwiastki grupy III oraz V
III-V-N	- oznaczenie półprzewodnikowych roztworów stałych z niewielką zawartością azotu, w skład których wchodzi pierwiastki grupy III oraz V
I_{sc}	- prąd zwarcia
I_{th}	- prąd progowy lasera
J_{th}	- gęstość prądu progowego lasera
k	- wektor falowy, stała Boltzmanna
K_0	- współczynnik przedwykładniczy równania Arrheniusa
K_{ad}	- stała szybkości adsorpcji dla zerowego stopnia pokrycia powierzchni
K_d	- stałej szybkości desorpcji
K_N, K_{As}	- stosunki stałej adsorpcji do stałej desorpcji odpowiednio atomów azotu oraz arsenu
L	- długość rezonatora
LAN	- lokalne sieci teleinformatyczne wykorzystujące światłowód jako medium transmisyjne (ang. L ocal A rea N etwork)
LDA	- przybliżenie lokalnej gęstości (ang. L ocal D ensity A pproximation)
L_e	- swobodna droga dyfuzji elektronów
L_p	- swobodna droga dyfuzji dziur
LP-MOVPE	- epitaksja z fazy gazowej z wykorzystaniem związków metaloorganicznych prowadzona przy obniżonym ciśnieniu (ang. L ow P ressure - M etal O rganic V apour P hase E pitaxy)
LT	- niskotemperaturowy (ang. L ow T emperature)
$M(x,y)$	- średnia masa cząsteczkowa
MAN	- publiczne/miejskie sieci teleinformatyczne wykorzystujące światłowód jako medium transmisyjne (ang. M etro A rea N etwork).
MBE	- epitaksja z wiązek molekularnych (ang. M olecular B eam E pitaxy)
m_e^*	- masa efektywna elektronu
m_{eM}^*	- masa efektywna elektronu w materiale macierzystym
MFC	- regulator przepływu masy gazów (ang. M ass F low C ontroller)
MMF	- światłowód wielomodowy (ang. M ulti- M ode F iber)
MOVPE	- epitaksja z fazy gazowej z wykorzystaniem związków metaloorganicznych (ang. M etal O rganic V apour P hase E pitaxy)
MQW	- układ wielokrotnych studni kwantowych (ang. M ulti- Q uantum W ells)

MSM	- detektor ze złączem metal-półprzewodnik-metal (ang. M etal- S emiconductor- M etal)
n	- typ przewodnictwa, współczynnik załamania światła
N	- ilość par warstw ćwierćfalowych zwierciadła Bragga, oznaczenie czystości substancji (tzw. „dziewiątka”)
n_{1Bragg}, n_{2Bragg}	- współczynniki załamania materiałów tworzących zwierciadło Bragga
N_a	- koncentracja domieszki akceptorowej
N_A	- stała Avogadra
n_{As}	- ilość miejsc sieciowych dostępnych na powierzchni wzrostu obsadzonych przez atomy arsenu
N_d	- koncentracja domieszki donorowej
n_N	- ilość miejsc sieciowych dostępnych na powierzchni wzrostu obsadzonych przez atomy azotu
NRA/RBS	- analiza reakcji jądrowych wraz ze spektroskopią rozpraszania wstecznego Rutherford’a (ang. N uclear- R eaction A nalysis/ R utherford- B ackscattering S pectroscopy)
n_V	- całkowita ilość miejsc sieciowych dostępna na powierzchni wzrostu przeznaczona dla atomów grupy V
ODMR	- optycznie detekowany rezonans magnetyczny (ang. O ptically D etected M agnetic R esonance)
p, p^+	- typ przewodnictwa
P	- moc, oznaczenie parametrów liczonych i wykorzystywanych do obliczeń materiałów podanych w indeksach górnych
P_{As}	- ciśnienie cząstkowe AsH ₃
p_{As}	- ciśnienie strumienia atomów As
PAS	- spektroskopia anihilacji pozytonów (ang. P ositron A nihilation S pectroscopy)
PC	- sterownik ciśnienia (ang. P ressure C ontroller)
P_g	- ciśnienie cząstkowe
PL	- fotoluminescencja (ang. P hoto L uminescence)
p_m	- ciśnienie cząstkowe materiału źródłowego
P_N	- ciśnienie cząstkowe związku źródłowego azotu, moc generatora plazmy azotowej potrzebna do wywołania wyładowania jarzeniowego i uzyskania plazmy przy określonym ciśnieniu azotu w komorze plazmy azotowej
ppm	- cząstka na milion (ang. p art p er m illion) – oznaczenie ilości zanieczyszczeń w substancji
PR	- fotoodbicie (ang. P hoto R eflectance)

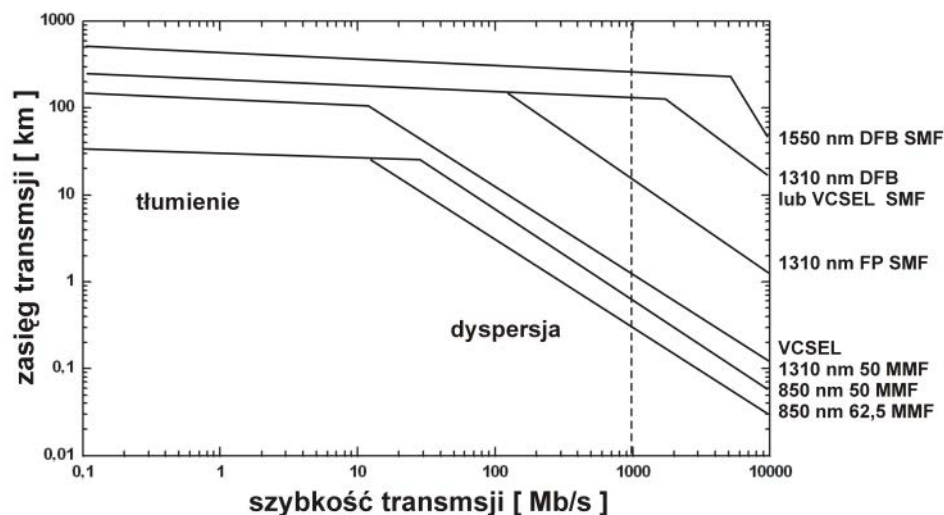
p_s	- ciśnienie panujące w systemie MOVPE
PVS	- spektroskopia fotowoltaiczna (ang. Photo Voltaic Spectroscopy)
QD	- struktury kropek kwantowych (ang. Quantum Dot)
QDash	- struktury kresek kwantowych (ang. Quantum Dash)
QW	- studnie kwantowe (ang. Quantum Wall)
R	- współczynnik odbicia
R_{ad}	- szybkość adsorpcji
RCE	- rezonansowe wzmocnienie optyczne lub przyrząd wykorzystujący to zjawisko (ang. Resonant Cavity Enhanced)
RCE-PD	- fotodetektor z rezonansowym wzmocnieniem optycznym (ang. Resonant Cavity Enhanced - Photo Detector)
R_d	- szybkość desorpcji
RF	- częstotliwość radiowa (ang. Radio Frequency)
RF-GSMBE	- epitaksja z wiązek molekularnych z zastosowaniem plazmy azotowej, której wyładowanie jarzeniowe pobudzone jest napięciem o częstotliwości radiowej z zastosowaniem źródeł gazowych (ang. Radio Frequency – Gas Source Molecular Beam Epitaxy)
RF-MBE	- epitaksja z wiązek molekularnych z zastosowaniem plazmy azotowej, której wyładowanie jarzeniowe pobudzone jest napięciem o częstotliwości radiowej (ang. Radio Frequency – Molecular Beam Epitaxy)
R_{incorp}	- szybkość wbudowywania się pierwiastków grupy V
RT	- temperatura pokojowa (ang. Room Temperature)
RTA	- krótkotrwałe wygrzewanie (ang. Rapid Thermal Annealing)
SCL	- warstwy kompensacyjne (ang. Strain Compensating Layer)
SE	- spektralna elipsometria (ang. Spectral Elipsometry)
SEM	- skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. Scaning Electron Microscopy)
SI:	- półizolacyjny (ang. Semi Insulated)
SIMS	- spektrometria masowa jonów wtórnych (ang. Secondary Ion Mass Spectrometry)
SMF	- światłowód jednomodowy (ang. Single-Mode Fiber)
SML	- warstwy pośrednie (ang. Strain Mediating Layer)
SMSR	- współczynnik tłumienia modów bocznych (ang. Side Mode Suppression Ratio)
SOA	- półprzewodnikowy wzmacniacz optyczny (ang. Semiconductor Optical Amplifier)

SQW	- pojedyncza studnia kwantowa (ang. S ingle Q uantum W ell)
SRO	- uporządkowanie krótkiego zasięgu (ang. S hort R ange O rdery).
T	- temperatura, współczynnik transmisji
$T_{(Ga, Al, In, Si, As)}$	- temperatury materiałów źródłowych (w komórkach efuzyjnych)
$t_{(In,Ga)(As,N)}/t_{Ga(As,N)}$	- czasy modulacji (sposób osadzania bariery)
$t_{(QW, QD)}$	- czasy osadzania warstw QW oraz struktur QD
T_0	- temperatura charakterystyczna lasera
$t_{1QW/ QD} / t_{2QW}$	- głębokość zagrzebania QD wewnątrz QW (czas osadzania QW przed i po warstwie QD przy stałej szerokości studni kwantowej)
$T_{As/roz}$	- temperatury strefy rozpadu As_4
t_{bar}	- czas osadzania warstw pełniących funkcję bariery potencjału w strukturach typu MQW
$t_{Ga(As,N)}$	- czas osadzania warstwy Ga(As,N)
T_{gr}	- temperatura procesu epitaksji, osadzania, podłoża podczas procesu epitaksji.
TMAI	- trójmetylek glinu
TMGa	- trójmetylek galu
TMIIn	- trójmetylek indu
TMP	- pompa turbomolekularna (ang. TurboM olecular P ump)
t_{ox}	- czas procesu utleniania
T_{ox}	- temperatura procesu utleniania
$Tr(\epsilon_{ma})$	- operator śladu makroskopowych naprężeń
$Tr(\epsilon_{mi})$	- operator śladu naprężeń mikroskopowych
T_{roz}	- temperatura roztworu wspomagającego utlenianie
t_{RTA}	- czas procesu szybkiego wygrzewania
T_{TMGa}	- temperatura TMGa w saturatorze
T_{uDMHy}	- temperatura uDMHy w saturatorze
TWA	- wzmacniacz z falą bieżącą (ang. T raveling W ave A mplifier)
U	- napięcie
uDMHy	- niesymetryczna dimetylohydrazyna (ang. unsymetric dimetylhydrazine)
U_{oc}	- napięcie rozwarcia
U_{on}	- napięcie włączenia

$v_{\alpha strain}(r)$	- pseudopotencjał atomów ($\alpha = \text{In, Ga, As, N}$),
$V(r)$	- potencjał kryształu
V_{AsH3}	- przepływ roztworu arsenowodoru przez reaktor
VB	- pasmo walencyjne (ang. V alence B and).
VCSEL	- laser z pionową mikrownęką rezonansową o emisji powierzchniowej (ang. V ertical C avity S urface E mitting L aser)
VCSEA	- półprzewodnikowy wzmacniacz optyczny z pionową wnęką rezonansową (ang. V ertical C avity S emiconductor O ptical A mplifier)
VFF	- metoda sił pola walencyjnego (ang. V alence F orce F ield).
V_{Ga}	- wakans galowy
$V_{H2/TMGa}$	- przepływ wodoru przez saturator z TMGa
$V_{H2/uDMHy}$	- przepływ wodoru przez saturator z uDMHy
$V_{H2/zr}$	- prędkość przepływu gazu nośnego (H_2) przez saturator ze materiałem źródłowym
V_{H2run}	- całkowity przepływ gazów reakcyjnych przez reaktor
$\nu_L(x,y)$	- współczynnik Poissona
V_{MN}	- siła oddziaływania E_T ze stanem azotowym
$V_N/(V_{As} + V_N) = X_g$	- stosunek ilości atomów azotu do sumarycznej ilości pierwiastków grupy V w atmosferze gazowej
$(V_{As} + V_N)/III = X_V$	- całkowita ilość atomów grupy V w atmosferze gazowej w stosunku do atomów grupy III
$\nu_{N/roz}$	- przepływ azotu przez saturator z roztworem wspomagającym utlenianie
ν_{tot}	- całkowity przepływ azotu przez reaktor
x	- zawartość azotu w fazie stałej związku $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$, ułamek określający skład warstw Al_xO_y
x_1, x_2	- parametry wyznaczone eksperymentalnie
y	- zawartość indu w fazie stałej związku $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$, ułamek określający skład warstw Al_xO_y

I. WSTĘP

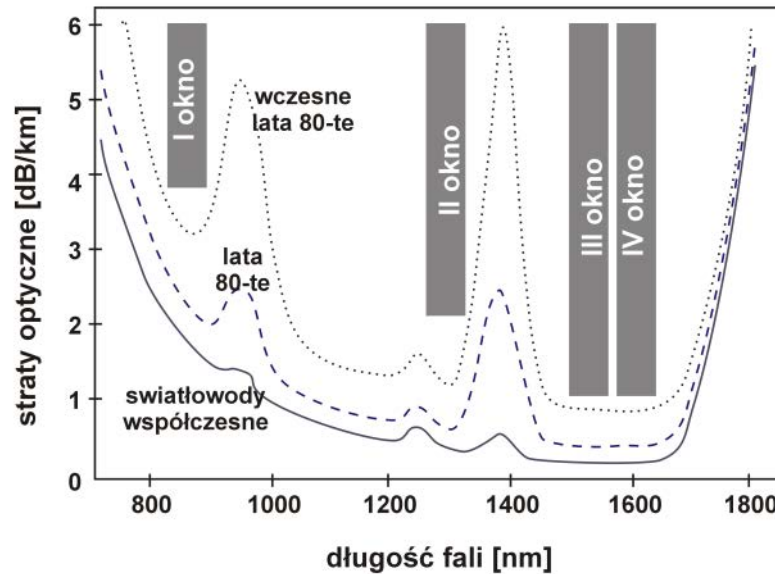
W ostatnich latach zauważyć można wzrost zainteresowania wieloskładnikowymi stopami półprzewodnikowymi z niewielką zawartością azotu, takimi jak Ga(As,N), In(As,N), In(P,N), (In,Ga)(As,N), (In,Ga)(As,N,Sb), (In,Ga)(P,N) oraz (Al)(As,P,N). Dzięki ich unikalnym właściwościom fizycznym, a także wielu możliwościom ich zastosowania, stały się one tematem teoretycznych i eksperymentalnych badań naukowych. Na szczególną uwagę zasługują półprzewodnikowe roztwory stałe, których materiałem macierzystym jest arsenek galu.



Rys. 1. Zależność zasięgu transmisji od szybkości przesyłu danych [1].

Intensywny rozwój globalnej sieci Internet zwiększył zapotrzebowanie na szybsze, wydajniejsze i tańsze systemy przetwarzania, a przede wszystkim transmisji danych. Podstawowym ograniczeniem systemów transmisji światłowodowej, w których wykorzystywano lasery emitujące promieniowanie o długości fali 850 nm, był znaczny spadek zasięgu wymiany danych wraz ze wzrostem szybkości transmisji. Dla fali o długości 850 nm sygnał może zostać przesłany na odległość około 8 kilometrów z szybkością transmisji 100 Mbit/s. Jednak przy szybkości przesyłu danych sięgającej 10 Gbit/s odległość efektywnej transmisji spada do około 50 m (rys. 1.) ze względu na dyspersję własną standardowych włókien światłowodowych. W światłowodach szklanych poza oknem transmisyjnym dla 850 nm istnieją również minima tłumienności i dyspersji dla długości fali

około 1310 i 1550 nm (rys. 2.), o tłumienności mniejszej, niż dla fali o długości 850 nm. Z telekomunikacyjnego punktu widzenia korzystne są więc źródła promieniowania i detektory fal o długościach z zakresów II-go i III-go okna telekomunikacyjnego. Tylko takie przyrządy pozwalają na stworzenie wysokoprzepustowych światłowodowych systemów teleinformatycznych (10 gigabitów/sekundę). [1, 2]



Rys. 2. Tłumienność światłowodów szklanych w funkcji długości propagowanej fali. Zaznaczono cztery podstawowe okna telekomunikacyjne.

Wysokie koszty produkcji wykorzystywanych w sieciach światłowodowych laserów DFB oraz VCSEL, emitujących fale o długościach 1300 i 1550 nm wytwarzanych na podłożach InP, hamowały rozwój tanich ogólnodostępnych sieci LAN (ang. Local Area Network) i MAN (ang. Metro Area Network). Z tego powodu przez ostatnie dziesięć lat prowadzono badania mające na celu zarówno redukcję kosztów wykorzystywanych w sieciach LAN i MAN przyrządów optoelektronicznych jak i zwiększenie długości emitowanej i detekowanej przez nie fali. Uzyskanie emisji promieniowania z zakresu drugiego i trzeciego okna telekomunikacyjnego wymaga zastosowania materiałów o przerwie energetycznej E_g pomiędzy 0,95 eV a 0,79 eV. Ponadto struktura krystalograficzna tych materiałów powinna być dopasowana do stosowanych podłoży (GaAs, InP, GaSb). Przez wiele lat uważano jednak, że nie istnieją odpowiednie stopy półprzewodnikowe, o wspomnianych wartościach E_g , dopasowane sieciowo do arsenku galu. Wymaganą szerokością E_g charakteryzował się jedynie roztwór (In,Ga)(As,P), który krystalizowano na podłożach InP.

Pierwsze prace dotyczące wytworzenia warstw arsenku galu z kilkuprocentową zawartością azotu miały na celu zwiększenie szerokości przerwy zabronionej GaAs w zakresie od $E_g = 1,42$ eV (GaAs) do $E_g = 3,2$ eV (GaN). Wbrew oczekiwaniom szerokość pasma wzbronionego otrzymanych materiałów nie zwiększała się, lecz malała wraz ze wzrostem zawartości azotu w warstwie. Zgodnie z oczekiwaniem obserwowano zmniejszenie parametru sieci krystalicznej [3]. W 1997 roku zwrócono uwagę na możliwość wzrostu warstw (In,Ga)(As,N) dopasowanych sieciowo do GaAs. Zarówno ind jak i azot zmniejszają przerwę energetyczną GaAs. Korzystna jest również wzajemna kompensacja naprężeń struktury kryształu wprowadzanych przez wymienione atomy. Dodanie indu do GaAs zwiększa wymiary komórki elementarnej, zaś azot powoduje jej zmniejszenie. [4]. Przedstawione właściwości omawianych materiałów stworzyły nowe możliwości wykorzystania technologii GaAs w przemyśle teleinformatycznym. Pomimo technologicznych trudności z wbudowywaniem się azotu w warstwy (In,Ga)As jest możliwe wykonanie laserów, zarówno krawędziowych jak i typu VCSEL, emitujących promieniowanie o długości większej niż 1500 nm, na podłożach GaAs. Stosunkowo łatwe wykonanie zwierciadeł Bragga z materiałów AlAs/GaAs w powiązaniu z materiałami dopasowanymi strukturalnie, lecz o węższej przerwie energetycznej ($0,8 \div 1$ eV), umożliwiło wytworzenie laserów VCSEL na podłożu GaAs, które prawie zupełnie wyparły z rynku tego rodzaju przyrządy osadzone na znacznie droższych podłożach InP.

Do tej pory dla dłuższych fal, z zakresu 1300 i 1550 nm, dla których światłowody charakteryzują się małą tłumiennością i małą dyspersją (rys. 2.), produkowano lasery na podłożach InP. Warstwy aktywne takich emiterów wykonane były najczęściej z (In,Ga)(As,P). Jednak ten układ materiałowy cechuje się gorszymi w stosunku do GaAs, parametrami temperaturowymi, a moc optyczna wykonywanych z tych materiałów emiterów ograniczana jest przez słabą lokalizację nośników w studniach kwantowych. Dodatkowo współczynniki załamania światła materiałów dopasowanych sieciowo do InP zmieniają się niewiele wraz ze składem, co jest niekorzystne w procesie tworzenia zwierciadeł braggowskich. To zaś stanowi poważny problem w przypadku produkcji laserów VCSEL. Uzyskanie odpowiedniej wartości współczynnika odbicia zwierciadła Bragga wytworzonego z materiałów o mniejszej różnicy współczynników załamania światła wymaga większej ilości warstw spełniających warunek ćwierćfalowy. Zwiększenie ilości warstw tworzących zwierciadła pociąga za sobą zarówno wzrost kosztów produkcji, jak i problemy natury technologicznej, związane z kontrolą dokładności wykonania szeregu warstw.

Zwrócić należy uwagę, że wytwarzanie przyrządów optoelektronicznych na podłożach GaAs umożliwia również stosunkowo łatwe wykonanie warstw dielektrycznych wewnątrz przyrządu. Jednym z takich rozwiązań są dielektryczne zwierciadła $\text{Al}_x\text{O}_y/\text{GaAs}$, powstałe w wyniku utlenienia zwierciadła AlAs/GaAs , dzięki którym uzyskać można duży współczynnik odbicia dla kilku par warstw ćwierćfalowych. Częściej jednak spotkać można struktury przyrządowe z utlenianymi aperturami prądowymi.

Heterostruktury $(\text{In,Ga})(\text{As,N})/\text{GaAs}$ znalazły również zastosowanie w wielu innych przyrządach opto- i mikroelektronicznych, o czym będzie mowa w dalszej części pracy.

II. CELE PRACY

Technologia osadzania warstw Ga(As,N) oraz (In,Ga)(As,N) jest dużo bardziej skomplikowana w porównaniu do stosowanych od wielu lat stopów (Al,Ga)As czy (In,Ga)As. Mimo tego pseudomorficzne warstwy (In,Ga)(As,N) znalazły zastosowanie w konstrukcjach wielu przyrządów półprzewodnikowych. Podczas procesu wzrostu warstw zawierających azot w ich strukturze powstaje wiele defektów mających znaczący wpływ na właściwości strukturalne, optyczne oraz elektryczne. Przyczyną powstawania części defektów jest sama obecność azotu w strukturze, co w konsekwencji powoduje, że nie mogą one zostać całkowicie wyeliminowane w wyniku optymalizacji procesów epitaksjalnych. Najważniejszą właściwością materiałów z kilkuprocentową zawartością azotu, potocznie nazywanych rozcieńczonymi azotkami, jest zmniejszenie szerokości przerwy zabronionej w stosunku do materiału wyjściowego (macierzystego), wraz ze wzrostem zawartości azotu. Pomimo tego, iż od kilku lat osadza się struktury przyrządowe z warstwami Ga(As,N) oraz (In,Ga)(As,N), podstawowe parametry fizyczne tych materiałów takie jak: struktura energetyczna, masy efektywne elektronów i dziur czy stałe sieci nie są wciąż jednoznacznie określone. Bardzo często dochodzi do sprzeczności pomiędzy danymi prezentowanymi w literaturze przez naukowców z różnych ośrodków naukowo-badawczych. Niezbędne jest zatem prowadzenie badań dotyczących optymalizowania parametrów procesów wzrostu półprzewodnikowych roztworów stałych Ga(As,N) oraz (In,Ga)(As,N) w celu poprawy właściwości osadzanych warstw oraz dokładniejszego określenia właściwości tych materiałów.

Tematem niniejszej rozprawy doktorskiej jest: **„Badanie kinetyki wzrostu heterostruktur $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}$ przeznaczonych do konstrukcji przyrządów optoelektronicznych.”** Przy wyborze tematu pracy kierowano się nie tylko potrzebą wyjaśnienia wpływu azotu i jego zawartości na właściwości warstw epitaksjalnych, ale przede wszystkim koniecznością poszerzenia zakresu badań prowadzonych w Laboratorium Nanotechnologii i Struktur Półprzewodnikowych oraz potrzebą zdobycia doświadczenia technologicznego w zakresie krystalizacji półprzewodnikowych roztworów stałych, zawierających azot, techniką MOVPE (ang. MetalOrganic Vapour Phase Epitaxy) przy ciśnieniu atmosferycznym.

Do głównych celów pracy zaliczyć należy:

- analizę danych literaturowych w celu wyjaśnienia podstawowych właściwości półprzewodnikowych roztworów $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ oraz poszerzenia wiedzy na temat warunków ich osadzania
- zbadanie korelacji między warunkami wbudowywania się azotu w strukturę GaAs oraz (In,Ga)As a właściwościami heterostruktur $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}$ osadzanych technikami AP-MOVPE oraz RF-MBE
- określenie zakresów parametrów technologicznych stanowiska AP-MOVPE odpowiednich do osadzania heterostruktur, w skład których wchodzi warstwa trójskładnikowego stopu Ga(As,N) oraz zbadanie wpływu stężenia związku źródłowego azotu na skład warstw Ga(As,N), osadzanych techniką AP-MOVPE
- określenie problemów technologicznych związanych z wytwarzaniem materiałów Ga(As,N) techniką AP-MOVPE i sposobów ich rozwiązywania
- zbadanie wpływu konstrukcji heterostruktur DQW oraz MQW/QD osadzanych techniką RF-MBE, zawierających warstwy rozcieńczonych azotków, na parametry optyczne struktur przyrządowych
- porównanie właściwości heterostruktur Ga(As,N)/GaAs wykonanych technikami AP-MOVPE oraz RF-MBE.

Z uwagi na ograniczenia technologiczne związane z osadzaniem warstw rozcieńczonych azotków, warstwy Ga(As,N) oraz (In,Ga)(As,N) osadzone są przede wszystkim w warunkach obniżonego ciśnienia technikami: LP-MOVPE (ang. Low Pressure – MetalOrganic Vapour Phase Epitaxy) oraz MBE (ang. Molecular Beam Epitaxy). W przypadku wymienionych technik epitaksjalnych, niskie ciśnienie wewnątrz reaktora znacznie redukuje ilość zanieczyszczeń wbudowywanych w strukturę osadzanego materiału oraz pozwala obniżyć temperaturę osadzania. Technikę epitaksji ze związków metaloorganicznych przy ciśnieniu atmosferycznym AP-MOVPE (ang. Atmospheric Pressure – MetalOrganic Vapour Phase Epitaxy) w przypadku znacznie bardziej skomplikowanej technologii warstw Ga(As,N) oraz (In,Ga)(As,N), w porównaniu do stosowanych od wielu lat stopów, uważa się za mniej efektywną, niespełniającą wymagań konstrukcji przyrządów optoelektronicznych z powodu złej jakości osadzanych warstw. Autor pracy postanowił udowodnić, że w wyniku optymalizacji warunków wzrostu heterostruktur Ga(As,N)/GaAs

techniką MOVPE przy ciśnieniu atmosferycznym możliwe jest osadzenie warstw Ga(As,N) o parametrach porównywalnych do warstw osadzanych technikami MBE w warunkach niskiego ciśnienia, spełniających wymagania konstrukcji fotodetektorów. Wobec powyższego postawiona została następująca teza rozprawy:

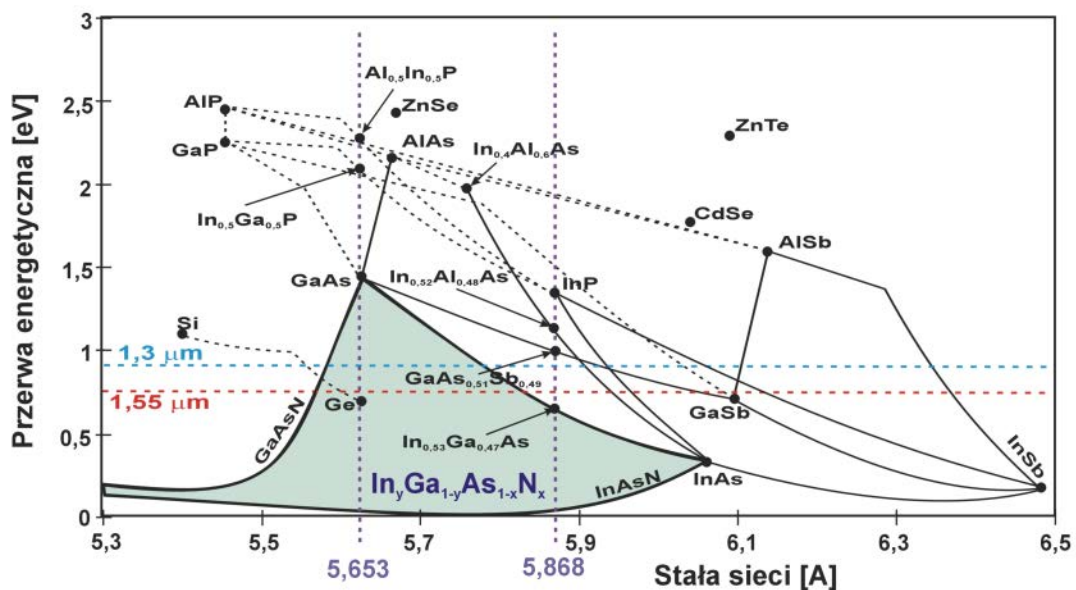
„Osadzanie heterostruktur $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}$ o parametrach spełniających wymagania konstrukcji fotodetektorów możliwe jest metodą MOVPE przy ciśnieniu atmosferycznym”

W ramach prowadzonych badań przewidywany zakres prac obejmował:

- modernizację epitaksjalnego systemu AP-MOVPE w celu dołączenia do stanowiska węzła dozującego materiał źródłowy atomów azotu
- wykonanie szeregu struktur testowych osadzanych technikami AP-MOVPE oraz RF-MBE zawierających warstwy Ga(As,N) i/lub (In,Ga)(As,N)
- charakteryzację wykonanych struktur testowych celem optymalizacji technik epitaksjalnych
- opracowanie technologii heterostruktur, z warstwami rozcieńczonych azotków, przeznaczonych do konstrukcji przyrządowych
- optymalizację technologii struktur przyrządowych lub ich elementów oraz wykonanie przyrządów optoelektronicznych
- charakteryzację wykonanych przyrządów.

III. BUDOWA I WŁAŚCIWOŚCI PÓLPRZEWODNIKOWYCH ROZTWORÓW STAŁYCH $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ ORAZ $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$

W ostatnich latach znacznie wzrosło zainteresowanie półprzewodnikowymi stopami $\text{Ga}(\text{As},\text{N})$, $(\text{In},\text{Ga})(\text{As},\text{N})$, $(\text{In},\text{Ga})(\text{As},\text{N},\text{Sb})$ z kilkuprocentową zawartością azotu. Najważniejszą właściwością wymienionych roztworów jest zmniejszenie szerokości przerwy zabronionej wywołane obecnością azotu w materiale. Istotną cechą jest bardzo silna zależność E_g do zawartości azotu, co przy zaledwie kilku procentach zawartości N umożliwia uzyskanie dużych nieciągłości pasm energetycznych w heterostrukturach $(\text{In},\text{Ga})(\text{As},\text{N})/\text{GaAs}$ czy $\text{Ga}(\text{As},\text{N})/\text{GaAs}$. Prowadzenie prac badawczych, teoretycznych i eksperymentalnych wywołane jest unikalnymi właściwościami wymienionych półprzewodnikowych roztworów stałych oraz możliwością ich zastosowania w konstrukcjach wielu przyrządów opto- i mikroelektronicznych. Od kilku lat na podłożach GaAs wytwarza się przyrządowe struktury epitaksjalne zawierające warstwy $\text{Ga}(\text{As},\text{N})$ i/lub $(\text{In},\text{Ga})(\text{As},\text{N})$ jednak podstawowe parametry fizyczne tych materiałów (struktury energetycznej, mas efektywnych elektronów i dziur, stałych sieci) wciąż nie zostały jednoznacznie określone a w literaturze przedmiotu często dochodzi do sprzeczności pomiędzy danymi prezentowanymi przez naukowców z różnych ośrodków naukowo-badawczych.



Rys. 3. Diagram zmian stałej sieci a_0 i przerwy energetycznej E_g podstawowych półprzewodnikowych roztworów stałych.

W przypadku typowych izowalencyjnych półprzewodnikowych stopów $AB_{1-x}C_x$ takich jak chociażby: (Al,Ga)As, (In,Ga)As, czy (Ga,In)P podstawowe właściwości zmieniają się stopniowo, od wartości charakterystycznej materiału AB do wartości odpowiedniej dla materiału AC, wraz ze zmianą stechiometrii związku x w zakresie od 0 do 1. Liniowa zmiana stałej sieci krystalicznej a_o w funkcji składu materiału x znana jest jako prawo Vegarda. Jednak szerokość pasma zabronionego takich materiałów wykazuje najczęściej nieliniową zależność od ich składu. Na rys. 3. przedstawiono diagram zmian stałej sieci a_o i przerwy energetycznej E_g podstawowych półprzewodnikowych roztworów stałych, na którym kolorem niebieskim zaznaczono obszar czteroskładnikowego materiału półprzewodnikowego (In,Ga)(As,N).

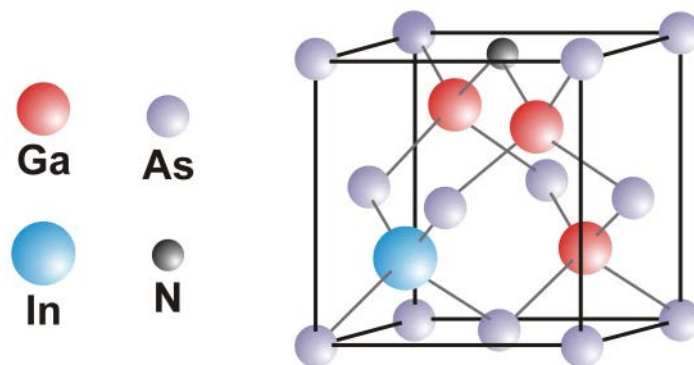
Przewidywano, że możliwa będzie stabilna krystalizacja stopów Ga(As,N) w całym zakresie składów od GaN do GaAs, przy czym krystalizacja w strukturze blendy cynkowej będzie zachodzić dla zawartości azotu poniżej 40 %. Powyżej tej wartości uzyska się strukturę wurcytu [5]. Z rozważań teoretycznych wynikało jednak, iż uzyskanie jednorodnej warstwy epitaksjalnej Ga(As,N) z zawartością azotu powyżej 1 % będzie ograniczane przez niską wzajemną mieszalność GaAs i GaN (poniżej 10^{14} cm^{-3}), a co za tym idzie przez silną segregację faz. Uzyskanie warstw z większą, niż to wynikało z obliczeń termodynamicznych, zawartością azotu wiązało się z pokonaniem szeregu trudności technologicznych. Począwszy od roku 1992 [3] zaczęto osadzać Ga(As,N) otrzymując coraz większe, sięgające kilkunastu procent, koncentracje azotu w otrzymanych warstwach [6, 7]. Wykazano, że mieszalność GaN w GaAs silnie zależy od naprężeń wynikających z niedopasowania sieciowego osadzonej warstwy w stosunku do użytego podłoża (GaAs, GaP) [8]. Zwiększenie zawartości azotu w warstwach epitaksjalnych uzyskano przez obniżenie temperatury ich wzrostu. Stosunkowo duża ruchliwość powierzchniowa atomów azotu w wyższej temperaturze osadzania jest przyczyną wbudowywania się azotu w strukturę kryształu jedynie w miejscach defektów i stopni atomowych. Prowadzi to do silnej segregacji fazowej materiału. Obniżenie temperatury wzrostu pozwoliło zatem na zwiększenie, pod względem składu, jednorodności otrzymywanych warstw oraz uzyskanie większej zawartości azotu w stopach Ga(As,N). Niekorzystne jest jednak zwiększenie koncentracji defektów strukturalnych, zanieczyszczeń oraz obserwowany trójwymiarowy wzrost warstw osadzanych w niższych temperaturach.

Niestabilny pod względem termodynamicznym wzrost półprzewodnikowych roztworów Ga(As,N) czy (In,Ga)(As,N) oraz stosowanie wielu metod aproksymacji podstawowych parametrów, zarówno materiałowych jak i energetycznych, omawianych materiałów jest

główną przyczyną wzajemnego wykluczania się danych prezentowanych w literaturze. W dalszej części tego rozdziału omówione zostały podstawowe parametry fizyczne półprzewodnikowych stopów Ga(As,N) oraz częściowo (In,Ga)(As,N). Szczególną uwagę poświęcono dyskusji metod opisu struktury energetycznej omawianych materiałów.

3.1. Parametry strukturalne

Półprzewodnikowe roztwory stałe rozcieńczane azotem, których materiałami macierzystymi są GaAs oraz (In,Ga)As, krystalizują w układzie regularnym tworząc strukturę blendy cynkowej, inaczej zwaną strukturą sfalerytu. Struktura ta zostaje zachowana dla kilku, a nawet kilkunastoprocentowej zawartości azotu w Ga(As,N) czy (In,Ga)(As,N), pomimo, że GaN oraz InN, będące składowymi rozcieńczonych azotków, mogą lub jak w przypadku InN krystalizują w układzie heksagonalnym (struktura wurecytu). Kubiczna struktura blendy cynkowej składa się z dwóch regularnych podsieci, powierzchniowo centrowanych, przesuniętych względem siebie wzdłuż przekątnej sześcianu o $\frac{1}{4}$ jej długości. Na rys. 4. pokazano strukturę blendy cynkowej na przykładzie komórki elementarnej stopu (In,Ga)(As,N).



Rys. 4. Komórka elementarna półprzewodnikowego stopu (In,Ga)(As,N) krystalizującego w strukturze blendy cynkowej.

Należy zwrócić uwagę na to, że w przypadku półprzewodnikowych stopów Ga(As,N) i (In,Ga)(As,N) azot wbudowuje się w strukturę materiału nie tylko zastępując atom arsenu w węzle sieci, tworząc strukturę kryształu (tak, jak to pokazano na rys. 4.), lecz także w pozycje międzywęzłowe [9, 10, 11]. W przypadku podstawienia atomu arsenu mniejszym

atomem azotu, azot wywołuje w kryształach naprężenia rozciągające prowadząc do zmniejszenia parametru sieci. Pojawienie się azotu (lub innego atomu) w pozycji międzywęzłowej prowadzi do zwiększenia wymiarów komórki elementarnej poprzez wywołanie naprężeń ściskających. Wynika z tego, że azot może wywoływać w strukturze kryształu zarówno naprężenia ściskające, jak i kompensujące je naprężenia rozciągające. Również z tego powodu w literaturze pojawia się wiele sprzecznych ze sobą danych dotyczących składu materiału, jego parametrów energetycznych i strukturalnych. Sprzeczności te wynikać mogą w głównej mierze ze sposobów wyznaczania poszczególnych parametrów. W przypadku jakościowej wysokorozdzielczej dyfrakcji promieni rentgenowskich HRXRD (ang. High Resolution X-Ray Diffraction) otrzymuje się informacje dotyczące wymiarów i naprężeń struktury krystalicznej. Z otrzymanych krzywych odbić struktur Ga(As,N)/GaAs wyznaczyć można skład materiału $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ na podstawie różnicy kątowej $\Delta\theta$ pomiędzy refleksami: podłożowym (GaAs) i pochodzącym od warstwy $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$, co opisuje zależność [12]:

$$x = 2 \cdot 10^{-5} \cdot \Delta\theta. \quad (3.1)$$

Nie zostało jednak określone, jaki ułamek wbudowanego azotu wprowadza wspomniane naprężenia ściskające (defekt, pozycja międzywęzłowa), a jaka część przyjęła pozycje w węzłach sieci. Z tego powodu pomiary te obarczone są dużą niepewnością. Wynikiem ilościowych pomiarów spektrometrii masowej jonów wtórnych SIMS (ang. Secondary Ion Mass Spectrometry) jest dokładna koncentracja atomów azotu w materiale, ale również w tym przypadku nie jest do końca określone, jaka część atomów N buduje kryształ i jest odpowiedzialna chociażby za zmniejszenie przerwy energetycznej. Utrudniona jest ponadto analiza wyników pomiarów optycznych (fotoodbicie PR (ang. PhotoReflectance), elektroodbicie ER (ang. ElektroReflectance)), które umożliwiają określenie parametrów energetycznych rozcieńczonych azotków. W przypadku studni kwantowych naprężenia strukturalne mają olbrzymi wpływ na rozkład stanów energetycznych, a zaburzenia struktury wywołane obecnością azotu w pozycjach międzywęzłowych dodatkowo komplikują interpretację wyników [9].

Omówione w dalszej części rozdziału parametry strukturalne dotyczą materiałów, w których atomy azotu tworzą strukturę kryształu. Parametry te nie uwzględniają zjawisk wynikających z wbudowania się azotu o charakterze defektu.

3.1.1. Parametr sieciowy

Zmianę wymiarów komórki elementarnej półprzewodnikowego roztworu stałego w funkcji składu materiału opisuje prawo Vegarda. Jest ono liniową ważoną interpolacją wykorzystującą parametry związków binarnych i dla materiału $A_yB_{1-y}C_{1-x}D_x$ przyjmuje następującą postać:

$$P^{A_yB_{1-y}C_{1-x}D_x}(x, y) = x \cdot y \cdot P^{AD} + x \cdot (1-y) \cdot P^{BD} + y \cdot (1-x) \cdot P^{AC} + (1-x) \cdot (1-y) \cdot P^{BC} \quad (3.2)$$

gdzie P^{AD} , P^{BD} , P^{AC} i P^{BC} są parametrami związków binarnych odpowiednio AD, BD, AC i BC, x oraz y to ułamki określające procentową zawartość atomów A i D w materiale. Podstawowym założeniem prawa Vegarda jest proporcjonalna do wielkości atomów zmiana odległości międzyatomowych. Istnieje jednak wiele czynników, np. ściśliwość atomów, których prawo Vegarda nie uwzględnia. Pamiętać należy, że prawo to nie uwzględnia również zmian parametru sieciowego wywołanych obecnością defektów czy zanieczyszczeniami w postaci innych atomów nie tworzących struktury kryształu.

Zgodnie ze wzorem (3.2) zmiana parametru sieci a_0 w funkcji zawartości azotu i/lub indu dla półprzewodnikowych roztworów $GaAs_{1-x}N_x$ oraz $In_yGa_{1-y}As_{1-x}N_x$ opisana jest w następujący sposób:

$$a_0^{GaAs_{1-x}N_x}(x) = x \cdot a_0^{GaN} + (1-x) \cdot a_0^{GaAs} = a_0^{GaAs} + x \cdot (a_0^{GaN} - a_0^{GaAs}) \quad (3.3)$$

$$\begin{aligned} a_0^{In_yGa_{1-y}As_{1-x}N_x}(x, y) &= \\ &= x \cdot y \cdot a_0^{InN} + x \cdot (1-y) \cdot a_0^{GaN} + y \cdot (1-x) \cdot a_0^{InAs} + (1-x) \cdot (1-y) \cdot a_0^{GaAs} = \\ &= a_0^{GaAs} + x \cdot (a_0^{GaN} - a_0^{GaAs}) + y \cdot (a_0^{InAs} - a_0^{GaAs}) + x \cdot y \cdot (a_0^{InN} - a_0^{GaN} - a_0^{InAs} + a_0^{GaAs}), \end{aligned} \quad (3.4)$$

przy czym indeksy górne parametrów a_0 określają materiały, których parametry sieciowe są wyznaczone lub zostały wykorzystane do obliczeń. Współczynniki x oraz y określają odpowiednio procentową zawartość atomów N oraz In w omawianych półprzewodnikowych roztworach stałych. Oczywiście jest, że dla $y = 0$ (brak atomów In w stopie) wzór (3.4) redukuje się do postaci zależności (3.3). Z tego powodu do opisu parametrów strukturalnych materiałów $GaAs_{1-x}N_x$ oraz $In_yGa_{1-y}As_{1-x}N_x$ prezentowanych w dalszej części tego rozdziału autor posługiwać się będzie jedynie wzorem (3.4), opisując w ten sposób parametry obu tych

związków. Podstawiając do wzoru (3.4) wartości parametrów a_0 stosowanych związków binarnych, które zebrane zostały w tabeli 1. otrzymujemy:

$$a_0^{In_yGa_{1-y}As_{1-x}N_x}(x, y) = 5,6533 - 1,1533 \cdot x + 0,4051 \cdot y + 0,749 \cdot x \cdot y. \quad (3.5)$$

Tabela 1. Struktura krystalograficzna wybranych binarnych związków półprzewodnikowych oraz ich parametry sieci.

materiał	struktura krystalograficzna	stała sieci (a_0) [Å]	materiał	struktura krystalograficzna	stała sieci (a_0) [Å]
GaAs	blenda cynkowa	5,6533	GaN	blenda cynkowa, wurcyt	4,5
InAs	blenda cynkowa	6,0584	InN	wurcyt	4,98

3.1.2. Niedopasowanie sieciowe względem GaAs

Zwiększenie zawartości azotu w półprzewodnikowych stopach $GaAs_{1-x}N_x$ oraz $In_yGa_{1-y}As_{1-x}N_x$ zmniejsza wymiary komórki elementarnej. Zmianie ulega zatem stopień niedopasowania sieciowego tych materiałów względem GaAs. Wartość niedopasowania sieciowego $e(x, y)$ $GaAs_{1-x}N_x$ oraz $In_yGa_{1-y}As_{1-x}N_x$ w stosunku do arsenku galu wyznaczyć można ze wzoru [13]:

$$e(x, y) = \frac{a_0^{GaAs} - a_0^{In_yGa_{1-y}As_{1-x}N_x}(x, y)}{a_0^{In_yGa_{1-y}As_{1-x}N_x}(x, y)}. \quad (3.6)$$

Podstawiając do wzoru (3.6) wyrażenie (3.5) otrzymamy końcowy wzór określający niedopasowanie sieciowe $GaAs_{1-x}N_x$ oraz $In_yGa_{1-y}As_{1-x}N_x$ w stosunku do arsenku galu:

$$e(x, y) = \frac{1,1533 \cdot x - 0,4051 \cdot y - 0,749 \cdot x \cdot y}{5,6533 - 1,1533 \cdot x + 0,4051 \cdot y + 0,749 \cdot x \cdot y}. \quad (3.7)$$

3.1.3. Gęstość cząsteczkowa

Na komórkę elementarną kryształów o strukturze blendy cynkowej przypadają 4 cząsteczki związku półprzewodnikowego (rys. 4.). Wobec tego gęstość cząsteczkową $d_m(x,y)$ roztworów trój- i czteroskładnikowych $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ wyrazić można wzorem [14]:

$$d_m(x,y) = \frac{4}{\left(a_0^{\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x}(x,y)\right)^3}. \quad (3.8)$$

Korzystając ze wzoru (3.5) oraz (3.8) otrzymujemy wyrażenie w postaci:

$$d_m(x,y) = \frac{4}{\left(5,6533 - 1,1533 \cdot x + 0,4051 \cdot y + 0,749 \cdot x \cdot y\right)^3}. \quad (3.9)$$

3.1.4. Gęstość krystaliczna

Gęstość krystaliczna $d_k(x,y)$ półprzewodnikowych roztworów stałych $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ oraz $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ określona jest wzorem [14]:

$$d_k(x,y) = \frac{4 \cdot M^{\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x}(x,y)}{N_A \cdot \left(a_0^{\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x}(x,y)\right)^3}, \quad (3.10)$$

w którym N_A jest stałą Avogadra ($6,022 \cdot 10^{23}$ at/mol). W celu obliczenia gęstości krystalicznej stopów $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ oraz $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ wyznaczyć należy średnią masę cząsteczkową interesującego nas materiału $M(x,y)$. Według prawa Vegarda średnia masa cząsteczkowa $M(x,y)$ wynosić będzie:

$$\begin{aligned} M^{\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x}(x,y) &= \\ &= M^{\text{GaAs}} + x \cdot \left(M^{\text{GaN}} - M^{\text{GaAs}}\right) + y \cdot \left(M^{\text{InAs}} - M^{\text{GaAs}}\right) + \\ &+ x \cdot y \cdot \left(M^{\text{InN}} - M^{\text{GaN}} - M^{\text{InAs}} + M^{\text{GaAs}}\right), \end{aligned} \quad (3.11)$$

gdzie podobnie jak wcześniej indeksy górne parametrów M określają materiały, których masy cząsteczkowe są wyznaczane lub zostały wykorzystane do obliczeń. Podstawiając do wzoru

(3.11) wartości mas cząsteczkowych wykorzystanych związków binarnych (patrz tabela 2.) otrzymujemy:

$$M^{In_yGa_{1-y}As_{1-x}N_x}(x, y) = 144,6446 - 60,9149 \cdot x + 42,095 \cdot y + 3 \cdot x \cdot y \quad (3.12)$$

Tabela 2. Masy cząsteczkowe wybranych binarnych związków półprzewodnikowych.

materiał	masa cząsteczkowa [g/mol]	materiał	masa cząsteczkowa [g/mol]
GaAs	144,6446	GaN	83,7297
InAs	186,7396	InN	128,8247

Zgodnie z powyższym, wzór na zmianę gęstości krystalicznej w funkcji składu omawianych półprzewodnikowych roztworów stałych ostatecznie można przedstawić w postaci:

$$d_k(x, y) = \frac{4 \cdot (144,6446 - 60,9149 \cdot x + 42,095 \cdot y + 3 \cdot x \cdot y)}{N_A \cdot (5,6533 - 1,1533 \cdot x + 0,4051 \cdot y + 0,749 \cdot x \cdot y)^3} \quad (3.13)$$

3.1.5. Grubość krytyczna

Grubość osadzonej warstwy innego półprzewodnikowego roztworu stałego na podłożu z arsenku galu jest ograniczona jego niedopasowaniem sieciowym względem GaAs. Sieć krystaliczna $GaAs_{1-x}N_x$ lub $In_yGa_{1-y}As_{1-x}N_x$, materiału o innej stałej sieci od GaAs, ulega deformacji w trakcie procesu wzrostu. Odwzorowując strukturę podłoża dochodzi do zmiany wymiarów komórki elementarnej we wszystkich płaszczyznach. Komórka elementarna osadzanego materiału, ulegając rozciągnięciu lub ściśnięciu, przyjmuje w płaszczyźnie powierzchni podłoża rozmiary komórki elementarnej materiału podłożowego. W wyniku zmiany stałej sieci w dwóch kierunkach komórka elementarna zmienia swój wymiar, także w kierunku prostopadłym do podłoża, zachowując tym samym stałą objętość (struktura całkowicie naprężona). W wyniku takich zmian komórki elementarne materiałów $GaAs_{1-x}N_x$ lub $In_yGa_{1-y}As_{1-x}N_x$ osadzanych na podłożu GaAs przyjmują rozmiary inne, niż wynikałoby to

z oddziaływań między atomami (wymiary zdeformowanych komórek nie mogą zostać wyznaczone z prawa Vegarda i stechiometrii związku). Wraz ze wzrostem grubości osadzonej warstwy, materiału niedopasowanego sieciowo do podłoża, dochodzi do relaksacji naprężeń będących wynikiem niedopasowania stałych sieci. W kolejnych warstwach osadzanego materiału jego komórka elementarna przyjmuje rozmiary zbliżone do naturalnych, czyli do wymiarów komórki elementarnej materiału wolnego od naprężeń (struktura całkowicie zrelaksowana). Relaksacja naprężeń w osadzonej warstwie prowadzi do generacji defektów niedopasowania i degradacji struktury krystalograficznej materiału. W celu uniknięcia całkowitej relaksacji osadzonej warstwy nie należy przekraczać jej pewnej grubości zwanej grubością krytyczną d_{cr} . Ponieważ omawiane naprężenia strukturalne są tym większe im większa jest różnica stałych sieci dwóch materiałów, wartość grubości krytycznej warstw $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ osadzanych na GaAs zależy od składu materiału $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$.

Korzystając z teorii Matthews'a i Blakeslee'a można otrzymać uwikłaną zależność na grubość krytyczną warstwy $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ osadzonej na GaAs [15]:

$$d_{cr}^{\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x}(x, y) = \frac{a_0^{\text{GaAs}} \cdot \left(1 - \frac{1}{4} \cdot \nu_L(x, y)\right)}{e(x, y) \cdot \pi \cdot (1 + \nu_L(x, y))} \cdot \left[1 + \ln\left(\frac{\sqrt{2} \cdot d_{cr}^{\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x}(x, y)}{a_0^{\text{GaAs}}}\right)\right] \quad (3.14)$$

gdzie $\nu_L(x, y)$ jest współczynnikiem Poissona, określonym wzorem:

$$\nu_L(x, y) = \frac{C_{12}^{\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x}(x, y)}{C_{12}^{\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x}(x, y) + C_{11}^{\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x}(x, y)}, \quad (3.15)$$

przy czym wartości stosowanych stałych elastycznych C_{11} i C_{12} dla materiału $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ wyznacza się z ważonej interpolacji liniowej (wzór 3.2), wykorzystując parametry związków binarnych przedstawione w tabeli 3.

Tabela 3. Stałe elastyczne wybranych binarnych związków półprzewodnikowych [13].

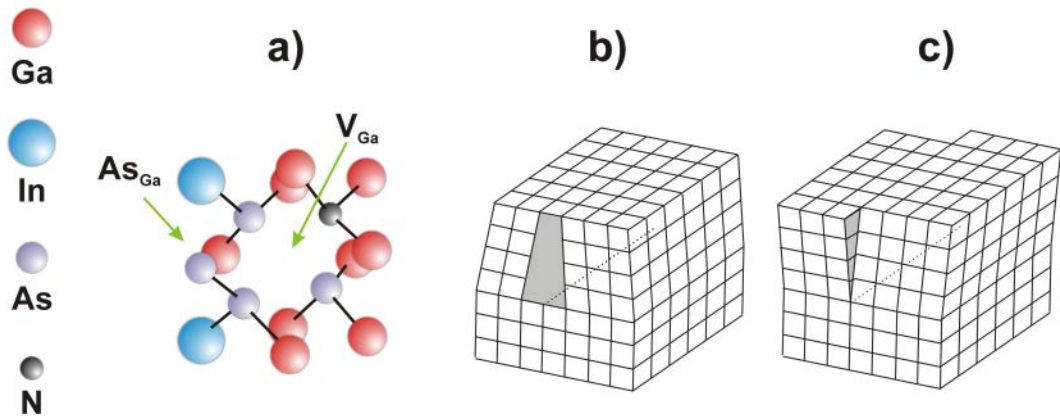
materiał	stała elastyczna C_{11} [GPa]	stała elastyczna C_{12} [GPa]	materiał	stała elastyczna C_{11} [GPa]	stała elastyczna C_{12} [GPa]
GaAs	11,879	5,376	GaN	296	154
InAs	8,329	4,526	InN	184	116

Wspomnieć należy, że w strukturach przyrządowych ze studniami kwantowymi wykonanymi z $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$, w celu zmniejszenia niedopasowania $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ do warstw sąsiadujących, stosuje się często warstwy kompensacyjne SCL (ang. Strain Compensating Layer) oraz warstwy pośrednie SML (ang. Strain Mediating Layer), co zostanie omówione w rozdziale IV.

3.2. Defekty strukturalne i zanieczyszczenia

W celu zmniejszenia przerwy energetycznej GaAs od dawna stosowano roztwory potrójne zawierające ind. Podczas procesu wzrostu ind wykazuje większą od galu ruchliwość powierzchniową, dlatego warstwy (In,Ga)As muszą być osadzone w niższych temperaturach niż warstwy GaAs. W przeciwnym razie dochodzić będzie do segregacji faz i powstawania wysp InAs zwanych kropkami kwantowymi QD (ang. Quantum Dot) lub kreskami kwantowymi QDash (ang. Quantum Dash). Ind wykazuje również tendencję do wyrównywania powierzchni kryształu w trakcie wzrostu [16]. Większa ruchliwość atomów indu umożliwia im znalezienie odpowiedniego miejsca w sieci krystalicznej, przez co skutecznie wypełniają wakanse i zapobiegają przyjmowaniu przez atomy arsenu pozycji międzywęzłowych. Takie właściwości atomów indu są korzystne w przypadku niskotemperaturowego wzrostu warstw rozcieńczonych azotków i stały się przyczyną odkrycia stopu (In,Ga)(As,N) [17]. Pomimo że azot w większym stopniu zmniejsza przerwę energetyczną GaAs niż ind, nie można wytworzyć warstw roztworów trójskładnikowych Ga(As,N) o równie dobrej jakości krystalicznej jak (In,Ga)As z porównywalną szerokością przerwy energetycznej. Ograniczenie stanowi tutaj silna segregacja faz. Kolejną zaletą czteroskładnikowego stopu (In,Ga)(As,N) jest możliwość uzyskania materiału dopasowanego sieciowo do podłoża GaAs. W czteroskładnikowych roztworach (In,Ga)(As,N) ind wprowadza naprężenia ściskające, zaś atomy azotu kompensujące je naprężenia rozciągające. Zwiększenie zawartości azotu w warstwach materiałów trój- i czteroskładnikowych (In,Ga)(As,N) wiąże się jednak z pogorszeniem właściwości optycznych. Warstwy rozcieńczonych azotków są silnie zdefektowane, co w przypadku produkcji przyrządów optoelektronicznych stanowi poważne ograniczenie. Otrzymanie warstw Ga(As,N) oraz (In,Ga)(As,N) o wystarczająco dobrych parametrach strukturalnych i optycznych wymaga optymalizacji technologii wytwarzania tych materiałów. Nie jest to jednak możliwe bez

znajomości podstawowej wiedzy na temat powstających defektów strukturalnych i czynnikach je wywołujących.



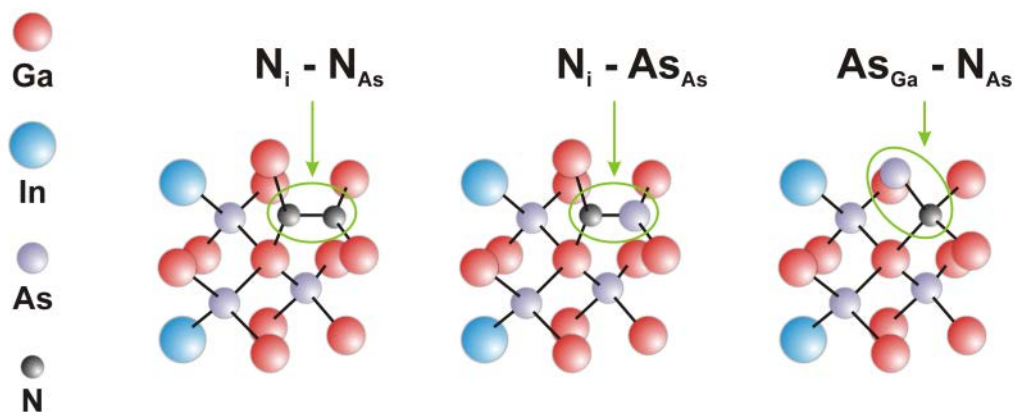
Rys. 5. Typowe defekty strukturalne a) punktowe – wakans galowy V_{Ga} oraz podstawienie arsenu w miejsce galu As_{Ga} (defekt antystrukturalny); b), c) liniowe – kolejno dyslokacja krawędziowa i dyslokacja śrubowa.

Typowe, prezentowane na rys. 5. defekty punktowe (wakanse, wtrącenia w pozycje międzywęzłowe, podstawienia) jak i liniowe (dyslokacja krawędziowa i dyslokacja śrubowa) formują się zawsze w strukturze krystalograficznej materiału. Prawdopodobieństwo ich utworzenia powiązane jest z właściwościami zarówno osadzanych materiałów, wykorzystywanych prekursorów, jak i samej techniki epitaksjalnej. Wspomnieć należy, że defekty liniowe są wynikiem niedopasowania sieciowego materiału osadzanego w stosunku do podłoża, a ich relaksacja (po przekroczeniu grubości krytycznej) prowadzić może nawet do rozwarstwienia struktury. Poniżej omówiono wpływ wbudowywania się w strukturę kryształu (In,Ga)(As,N) zarówno atomów azotu jak i innych atomów, będących zanieczyszczeniami, na tworzenie się defektów podczas wzrostu warstwy.

3.2.1 Azot

Uporządkowana struktura krystalograficzna stopów Ga(As,N) oraz (In,Ga)(As,N) tworzy sieć kubiczną, w której atom grupy III powinien być otoczony czterema atomami pierwiastków grupy V i odwrotnie (rys. 4). Najczęściej tworzącymi się defektami punktowymi w strukturze Ga(As,N) są wakanse galowe, defekty antystrukturalne As_{Ga} oraz przyjęcie przez atomy Ga pozycji międzywęzłowej. Potwierdziły to badania optycznie detekowanego rezonansu magnetycznego ODMR (ang. Optically Detected Magnetic Resonance). Powstawanie tych defektów nie zostało jednak powiązane z obecnością azotu

w warstwie. Pojemnościowo-napięciowe pomiary koncentracji nośników wykazały zwiększoną koncentrację pułpkowych stanów energetycznych na granicy faz Ga(As,N)/GaAs. Badania z użyciem spektroskopii anihilacji pozytonów PAS (ang. Positron Annihilation Spectroscopy) oraz analizy reakcji jądrowych wraz ze spektroskopią rozpraszania wstecznego Rutherford’a NRA/RBS (ang. Nuclear-Reaction Analysis/Rutherford-Backscattering Spectroscopy) wykazały w warstwach (In,Ga)(As,N) obecność wakansów galowych oraz atomów azotu w pozycjach międzywęzłowych. Struktury wykorzystane do badań wykonane zostały techniką MBE, a zawartości azotu w warstwach (In,Ga)(As,N) oszacowano na 0,7 % ($1,6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) oraz 3 % ($6,7 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). Wyznaczona zawartość atomów azotu, który w warstwie (In,Ga)(As,N) przyjął pozycje międzywęzłowe była niemal identyczna dla obu struktur i wynosiła w przybliżeniu $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Tak więc z całkowitej zawartości azotu w warstwach (In,Ga)(As,N) w pozycje międzywęzłowe wbudowało się 15 % i 2,5 % atomów N dla warstw o zawartości odpowiednio 0,7 % i 3 %. Po procesie wygrzewania w czasie 30 s w temperaturze 750 °C w strukturze z warstwą (In,Ga)(As,N) o większej zawartości azotu ilość atomów N w pozycjach międzywęzłowych zmniejszyła się o rząd [9]. Obecność atomów azotu w pozycjach międzywęzłowych przekłada się także na zaburzenie liniowej zależności (prawo Vegarda) zmian parametru sieciowego od zawartości azotu. Potwierdziły to pomiary rentgenowskie struktur z warstwami (In,Ga)(As,N) przeprowadzone przed i po procesie wygrzewania, w wyniku którego zmniejszono w omawianych warstwach koncentrację azotu w pozycjach międzywęzłowych [18].



Rys. 6. Punktowe defekty strukturalne w (In,Ga)(As,N) – kompleksy N_i-N_{As} , N_i-As_{As} oraz $As_{Ga}-N_{As}$.

Wykazano, że tworzenie się kompleksów N_i-N_{As} oraz N_i-As_{As} pokazanych na rysunku 6. (N_i – oznacza atom azotu w pozycji międzywęzłowej, N_{As} – podstawiony w węzle sieci atom

azotu w miejsce atomu As, As_{As} – atom As w swojej naturalnej pozycji wynikającej z budowy kryształu) w warstwach z większą zawartością azotu jest bardziej korzystne energetycznie, niż powstawanie wiązań pomiędzy $As_{Ga}-N_{As}$. Ponadto omówione wyżej zaburzenia struktury (In,Ga)(As,N) są przyczyną formowania się w materiale głębokich stanów pułapkowych dla elektronów i dziur [9].

3.2.2. Tlen

Istotnym problemem podczas wzrostu warstw GaAs i pochodnych tego materiału jest zanieczyszczenie struktury półprzewodnika tlenem [19]. Tlen przyczynia się bowiem do powstawania głębokich stanów energetycznych w obrębie pasma energii wzbronionych, czego wynikiem jest rekombinacja niepromienista. Obecność tlenu na powierzchni kryształu w trakcie wzrostu epitaksjalnego prowadzi do powstania dyslokacji, które mogą być propagowane w strukturze tworząc defekty liniowe. Defekty te są często przyczyną przedwczesnej degradacji laserów półprzewodnikowych. Podkreślić należy, że tlen stanowi główne zanieczyszczenie wykorzystywanego w technologii półprzewodnikowej ciekłego azotu, ponieważ kondensuje on w prawie takiej samej temperaturze jak azot. W przypadku technologii MBE do uzyskania plazmy azotowej, będącej źródłem azotu, wykorzystuje się często ciekły azot. Jeśli azot ten zanieczyszczony jest tlenem może to błędnie sugerować, że wbudowanie w strukturę większej ilości azotu wiązało się będzie również z większą koncentracją atomów tlenu. W rzeczywistości przy określonych, stałych warunkach wzrostu, zmieniając jedynie moc generatora częstotliwości radiowych RF (ang. Radio Frequency) i/lub przepływ azotu przez komorę plazmy azotowej wraz ze wzrostem zawartości azotu w warstwach (In,Ga)(As,N) otrzymuje się mniejszą koncentrację atomów tlenu w strukturze [16].

3.2.3. Węgiel

Jeszcze przed wzrostem zainteresowania rozcieńczonymi azotkami wiadano, że kompleksy C–N są w materiałach GaAs i pochodnych źródłem głębokich poziomów energetycznych [20]. Podczas wzrostu warstw Ga(As,N) i (In,Ga)(As,N) azot stwarza korzystne warunki do wbudowywania się węgla w strukturę materiału. Zjawisko to jest niekorzystne przede wszystkim z punktu widzenia emiterów promieniowania. Obecność

węgla w warstwach (In,Ga)(As,N) laserów półprzewodnikowych powoduje zwiększenie ich prądów progowych [21]. Zanieczyszczenie epitaksjalnych warstw atomami węgla jest jednak znaczącym problemem jedynie w technice MOVPE, w której wykorzystywane są prekursory organiczne.

3.2.4. Wodór

Wbudowanie, podczas procesu wzrostu lub w procesie implantacji, wodoru w warstwy (In,Ga)(As,N) ma silny wpływ na ich właściwości. Badania wykazują, że wodór zwiększa intensywność fotoluminescencji PL (ang. PhotoLuminescence) w warstwach (In,Ga)(As,N), wpływa na lokalizację nośników ładunku oraz przesuwa widmo luminescencji w stronę wyższych energii (tzw. blueshift) [22; 23; 24]. Wygrzewanie (In,Ga)(As,N) w atmosferze wodoru daje ten sam efekt i, co więcej, zmiany te są całkowicie odwracalne w procesie wygrzewania w atmosferze gazu obojętnego [24; 16]. Wodór jest również odpowiedzialny za defekty strukturalne. Uważa się, że wodór chętniej tworzy kompleksy H_2-N , niż wbudowuje się w pozycje międzywęzłowe, co nie wpływałoby na strukturę energetyczną materiału i miałoby pomijalny wpływ na strukturę kryształu. Dodatkowo, pojedyncze atomy wodoru w pozycjach międzywęzłowych pełniłyby funkcję donatorów w (In,Ga)(As,N) [25]. Warstwy (In,Ga)(As,N) osadzone technikami MOVPE [26] oraz GS-MBE (ang. Gas Source MBE) [27] z użyciem gazowego źródła AsH_3 charakteryzują się stosunkowo dużą ilością wakansów galowych, co najprawdopodobniej jest wynikiem powstawania kompleksów N-H.

Na uwagę zasługuje również fakt, że po procesie wzrostu GaAs wodór doskonale usuwa nadmiar atomów arsenu z powierzchni kryształu tworząc w atmosferze azotu cienką ale wyjątkowo stabilną pasywującą warstwę GaN. Warstwa ta może odgrywać ogromne znaczenie w aplikacjach przyrządowych podobnie jak pasywujące warstwy SiO_2 [28].

3.2.5. Glin

Azotek glinu jest związkiem bardzo stabilnym. Wbudowanie się kompleksu Al-N w strukturę (In,Ga)(As,N) lub GaAs wiąże się z powstaniem trwałego defektu, ponieważ rozpad tego kompleksu na powierzchni podłoża nie jest możliwy w warunkach osadzania arsenku galu lub rozcieńczonych azotków. Uważa się, że w przypadku technologii MBE azot wchodzi w reakcję z glinem już w komórce efuzyjnej Al, co przekłada się na generację

defektów podczas osadzania warstw (Al,Ga)As. Defekty związane z powstawaniem kompleksów Al–N na granicy faz (Al,Ga)As i (In,Ga)(As,N), degradując strukturę kryształu, stanowią poważną przeszkodę w dalszym wzroście warstw [16]. Wzajemne oddziaływanie pomiędzy glinem i azotem jest bardziej widoczne w przypadku wzrostu warstw (In,Ga)(As,N) metodą MOVPE. Autorzy pracy [29] udowodnili, że polepszenie parametrów optycznych lasera uzyskać można osadzając studnie kwantowe z (In,Ga)(As,N) w innym reaktorze niż warstwy ograniczające (Al,Ga)As. Wykazano, że najczęściej stosowany prekursor azotu, DMHy wyciąga atomy Al z polikrystalicznych warstw osadzonych na ścianach reaktora, co może doprowadzić nawet do 1 % zawartości Al w studniach kwantowych [30]. Wobec powyższego nasuwa się wniosek, że warstwy (In,Ga)(As,N) należy osadzać w czystym reaktorze, jednak autorzy pracy [31] wskazują na tworzenie się kompleksów Al–N na granicy warstwy pośredniej GaAs i studni kwantowej (In,Ga)(As,N) w wyniku dyfuzji atomów glinu przez warstwy pośrednie. Wymienione czynniki stanowią ograniczają wzrost warstw Ga(As,N) oraz (In,Ga)(As,N) z większą zawartością azotu techniką MOVPE.

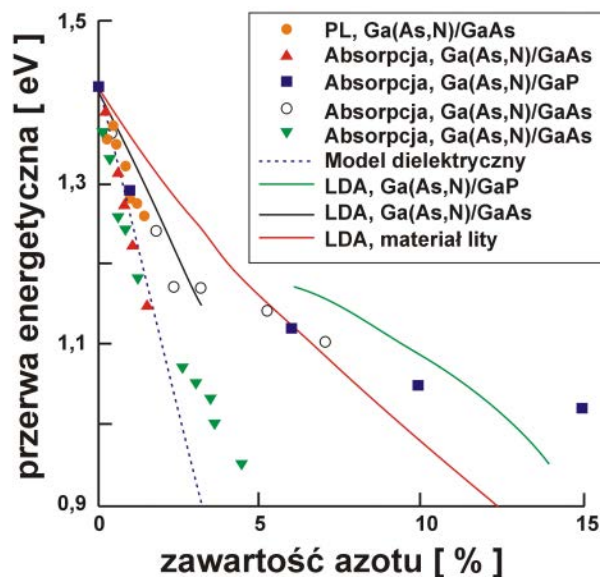
3.2.6. Morfologia powierzchni

Podczas epitaksjalnego wzrostu półprzewodnikowych roztworów stałych z różną zawartością azotu napotyka się na jeszcze jeden mechanizm degradacji struktury. W zależności od parametrów procesu epitaksji można otrzymać różne mody wzrostu. Jako pierwszy należy wymienić dwuwymiarowy mod wzrostu Frank'a van der Merwe. Podczas dwuwymiarowego wzrostu na powierzchni tworzą się wyspy o wysokości monowarstwy, a swobodnie migrujące po powierzchni atomy wiążą się, tworząc strukturę materiału jedynie w obrębie stopni atomowych. W ten sposób wyspy łączą się w jedną ciągłą monowarstwę, a powierzchnia kryształu pozostaje gładka. Kolejnym jest trójwymiarowy wzrost Volmer'a-Weber'a, zgodnie z którym na powierzchni tworzą się wyspy zwiększające swoje wymiary we wszystkich kierunkach, co w konsekwencji prowadzi do powstania obiektów o kształcie ostrosłupów i utraty płaskorównoległości powierzchni. Trzeci tryb wzrostu Stanski'ego-Krastanov'a jest połączeniem dwóch poprzednich. Jak twierdzą autorzy prac [32, 33] stosunkowo niskie temperatury wzrostu warstw rozcieńczonych azotków są przyczyną ich trójwymiarowego wzrostu. Wraz z obniżeniem temperatury wzrostu maleje ruchliwość powierzchniowa atomów, a proces wzrostu staje się quasi-dwuwymiarowy. Taki mod wzrostu jest typowy dla Ga(As,N) oraz (In,Ga)(As,N) [32]. Autorzy pracy [33] wykazali, że wraz ze

wzrostem zawartości azotu w warstwie Ga(As,N) rośnie stopień chropowatości powierzchni, a dla zawartości azotu powyżej 4 % powstają na powierzchni struktury trójwymiarowe.

3.3. Parametry energetyczne i elektryczne

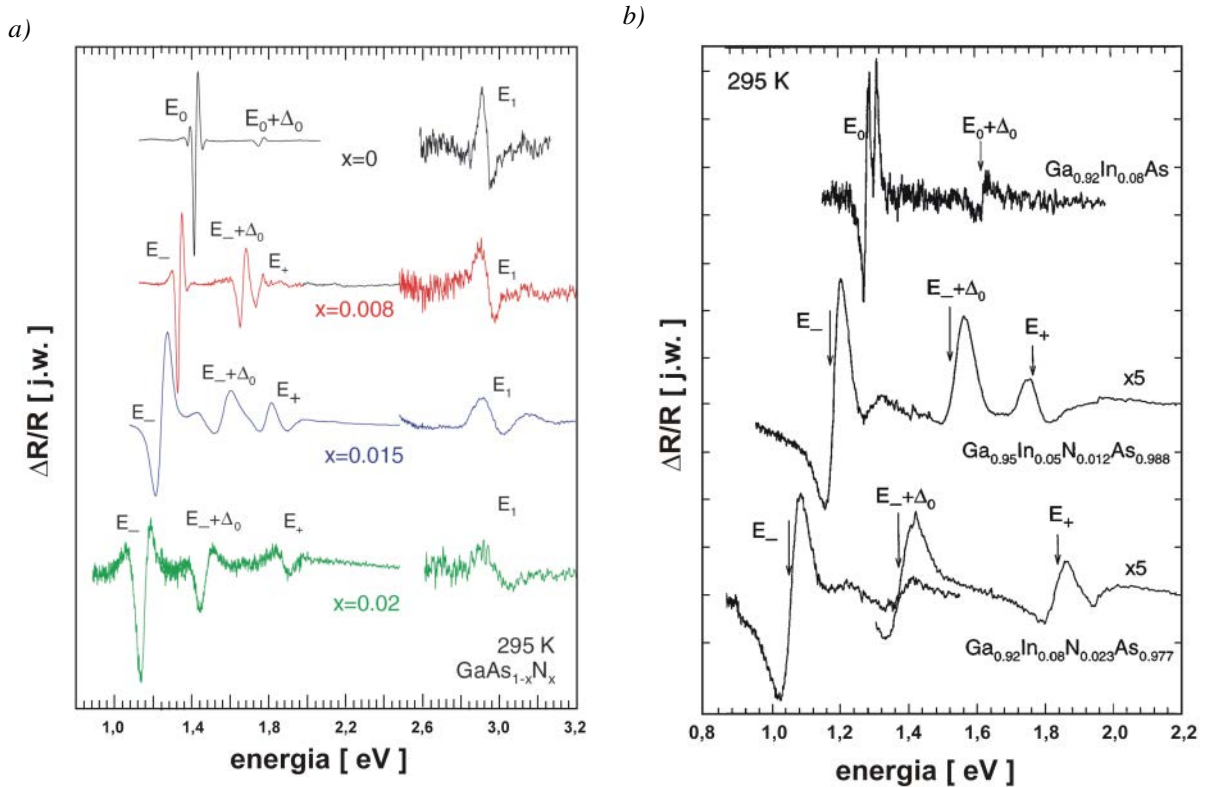
Zastąpienie atomu tworzącego sieć krystaliczną półprzewodnika atomem o mniejszym promieniu kowalencyjnym zazwyczaj powoduje zwiększenie przerwy energetycznej powstałego stopu. Zmniejszenie odległości między atomami zwiększa średnią energię elektronów w materiale, co prowadzi do poszerzenia pasma zabronionego. W przypadku półprzewodnikowych roztworów Ga(As,N) zastąpienie atomu arsenu (o promieniu kowalencyjnym równym 0,121 Å) mniejszym atomem o mniejszej ilości elektronów (azotem, o promieniu kowalencyjnym 0,068 Å) powoduje zakłócenie średniego potencjału wytworzonego przez sieć krystaliczną GaAs. Pomiary absorpcji i fotoluminescencji warstw Ga(As,N) wykazały jednak zmniejszenie szerokości pasma energii zabronionych wraz ze wzrostem zawartości azotu w warstwie [10, 34], co pokazano na rys. 7.



Rys. 7. Zależność przerwy energetycznej Ga(As,N) w funkcji zawartości azotu w materiale. Wartości zmierzone i obliczone korzystając z modeli: dielektrycznego oraz LDA [10].

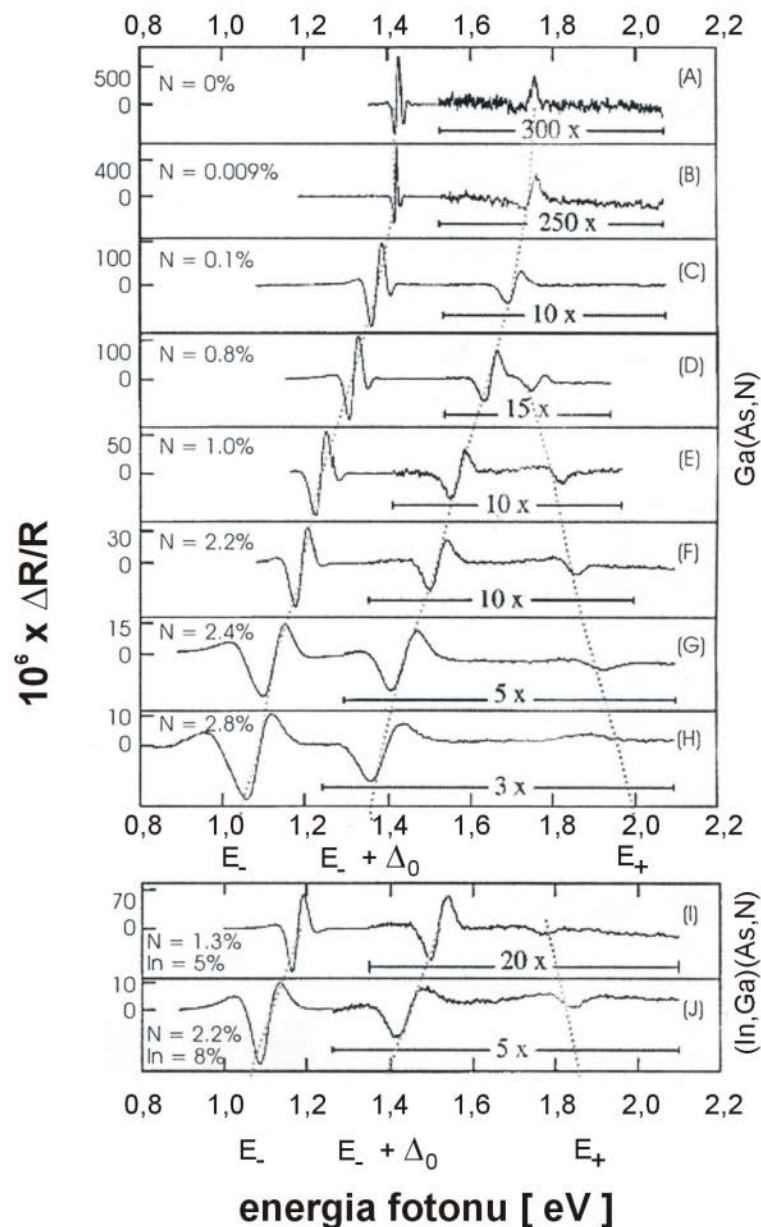
Kolejne badania stanów energetycznych stopów Ga(As,N) oraz (In,Ga)(As,N) dały w rezultacie bardziej skomplikowany obraz struktury pasmowej tych materiałów. Na widmach fotoodbicia PR (ang. Photoreflectance) dla warstw Ga(As,N) oraz (In,Ga)(As,N) zaobserwowano dodatkowe przejścia oznaczone jako E_+ (rys. 8.a. oraz 8.b.). Przejścia

o najmniejszej energii E_- , związane są z przerwą energetyczną stopu. Kolejne oscylacje ($E_+ + \Delta_0$) są charakterystyczne dla wszystkich półprzewodników III-V o strukturze blendy cynkowej i pochodzą od przejść z dna pasma przewodnictwa CB (ang. Conduction Band) do odszczepionego na skutek oddziaływania spin-orbita pasma walencyjnego VB (ang. Valence Band).



Rys. 8. Widma PR struktur z warstwami: a) $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ [34], b) $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ [35] z różną zawartością azotu.

Podczas gdy przejścia E_- oraz $E_- + \Delta_0$ przesuwają się w stronę niższych energii, wraz ze wzrostem zawartości azotu w warstwie, energia przejścia E_+ zwiększa się. Takie zmiany energii przejść energetycznych wskazują na zwiększenie rozszczepienia pomiędzy stanami E_+ i E_- gdy rośnie zawartość azotu [34; 35]. Analogiczny obraz struktury energetycznej $\text{Ga}(\text{As},\text{N})$ oraz $(\text{In},\text{Ga})(\text{As},\text{N})$, w stosunku do pomiarów PR, otrzymano w wyniku pomiarów elektroodbicia ER (ang. Electroreflectance), co ilustruje rys. 9.

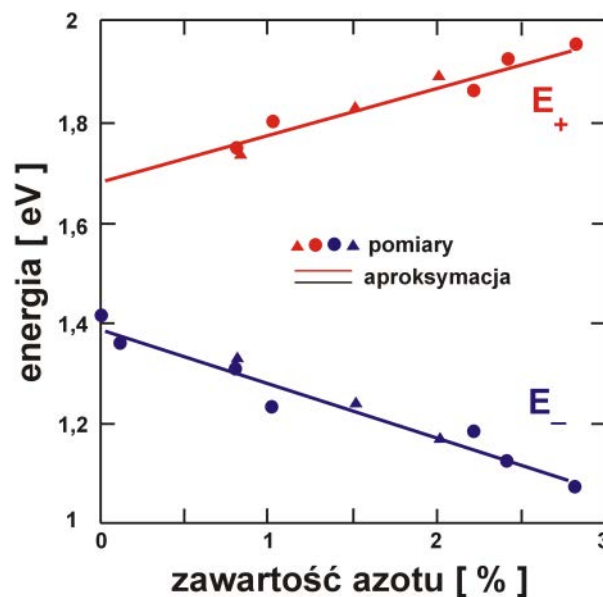


Rys. 9. Widma ER struktur z warstwami $GaAs_{1-x}N_x$ oraz $In_yGa_{1-y}As_{1-x}N_x$ o różnej zawartości azotu [36].

Wykonując pomiary ER zauważono, że dodatkowe trzecie przejście oznaczone E_+ pojawia się na widmach warstw $GaAs_{1-x}N_x$ oraz warstw $Ga_{1-y}In_yN_xAs_{1-x}$, gdy ilość azotu wzrośnie odpowiednio powyżej 0,8 % i 1,2 % [36]. Z omówionych widm PR i ER wynika, iż:

- (i) wpływ azotu na stany energetyczne w obrębie pasma walencyjnego VB jest pomijalny
- (ii) przejścia międzypasmowe E_- przesuwały się w kierunku mniejszych energii, gdy rośnie zawartość azotu w stopie i są to przejścia z dna pasma przewodnictwa do pasma walencyjnego o energii E_g

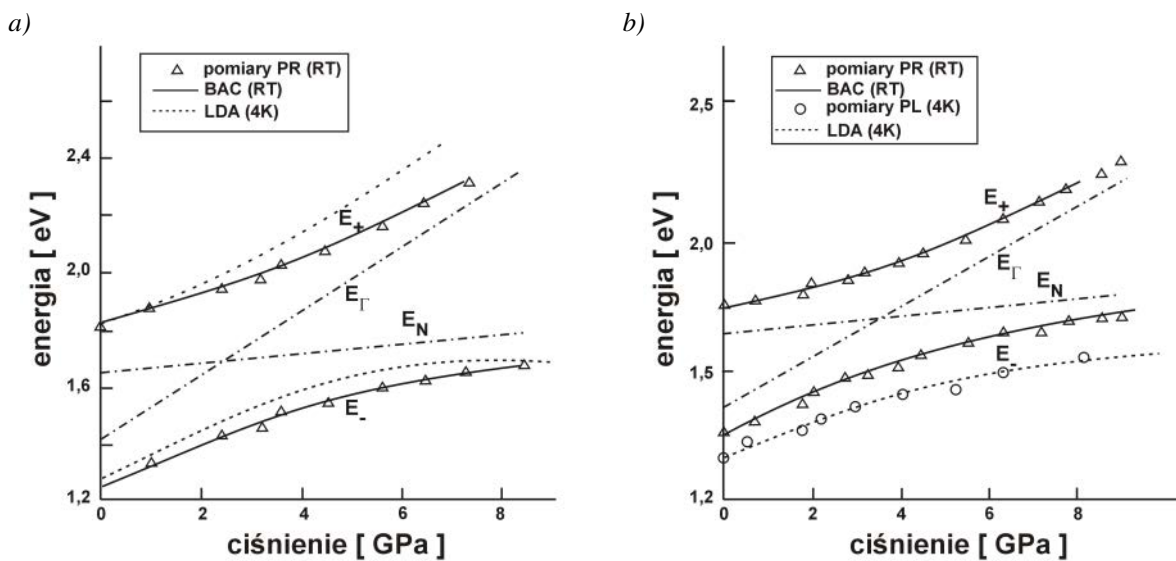
- (iii) przejścia $E_+ + \Delta_0$ przesuwają się w stronę niższych energii podobnie jak maleje przerwa energetyczna półprzewodnika, lecz ze stałym niezależnym od składu przesunięciem o około 0,3 eV w stosunku do przejścia E_- . (brak wpływu zmiany zawartości azotu na oddziaływania spin-orbita w paśmie walencyjnym)
- (iv) wzrasta energia przejść E_+ (zwiększenie rozszczepienia pomiędzy stanami E_+ i E_-) wraz ze wzrostem x
- (v) zmiana energii stanów E_+ i E_- w funkcji zawartości N ma charakter liniowy (rys. 10.).



Rys. 10. Zmiana energii stanów E_+ i E_- w funkcji zawartości azotu w warstwach rozcieńczonych azotków [10].

Znaczący wpływ na postęp w analizie zawartości azotu na strukturę pasmową stopów III-V-N miały pomiary widm fotoodrocicia w funkcji zmian ciśnienia. W przeciwieństwie do materiałów macierzystych GaAs czy (In,Ga)As, których szerokość przerwy energetycznej zwiększa się liniowo wraz ze wzrostem ciśnienia, materiały z niewielką zawartością azotu wykazują słabszą, nieliniową zależność zmian E_g z tendencją do stabilizacji. Podczas, gdy ze wzrostem ciśnienia zmiana energii przejścia E_- staje się bardziej liniowa, przejście E_+ wykazuje odmienny charakter, a zmiany jego energii są większe dla wyższego ciśnienia. Na rys. 11.a. oraz rys. 11.b. pokazano zmiany energii poszczególnych przejść odpowiednio dla $\text{GaAs}_{0,985}\text{N}_{0,015}$ oraz $\text{In}_{0,05}\text{Ga}_{0,95}\text{As}_{0,988}\text{N}_{0,012}$ [35, 34, 10]. Widać, że w stosowanym zakresie ciśnień poziomy energetyczne E_+ i E_- przyjmują zupełnie inne energie (nie przecinają się) niż stany E_N (azotowy) i E_Γ (krawędź pasma przewodnictwa materiału macierzystego). Autorzy

pracy [35] na podstawie pomiarów PR materiału o składzie $\text{In}_{0,05}\text{Ga}_{0,95}\text{As}_{0,988}\text{N}_{0,012}$ określili zmiany energii stanów E_+ i E_- tego stopu w funkcji ciśnienia hydrostatycznego, a do opisu tych zmian zaproponowali matematyczny model niekrzyżujących się pasm BAC (ang. Band Anticrossing) lub BAM (ang. Band Anticrossing Model). Jak wynika z późniejszych badań model BAC posłużył również do opisanego, z dużą dokładnością, zmian masy efektywnej elektronu oraz szerokości przerwy energetycznej $\text{Ga}(\text{As},\text{N})$ i $(\text{In},\text{Ga})(\text{As},\text{N})$ od zawartości azotu.



Rys. 11. Zmiany energii pasm energetycznych w funkcji ciśnienia hydrostatycznego dla: a) $\text{GaAs}_{0,985}\text{N}_{0,015}$ oraz b) $\text{In}_{0,05}\text{Ga}_{0,95}\text{As}_{0,988}\text{N}_{0,012}$ [34, 10].

Omówione wyżej wyniki pomiarów świadczą o indukowanym przez azot wzajemnym oddziaływaniu pomiędzy stanami E_+ i E_- zmniejszającym przerwę energetyczną roztworów III-V-N. Jednak fizyczne pochodzenie tego oddziaływania nie zostało do końca wyjaśnione. Dodatkowo, ograniczenia technologiczne związane z osadzaniem rozcieńczonych azotków (silna segregacja faz, defekty strukturalne) uniemożliwiają zbadanie struktury pasmowej roztworów $\text{Ga}(\text{As},\text{N})$ i $(\text{In},\text{Ga})(\text{As},\text{N})$ w całym zakresie składu. Z powodu braku danych eksperymentalnych, opierając się jedynie na informacjach dotyczących materiałów z kilkuprocentową zawartością azotu, przedstawiono wiele teorii wyjaśniających zmniejszenie przerwy energetycznej omawianych materiałów, włączając teorie: o niekrzyżujących się pasmach [35], o lokalnym obniżeniu pasm [16], o formowaniu pasm energetycznych przez zanieczyszczenia [37, 38], o oddziaływaniu podpasem Γ z minimami L i X pasma przewodnictwa przez łamanie symetrii oraz próby łączenia wymienionych teorii [39, 16].

Poniżej przedyskutowano podstawowe sposoby opisu struktury energetycznej oraz szerokości przerwy energetycznej półprzewodnikowych roztworów stałych Ga(As,N) i (In,Ga)(As,N).

3.3.1. Analiza struktury energetycznej

Model Dielektryczny

Przyczyną nietypowych właściwości związków Ga(As,N) i (In,Ga)(As,N) są duże różnice rozmiarów i elektroujemności atomów arsenu i azotu. Promień kowalencyjny i elektroujemność atomu azotu wynoszą odpowiednio 0,068 Å i 3,04, a atomu arsenu 0,121 Å i 2,18. Różnice te prowadzą do deformacji struktury kryształu i rozszczepienia pasma przewodnictwa wymienionych materiałów. Większa elektroujemność atomu azotu w porównaniu z arsenem i galem (1,81) zmienia rozkład elektronów tworzących wiązanie Ga-N w stosunku do wiązania Ga-As, przez co staje się ono bardziej polarne. To zaś zaburza strukturę energetyczną kryształu. Pierwsze teoretyczne wyjaśnienie zmniejszenia przerwy zabronionej półprzewodników III-V, wywołanego obecnością azotu, dostarczyły obliczenia przeprowadzone według dielektrycznego modelu Van Vechtena [11]. Parametrami niezbędnymi do wyznaczenia struktury energetycznej, za pomocą modelu dielektrycznego, były: różnice elektroujemności pierwiastków tworzących materiał oraz gęstość materiału. Wyniki obliczeń, przeprowadzonych według tego modelu dawały stosunkowo dobrą zgodność z danymi eksperymentalnymi jedynie dla zawartości azotu poniżej 2 %. Model dielektryczny zakładał stałą wartość współczynnika ugięcia pasm b (patrz wzór 3.22), którego wartość oszacowano na 20 eV, prowadząc do otrzymania ujemnych wartości przerwy energetycznej w zakresie zawartości azotu od 9,5 % do 86,7 %, co wykluczyły wyniki badań eksperymentalnych.

Model niekrzyżujących się pasm

Kolejny matematyczny model opisujący obserwowane oddziaływanie dwóch poziomów energetycznych (E_+ i E_-) w roztworach Ga(As,N) i (In,Ga)(As,N), przy wzroście zawartości azotu lub ciśnienia, został przedstawiony przez autorów pracy [35]. Empiryczny model niekrzyżujących się pasm BAC (ang. Band Anticrossing) lub BAM (ang. Band Anticrossing Model) zakłada, że rozszczepienie pasma przewodnictwa tych materiałów na podpasma E_+ i E_- jest wynikiem wzajemnego oddziaływania zdelokalizowanego minimum Γ pasma CB

materiału macierzystego ze stanem azotowym E_N . Siła tego oddziaływania jest opisana elementem V_{MN} macierzy:

$$\begin{vmatrix} E - E_M & V_{MN} \\ V_{MN} & E - E_N \end{vmatrix}, \quad (3.16)$$

gdzie E_M jest energią dna pasma przewodnictwa materiału macierzystego, a E_N jest energią stanu azotowego. Wyznaczenie energii stanów energetycznych E_+ i E_- wiązało się z obliczeniem wartości własnych tej macierzy, co ostatecznie prowadzi do rozwiązania w postaci:

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} \left(E_N + E_M \pm \sqrt{(E_N - E_M)^2 + 4 \cdot V_{MN}^2} \right). \quad (3.17)$$

Wartości parametru V_{NM} i energii E_N zostały wyznaczone eksperymentalnie.

Wykazano, że oddziaływanie pomiędzy pasmem przewodnictwa E_M materiału macierzystego, a stanem azotowym E_N zależy od zawartości azotu w materiale [40]. Zależność tą można opisać wzorem:

$$V_{NM} = C_{MN} \sqrt{x}, \quad (3.18)$$

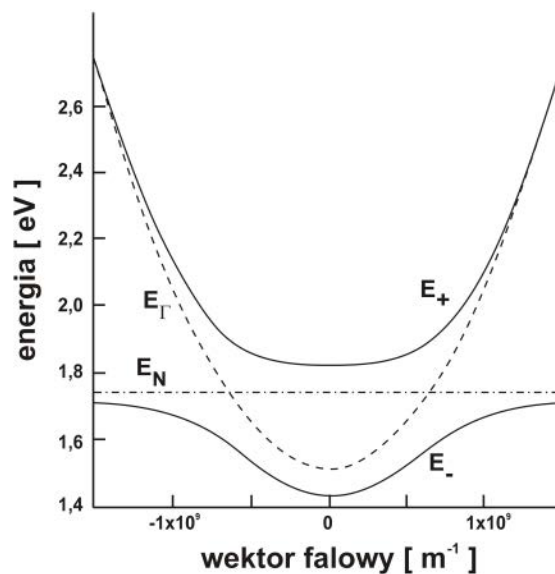
w którym C_{MN} jest wartością stałą, a x ułamkiem zawartości azotu w materiale. Przy takim założeniu zmian siły oddziaływania stanów E_M i E_N , zależność (3.17) można zapisać w następujący sposób:

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} \left(E_N + E_M \pm \sqrt{(E_N - E_M)^2 + 4 \cdot C_{MN}^2 \cdot x} \right). \quad (3.19)$$

Wartość C_{MN} została wyznaczona eksperymentalnie i dla Ga(As,N) jest wartością stałą równą 2,7 eV, zaś dla (In,Ga)(As,N) wartość ta zwiększa się wraz ze wzrostem zawartości indu.

Rozszczepienie pasma przewodnictwa na podpasma E_- i E_+ , według modelu BAC, przedstawiono schematycznie na rys. 12. Stan azotowy jest mocno zlokalizowany i nie zmienia swojej energii w całej przestrzeni wektora falowego. Zgodnie z tym modelem

zwiększenie zawartości azotu powoduje wzrost wartości V_{MN} prowadząc do silniejszego odpychania się podpasem E_- i E_+ , co zostało pokazane na rys. 10. Wspomnieć należy, że model niekrzyżujących się pasm uwypukla rozszczepienie pasma przewodnictwa, zakładając jednocześnie, że pasmo walencyjne nie ulega wpływom zaburzeń spowodowanych wprowadzeniem azotu. Zaletą omówionego podejścia opisu struktury energetycznej jest to, że daje ono stosunkowo prosty wzór analityczny opisujący zależność dyspersyjną krawędzi pasma przewodnictwa oraz umożliwia opis zmian masy efektywnej elektronu w funkcji zawartości azotu [41; 42].



Rys. 12. Schemat struktury pasmowej w zakresie energii pasma przewodnictwa materiałów $Ga(As,N)$ oraz $(In,Ga)(As,N)$ według modelu BAC.

Metoda pseudopotencjałów.

Obecność azotu w kryształach GaAs lub $(In,Ga)As$ powoduje zaburzenie struktury energetycznej. Prowadzi to do rozszczepienia stanów energetycznych pasma przewodnictwa, w wyniku oddziaływania stanów energetycznych pasma przewodnictwa ze stanem azotowym o energii E_N , i jest przyczyną powstania stanów energetycznych E_+ i E_- . [39, 10].

Do opisu zmian struktury energetycznej półprzewodnikowych roztworów stałych $In_yGa_{1-y}As_{1-x}N_x$, wywołanych zmianą koncentracji azotu lub ciśnienia hydrostatycznego, wykorzystano również empiryczną metodę pseudopotencjałów EPM (ang. Empirical Pseudopotential Method) [43, 44, 45]. Metoda ta umożliwia obliczanie funkcji falowych i energii pasm energetycznych półprzewodników. Podstawą do obliczeń jest przybliżenie

lokalnej gęstości LDA (ang. Local Density Approximation) i ograniczenie rozważań teoretycznych do wzorcowej, dużej komórki elementarnej złożonej z określonej ilości (około 10^4) atomów tworzących półprzewodnik [44]. Umożliwia to analizę wpływu zanieczyszczeń i uporządkowania atomów w kryształach na strukturę pasmową. Autorzy pracy [44] wykazali, iż usytuowanie atomów azotu wewnątrz komórki elementarnej kryształu oraz różne konfiguracje wiązań (N-N, N-Ga, N-In) mają znaczący wpływ na strukturę energetyczną $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ oraz $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$. Metoda pseudopotencjałów korzystając z wstępnie zdefiniowanego fragmentu kryształu (np. $4 \times 4 \times 4$ komórki elementarne kubicznej sieci krystalicznej) umożliwia analizę wymienionych czynników, dzięki czemu staje się przydatna w opisie struktury energetycznej rozcieńczonych azotków poddanych wygrzewaniu. Wspomnieć należy, iż podczas wygrzewania (In,Ga)(As,N) dochodzi do rekonfiguracji wiązań i zmian wzajemnego położenia poszczególnych atomów (minimalizacja pseudopotencjałów), a w konsekwencji do zmniejszenia potencjału kryształu wywołanego naprężeniami strukturalnymi. W celu uwzględnienia efektu relaksacji atomów i wyznaczenia właściwych pozycji atomów w kryształach w metodzie pseudopotencjałów wykorzystuje się niezależną metodę sił pola walencyjnego VFF (ang. Valence Force Field).

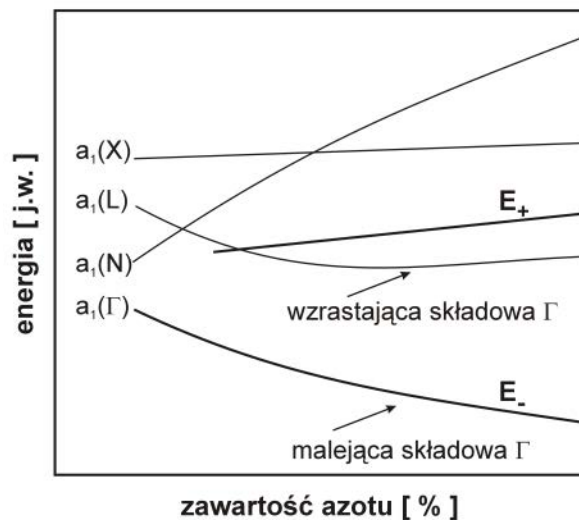
W EPM do obliczeń wykorzystuje się eksperymentalnie dobierane wartości pseudopotencjałów poszczególnych atomów $v_{\alpha, \text{strain}}(r)$ ($\alpha = \text{In}, \text{Ga}, \text{As}, \text{N}$), co pozwala na dokładne określenie wartości energii stanów elektronowych materiału. Potencjał kryształu $V(r)$ jest superpozycją pseudopotencjałów budujących go atomów $v_{\alpha, \text{strain}}(r)$, których transformatę Fouriera przedstawić można jako:

$$v_{\alpha, \text{strain}}(q) = v_{\alpha}(q)[1 + d_{ma} \text{Tr}(\epsilon_{ma}) + d_{mi} \text{Tr}(\epsilon_{mi})], \quad (3.20)$$

gdzie $\text{Tr}(\epsilon_{ma})$ to operator śladu makroskopowych naprężeń pojawiających się, gdy stosowane ciśnienie zewnętrzne jest większe niż 1 atm., $\text{Tr}(\epsilon_{mi})$ to operator śladu naprężeń mikroskopowych występujących w materiałach niedopasowanych strukturalnie do materiałów macierzystych. Współczynnik d_{ma} jest odpowiednio dobierany, aby poprawnie odtworzyć zmiany energii E_c i E_v półprzewodników GaAs, GaN, InAs i InN w funkcji ciśnienia, zgodnie z teorią aproksymacji lokalnej gęstości LDA. Wartość d_{mi} reprezentuje współczynniki ugięcia pasm trójskładnikowych stopów [43].

Metoda pseudopotencjałów zakłada inne niż model niekrzyżujących się pasm pochodzenie energetycznych stanów E_+ i E_- . Według BAC poziom E_+ powstaje w skutek

oddziaływania pasma przewodnictwa materiału macierzystego E_M ze zlokalizowanym stanem azotowym E_N . W EPM oddziaływanie stanu azotowego z pasmem przewodnictwa ma mniejsze znaczenie. Według metody pseudopotencjałów pasma E_+ i E_- powstają na skutek oddziaływania stanów $a_I(\Gamma)$, $a_I(L)$ oraz $a_I(X)$. Na rys. 13. pokazano zmianę energii stanów $a_I(\Gamma)$, $a_I(L)$, $a_I(X)$ oraz stanu azotowego $a_I(N)$ w funkcji zawartości azotu, obliczoną według metody pseudopotencjałów [46]. Widać, iż energia stanu azotowego wzrasta gwałtownie wraz ze zwiększeniem koncentracji N, co również jest sprzeczne z założeniami metody BAC.



Rys. 13. Zmiana energii stanów energetycznych $a_I(\Gamma)$, $a_I(L)$, $a_I(X)$ oraz poziomu azotowego w funkcji zawartości azotu w materiale $Ga(As,N)$ lub $(In,Ga)(As,N)$ według modelu EPM.

Metoda EPM oparta na analizie wprowadzanych przez atomy azotu zaburzeń o silnie zlokalizowanej naturze opisuje strukturę energetyczną materiału w dwóch zakresach składów. W pierwszym zakresie, do 10 % zawartości azotu, w którym współczynnik ugięcia pasm jest funkcją składu materiału i przyjmuje wyższe wartości, azot traktowany jest jako domieszka. W drugim, dla średnich zawartości azotu w stopie (od 10 % do 40 %) i mniejszym, prawie niezależnym od składu materiału współczynniku ugięcia b , azot tworzy w strukturze pasmo azotowe [10, 11].

3.3.2. Szerokość przerwy energetycznej stopów $GaAs_{1-x}N_x$

Wspomniano, że dla typowych półprzewodnikowych stopów $AB_{1-x}C_x$ szerokość pasma wzbronionego $E_g(x)$ zmienia się w sposób nieliniowy, od wartości charakterystycznej materiału AB do wartości odpowiedniej dla materiału AC, wraz ze zmianą stechiometrii

związku x w zakresie od 0 do 1. Zależność ta jest dobrze opisana liniową średnią ważoną [47]:

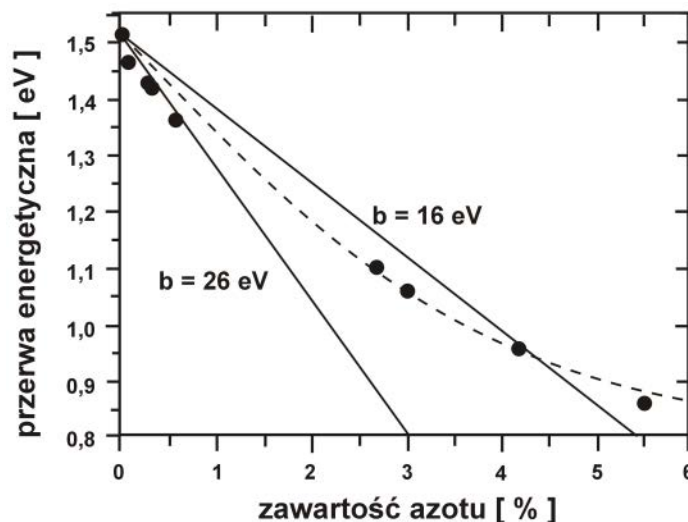
$$E_g^{AB_{1-x}C_x}(x) = x \cdot E_g^{AC} + (1-x) \cdot E_g^{AB} - b \cdot x \cdot (1-x) \quad (3.21)$$

z niewielkim czynnikiem korygującym odpowiadającym za nieliniowość:

$$\Delta E_g(x) = b \cdot x \cdot (1-x), \quad (3.22)$$

gdzie b określane mianem współczynnika ugięcia pasm przyjmuje wartości poniżej 1 eV i nie zależy od składu materiału. [47].

W przypadku prostej aproksymacji liniowej dla $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ wartość przerwy energetycznej powinna zawierać się w zakresie pomiędzy przerwą energetyczną GaAs równą 1,42 eV a przerwą GaN równą 3,2 eV. Jednak wraz ze wzrostem zawartości azotu o 1 % obserwuje się zmniejszenie szerokości pasma zabronionego o około 180 meV [3, 7], co wskazuje na bardzo dużą wartość współczynnika ugięcia pasm. Obliczona na podstawie modelu dielektrycznego wartość współczynnika b równa 20 eV umożliwia dość dobre wyznaczenie przerwy energetycznej stopów Ga(As,N) z zawartością azotu do 2 %, korzystając z zależności (3.21) [48].



Rys. 14. Zależności przerwy energetycznej $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ od zawartości azotu [49].

Próby dokładnego oszacowania wartości współczynnika ugięcia pasm na podstawie danych eksperymentalnych wskazywały, iż zmienia się on w zależności od składu materiału.

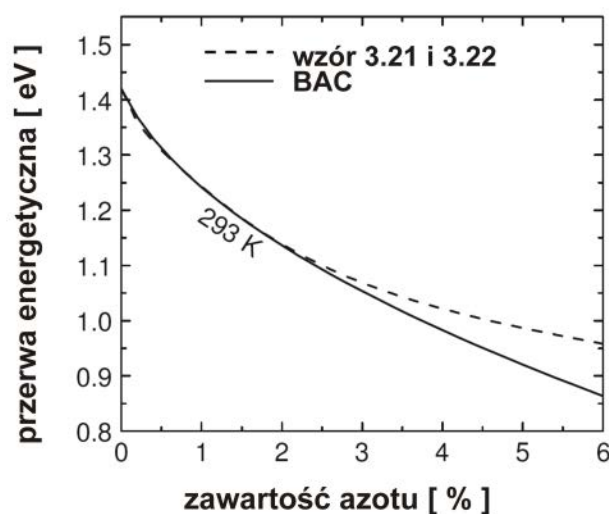
Na rys. 14. porównano zależność przerwy energetycznej $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ od zawartości azotu (dla $x < 5,6\%$), otrzymaną z pomiarów przeprowadzonych w temperaturze 9 K (punkty) oraz wyliczoną na podstawie liniowej średniej ważonej z uwzględnieniem czynnika korygującego (linia ciągła). Do obliczeń przyjęto wartości współczynnika b równe 16 eV i 26 eV dla zawartości azotu x równej odpowiednio powyżej 1% i poniżej 1%. Linia przerywaną oznaczono zależność $E_g = f(x)$ obliczoną ze wzoru (3.23), która daje stosunkowo dobre przybliżenie E_g w omawianym zakresie składów [49]:

$$E_g(x) = 1,51 - 0,197x + 0,015x^2. \quad (3.23)$$

Zupełnie inny sposób szacowania przerwy energetycznej $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ przedstawiono w pracy [50]. W wyniku przeprowadzonych badań określono wartość współczynnika b na poziomie 40 eV dla zawartości azotu poniżej 0,1 % oraz 7,5 eV dla $x > 8\%$. Zaproponowano także zmienną wartość współczynnika ugięcia pasm w funkcji stężenia azotu w warstwie:

$$b(x) = b_0 + b_1 e^{-x/x_1} + b_2 e^{-x/x_2} \quad (3.24)$$

gdzie $b_0 = 7,5$ eV, $b_1 = 21,1$ eV, $b_2 = 15,9$ eV, $x_1 = 0,26\%$ i $x_2 = 3,3\%$, są parametrami wyznaczonymi eksperymentalnie. Na rys. 15. porównano zależność przerwy energetycznej $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ od x obliczoną ze wzorów 3.21 i 3.24. z modelem BAC.



Rys. 15. Zależność przerwy energetycznej $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ od zawartości azotu. Porównanie wyników obliczeń przeprowadzonych według modelu BAC oraz liniowej interpolacji ze współczynnikiem korygującym zależnym od składu materiału.

3.3.3. Szerokość przerwy energetycznej stopów $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$

Omówione wcześniej teoretyczne modele opisujące strukturę energetyczną roztworów $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ mogą być również stosowane w przypadku $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$. W wielu pracach potwierdzona została słuszność modelu BAC do wyznaczania wartości E_g omawianego materiału czteroskładnikowego. Oprócz wymienionych, istnieje jeszcze kilka metod szacowania wartości przerwy energetycznej roztworów $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ w funkcji składu. Jak wcześniej wspomniano w większości przypadków szerokość pasma zabronionego półprzewodnikowych roztworów stałych nie może zostać poprawnie wyznaczona z liniowej interpolacji parametrów związków binarnych tworzących stop. Z powodu nieliniowej zależności E_g wraz ze zmianą stechiometrii materiału do takiego przybliżenia wprowadza się czynniki korygujące, zawierające współczynniki ugięcia pasm. Autorzy pracy [51], w celu opisanie zależności przerwy energetycznej $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ w zależności od ułamków x i y , zaproponowali uzupełnienie liniowej ważonej interpolacji członem korekcyjnym zawierającym cztery parametry ugięcia pasm (wzór 3.25):

$$\begin{aligned}
 E_g^{\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x}(x, y) = & x \cdot y \cdot E_g^{\text{InN}} + (1-x) \cdot (1-y) \cdot E_g^{\text{GaAs}} + \\
 & + x \cdot (1-y) \cdot E_g^{\text{GaN}} + (1-x) \cdot y \cdot E_g^{\text{InAs}} + \\
 & - y \cdot (1-y) \cdot [x \cdot C_{\text{In-Ga}}(\text{InGaN}) + (1-x) \cdot C_{\text{In-Ga}}(\text{InGaAs})] + \\
 & + x \cdot (x-1) \cdot [(1-y) \cdot C_{\text{As-N}}(\text{InNAs}) + y \cdot C_{\text{As-N}}(\text{GaNAs})],
 \end{aligned} \tag{3.25}$$

gdzie:

- $C_{\text{In-Ga}}(\text{InGaN}) = 1,4 \text{ eV}$
- $C_{\text{In-Ga}}(\text{InGaAs}) = 0,51 \text{ eV}$
- $C_{\text{As-N}}(\text{InNAs}) = 4,22 \text{ eV}$
- $C_{\text{As-N}}(\text{GaNAs}) = 20 \text{ eV}$

są współczynnikami ugięcia pasm odpowiednio dla stopów (In,Ga)N, (In,Ga)As, In(N,As) oraz Ga(As,N).

Jedną z pierwszych koncepcji szacowania szerokości pasma zabronionego półprzewodnikowych stopów $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ została przedstawiona już w roku 1997 [4]:

$$E_g^{\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x}(x, y) = E_g^{\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}}(y) - 160[\text{meV}] \cdot N[\%]. \tag{3.26}$$

Podstawą obliczeń było założenie stałej zmiany przerwy energetycznej $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ w odniesieniu do $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ wraz ze wzrostem zawartości azotu w materiale. Zmiana ta wraz ze zwiększeniem zawartości azotu o 1 % wynosiła 160 meV dla warstw zrelaksowanych i 150 meV dla warstw naprężonych. Jednak takie założenia są prawdziwe jedynie dla koncentracji azotu w materiale nie przekraczającej 2 % [4].

Kolejna fenomenologiczna zależność przerwy energetycznej $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ także porównuje zmiany E_g tego materiału wynikające z obecności azotu do półprzewodnika $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ [52]:

$$E_g^{\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x}(x, y) = E_g^{\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}}(y) - 69[\text{eV}] \cdot \Delta e(x, y). \quad (3.27)$$

W powyższej zależności $\Delta e(x, y)$ jest parametrem wyrażającym różnicę między niedopasowaniem sieciowym $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ oraz $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ do GaAs, który opisany jest w następujący sposób:

$$\Delta e(x, y) = e(x, y) - e(0, y) \quad (3.28)$$

gdzie:

$$e(x, y) = \frac{a_0^{\text{GaAs}} - a_0^{\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x}}{a_0^{\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x}} \quad (3.29)$$

$$e(0, y) = \frac{a_0^{\text{GaAs}} - a_0^{\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}}}{a_0^{\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}}},$$

przy czym wykorzystane stałe sieci odpowiednich stopów półprzewodnikowych spełniają prawo Vegarda.

3.3.4. Nieciągłość pasm energetycznych w heterostrukturach (In,Ga)(As,N)/Ga(As,N)/GaAs

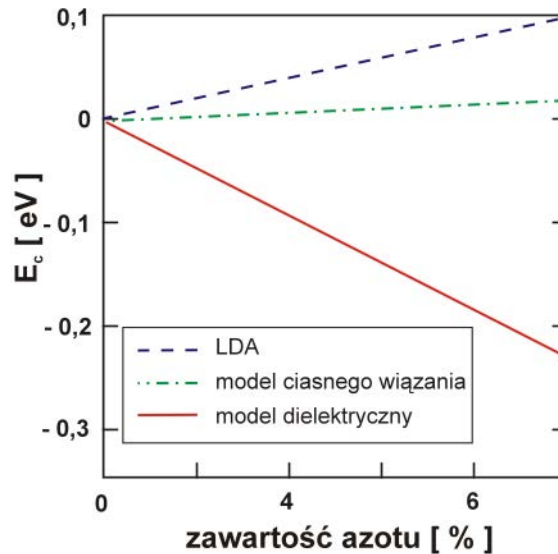
Dwa półprzewodniki różniące się szerokością przerwy energetycznej mogą tworzyć heterozłącze pierwszego, drugiego i trzeciego rodzaju, co zostało zilustrowane na rys. 16. W przypadku heterostruktury I-go rodzaju energie stanów zabronionych półprzewodnika o mniejszej przerwie energetycznej pokrywają się całkowicie z pasmem zabronionym

drugiego materiału. Gdy dno pasma przewodnictwa oraz wierzchołek pasma walencyjnego jednego z półprzewodników mają wyższe energie w porównaniu z drugim, lecz wciąż istnieją w obydwu materiałach stany zabronione o tej samej energii, mamy do czynienia z heterostrukturą II-go rodzaju. Półprzewodniki, których energie pasm zabronionych przyjmują inne wartości, tworzą heterostrukturę III-go rodzaju. Pomimo, iż heterostruktury trzeciego rodzaju nie są korzystne z punktu widzenia przyrządów optoelektronicznych mogą być jednak użyteczne w przypadku przyrządów wykorzystujących złącza tunelowe.



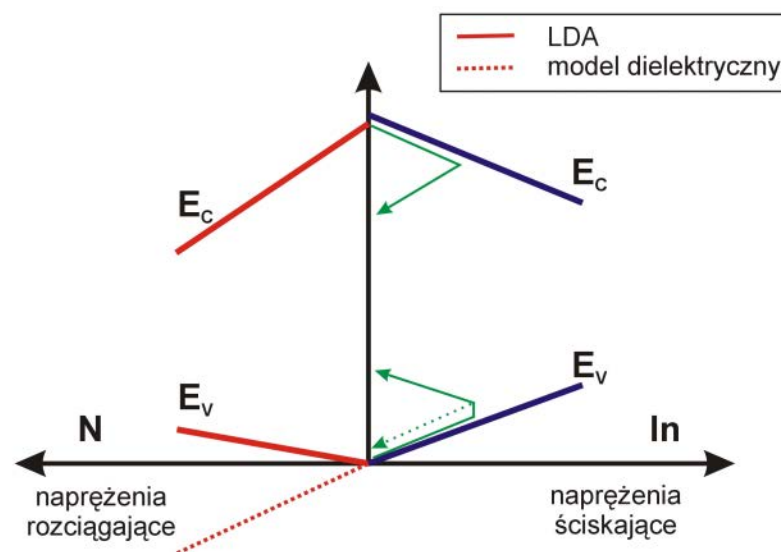
Rys. 16. Rodzaje nieciągłości krawędzi pasm energetycznych w heterostrukturach.

Dokładna znajomość charakteru nieciągłości pasm energetycznych w heterostrukturach półprzewodnikowych jest przydatna do projektowania przyrządów opto- i mikroelektronicznych, jak również do weryfikowania poprawności teoretycznych modeli opisujących struktury energetyczne tych materiałów. W przypadku rozcieńczonych azotków przyjmuje się, że azot silnie modyfikuje strukturę energetyczną półprzewodnika zmieniając głównie kształt pasma przewodnictwa (obniża dno pasma przewodnictwa), a jego wpływ na energie pasma walencyjnego jest pomijalny. Wczesne obliczenia, prowadzone według dostępnych teoretycznych modeli opisujących strukturę energetyczną Ga(As,N) i (In,Ga)(As,N), nie określały jednoznacznie czy heterostruktury Ga(As,N)/GaAs, (In,Ga)(As,N)/GaAs są typu pierwszego czy drugiego. Model dielektryczny przewidywał zmniejszenie energii pasma walencyjnego materiałów III-V-N wraz ze wzrostem koncentracji azotu, co wskazywało na powstawanie heterostruktury II-go rodzaju. Natomiast metody LDA i ciasnego wiązania wykazywały zwiększenie energii E_v , a to przemawiało za heterostrukturą pierwszego rodzaju (rys. 17.) [10].



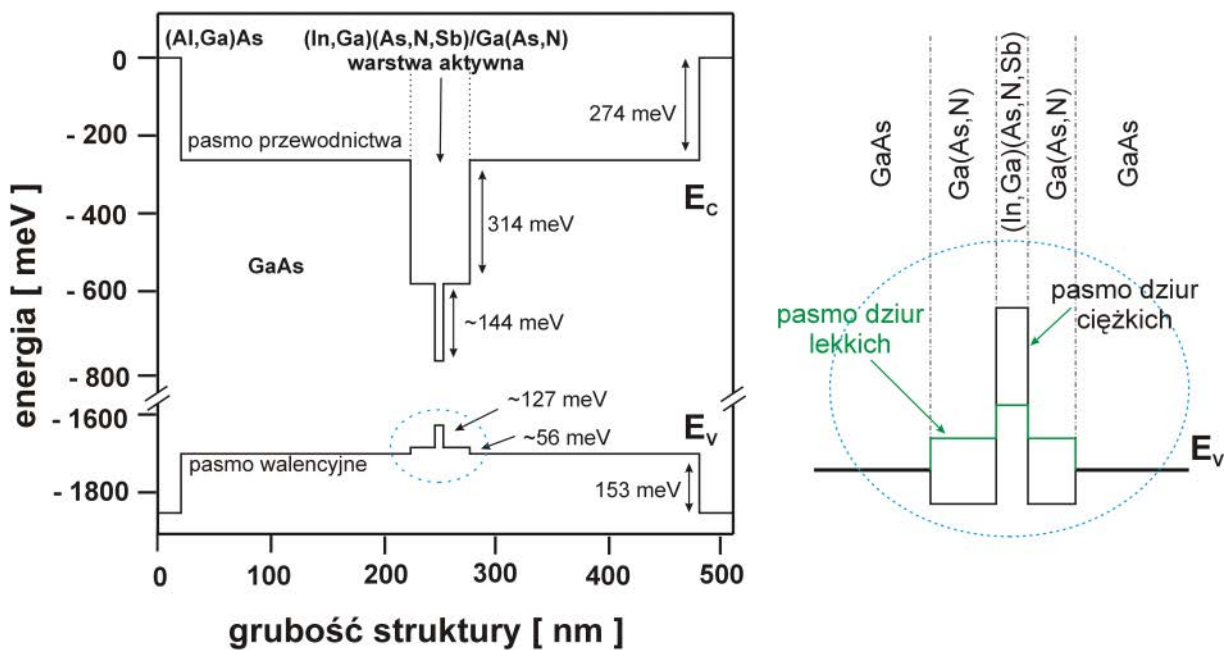
Rys. 17. Zmiana energii dna pasma przewodnictwa rozcieńczonych azotków w funkcji zawartości azotu w materiale według modeli: dielektrycznego, LDA oraz ciasnego wiązania [10].

W rzeczywistości, w takim układzie materiałów, mamy do czynienia z heterozłączeniem pierwszego rodzaju dla lekkich dziur i drugiego rodzaju dla ciężkich dziur. Spowodowane jest to obecnością w strukturze naprężeń rozciągających, które zwiększają energię dziur lekkich, i przesuwają pasmo dziur ciężkich w kierunku mniejszych energii. Taki dualny charakter heterostruktury stał się przyczyną sporu w literaturze. Dowodami na tworzenie się w układzie GaAs/Ga(As,N) heterostruktury I-go rodzaju był krótki (około 400 ps) czas rekombinacji nośników [53] i niskie prądy progowe laserów ze studniami kwantowymi wytworzonymi z rozcieńczonych azotków.



Rys. 18. Schemat ideowy zmian energii krawędzi pasm przewodnictwa i walencyjnego stopów (In,Ga)(As,N) wywołane rosnącą zawartością indu i azotu w materiale [10].

Na rys. 18. pokazano schemat ideowy zmian energii krawędzi pasm, przewodnictwa i walencyjnego, wywołane rosnącą zawartością indu i azotu. W czteroskładnikowych roztworach $(\text{In,Ga})(\text{As,N})$ zwiększenie zawartości In obniża dno pasma przewodnictwa, zwiększa energię krawędzi pasma walencyjnego i wprowadza coraz większe naprężenia ściskające. Azot natomiast, wprowadza naprężenia rozciągające, obniża dno pasma przewodnictwa i zwiększa lub zmniejsza (zależnie od stosowanego modelu teoretycznego) energię krawędzi pasma walencyjnego. Wynika z tego, że dla stopów $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ o wartościach x i y pozwalających na całkowitą kompensację naprężeń (dopasowanych sieciowo) energia wierzchołka pasma walencyjnego przyjmuje identyczną wartość jak w GaAs lub przyjmuje wartości większe, umożliwiając powstanie w połączeniu z GaAs heterostruktury I-go rodzaju.



Rys. 19. Nieciągłości pasm energetycznych w strukturze $(\text{In,Ga})(\text{As,N,Sb})/\text{Ga}(\text{As,N})/\text{GaAs}$. Powiększony obszar pasma podstawowego studni kwantowej [16].

Jak wykazały późniejsze badania, w laserach ze studniami kwantowymi wykonanymi z $(\text{In,Ga})(\text{As,N,Sb})$ i barierami z $\text{Ga}(\text{As,N})$ dochodzi do zmiany charakteru dziur z lekkich na ciężkie na granicy faz $\text{Ga}(\text{As,N})/(\text{In,Ga})(\text{As,N,Sb})$. Ostatecznie autorzy pracy [54], przeprowadzając pomiary foteodbiicia takiej struktury, wyznaczyli dokładnie rozkład jej stanów energetycznych (rys. 19.). Z przeprowadzonych badań wnioskować należy, iż $\text{Ga}(\text{As,N})$ może tworzyć heterostrukturę II-go rodzaju zarówno z $(\text{In,Ga})(\text{As,N,Sb})$ jak

i z GaAs tylko dla jednego rodzaju dziur, ciężkich lub lekkich. Energie dozwolone dla dziur drugiego rodzaju, odpowiednio lekkich lub ciężkich, formują nieciągłość pasm o charakterze struktury I-go rodzaju, przez co wstrzykiwane do studni kwantowej nośniki nie pokonują żadnej bariery potencjału. Nieciągłości pasma walencyjnego w każdym z tych przypadków są bardzo małe i wynoszą około 10-15 meV [54].

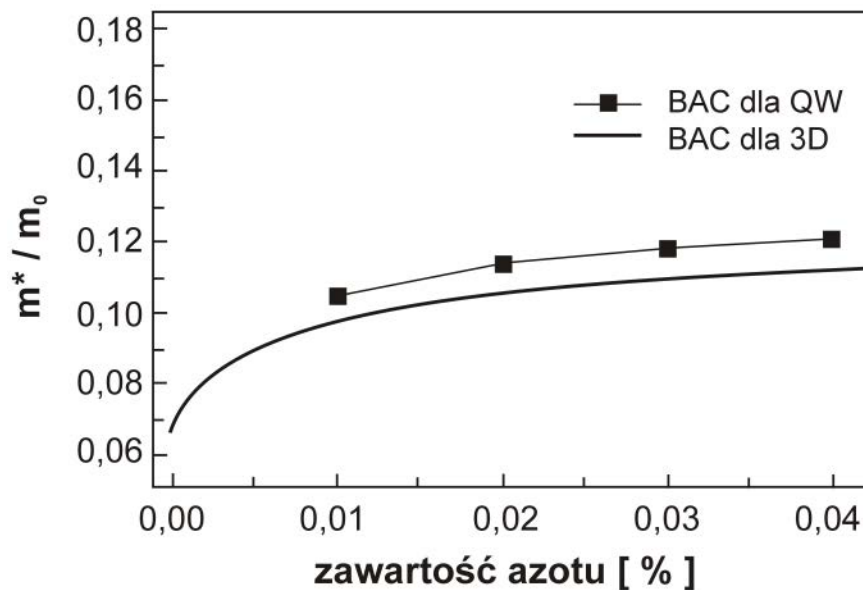
3.3.5. Masa efektywna

Wiadomo, że wraz ze zmianą stechiometrii półprzewodnikowego stopu zmienia się nie tylko przerwa energetyczna związku, ale również masa efektywna elektronu m_e^* . Jak wcześniej wspomniano materiały $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ i $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ wykazują silnie nieliniową zależność przerwy energetycznej wraz ze wzrostem zawartości azotu. W klasycznych półprzewodnikowych roztworach stałych wartość efektywnej masy elektronu m_e^* maleje wraz ze zmniejszeniem szerokości przerwy wzbronionej. Wykazano, że dla rozcieńczonych azotków $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ oraz $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ wraz ze wzrostem zawartości azotu rośnie masa efektywna elektronu, jednak podobnie jak w przypadku struktury energetycznej tych materiałów, stwierdzenie to budzi pewne kontrowersje. Autorzy prac [42, 55, 38, 40] sugerują, że m_e^* zwiększa się stopniowo od wartości 0,065 m_0 dla GaAs do wartości 0,12 m_0 i 0,19 m_0 dla stopu $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ o zawartości azotu odpowiednio 1,2 % i 2 % [55] lub 0,12 m_0 dla $x = 3$ % [42], a następnie maleje dla większych zawartości azotu [38, 40].

Zwiększenie masy efektywnej elektronu m_e^* wraz ze wzrostem zawartości azotu w półprzewodnikowych roztworach $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ oraz $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ opisać można za pomocą modelu niekrzyżujących się pasm [41, 42], dzięki któremu uzyskano zależność:

$$\frac{1}{m_{e\pm}^*(k)} = \frac{1}{2 \cdot m_{eM}^*(k)} \left[1 \pm \frac{E_M(k) - E_N}{\sqrt{(E_M(k) - E_N)^2 + 4 \cdot x \cdot C_{NM}^2}} \right], \quad (3.30)$$

gdzie m_{eM}^* jest wartością masy efektywnej elektronu w materiale macierzystym GaAs lub (In,Ga)As. Powyższa zależność została zilustrowana na rys. 20. Zwrócić należy uwagę na znaczny wzrost masy efektywnej w zakresie mniejszych zawartości azotu oraz nieznaczne zmiany m_e^* dla zawartości N powyżej 2 %.



Rys. 20. Zmiana masy efektywnej elektronu w półprzewodnikowym roztworze $GaAs_{1-x}N_x$ wyznaczona za pomocą modelu BAC dla warstwy naprężonej QW oraz materiału o charakterze objętościowym 3D [41].

Inną, otrzymaną empirycznie, zależność opisującą zwiększenie masy efektywnej elektronu w funkcji x dla półprzewodnikowego stopu $In_yGa_{1-y}As_{1-x}N_x$ przedstawiono w pracy [52]:

$$m_e^* In_yGa_{1-y}As_{1-x}N_x = m_e^* In_yGa_{1-y}As + 18,1667 \cdot m_0 \cdot \Delta e(x, y), \quad (3.31)$$

w której $\Delta e(x, y)$ jest parametrem wyrażającym różnicę między niedopasowaniem sieciowym $In_yGa_{1-y}As_{1-x}N_x$ oraz $In_yGa_{1-y}As$ do $GaAs$ i określony jest wzorem (3.28).

3.3.6. Ruchliwość i swobodna droga dyfuzji nośników

W półprzewodnikowych roztworach stałych $Ga(As, N)$ i $(In, Ga)(As, N)$ wraz ze wzrostem zawartości azotu zwiększa się masa efektywna elektronów, co w konsekwencji zmniejsza ich ruchliwość. Zwiększona koncentracja defektów strukturalnych, wynikająca z warunków wzrostu tych materiałów, skraca swobodną drogę dyfuzji, co również niekorzystnie wpływa na ruchliwość nośników. Azot zmienia głównie masę efektywną elektronów, podczas gdy zmiany kształtu pasma walencyjnego, masy efektywne i ruchliwości dziur są pomijalne, wraz ze zmianą zawartości azotu w warstwie [56, 57; 39, 9]. Z przeprowadzonych pomiarów ruchliwości nośników w temperaturze pokojowej,

z wykorzystaniem efektu Halla, wynika, że dla warstwy $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$, o zawartości azotu w zakresie od 1,6 % do 1,9 % ruchliwość elektronów i dziur wynosi odpowiednio: $\mu_e \approx 300 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ i $\mu_h = 60 \div 90 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, zaś dla warstw $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$: $\mu_e = 2000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ i $\mu_h = 400 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [39]. W porównaniu z GaAs ($\mu_e = 8500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $\mu_h = 400 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) widać, że azot silnie wpływa na zmniejszenie ruchliwości elektronów, natomiast jego wkład w ograniczenie ruchliwości dziur jest pomijalny.

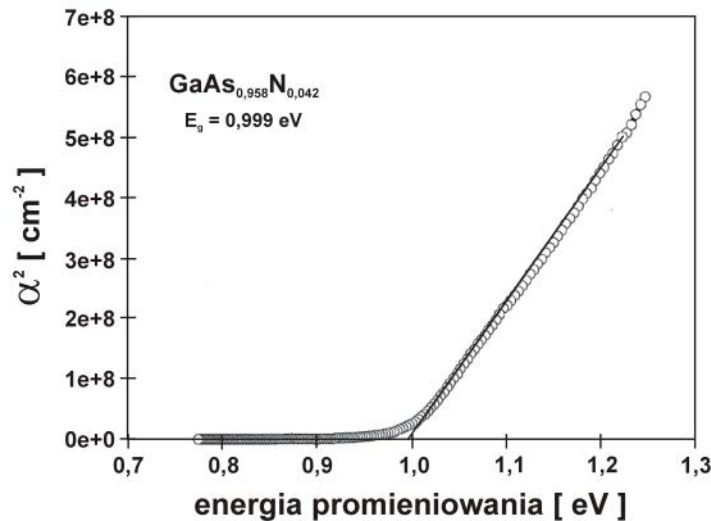
Na podstawie pomiarów wewnętrznej sprawności kwantowej ogniw fotowoltaicznych zawierających warstwy $\text{In}_{0,07}\text{Ga}_{0,93}\text{As}_{0,98}\text{N}_{0,02}$ i $\text{In}_{0,05}\text{Ga}_{0,95}\text{As}_{0,99}\text{N}_{0,01}$ oraz przeprowadzonych obliczeń wyznaczono zmianę swobodnej drogi dyfuzji nośników, wywołaną zmianą zawartości azotu. Dla obydwu warstw swobodna droga dyfuzji dziur L_p wyniosła $0,9 \mu\text{m}$, zaś w przypadku elektronów wzrost zawartości azotu o 1 % spowodował skrócenie drogi dyfuzji z $L_e = 0,2 \mu\text{m}$ do $L_e = 0,01 \mu\text{m}$ [39].

3.4 Parametry optyczne

Przy projektowaniu przyrządów optoelektronicznych, a zwłaszcza detektorów i ogniw fotowoltaicznych istotna jest znajomość współczynnika absorpcji materiału warstw absorbujących oraz ich współczynnika załamania.

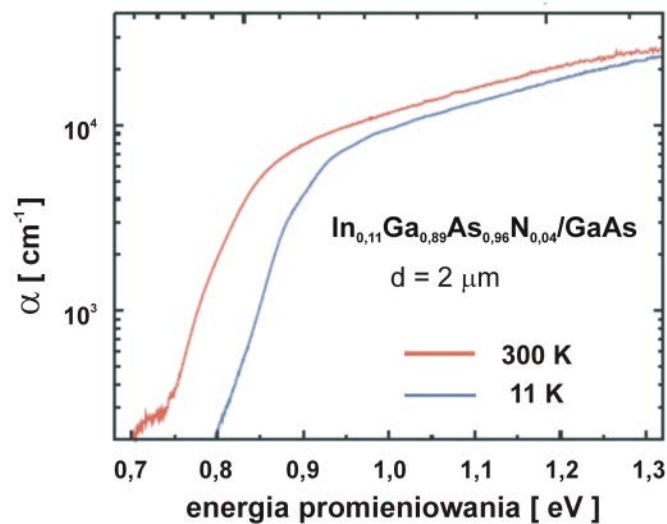
3.4.1. Współczynnik absorpcji

Wielokrotnie podkreślano, że azot ma duży wpływ na kształt pasm energetycznych półprzewodnikowych roztworów stałych $\text{Ga}(\text{As},\text{N})$ oraz $(\text{In},\text{Ga})(\text{As},\text{N})$. Zmniejszenie szerokości przerwy energetycznej wymienionych stopów wywołane obecnością azotu ma również wpływ na kształt ich widma absorpcji. Wraz ze wzrostem zawartości azotu długofalowa krawędź absorpcji przesuwana się w kierunku mniejszych energii, co pokazane będzie również w dalszej części pracy na zmierzonych przez autora widmach spektroskopii fotowoltaicznej PVS (ang. PhotoVoltaic Spectroscopy). Współczynnik absorpcji α jest funkcją nie tylko składu materiału, lecz również energii padającego promieniowania. Dla przykładu, na rys. 21. pokazano wykres zależności kwadratu współczynnika absorpcji warstwy $\text{GaAs}_{0,958}\text{N}_{0,042}$ ($E_g = 0,999 \text{ eV}$) od energii promieniowania. Liniowy charakter zależności świadczy o prostych przejściach optycznych z wierzchołka pasma walencyjnego do dna pasma przewodnictwa [58].



Rys. 21. Kwadrat współczynnika absorpcji stopu $\text{GaAs}_{0,958}\text{N}_{0,042}$ w funkcji energii promieniowania [58].

Zależność współczynnika absorpcji warstwy $\text{In}_{0,11}\text{Ga}_{0,89}\text{As}_{0,96}\text{N}_{0,04}$ o szerokości $d = 2 \mu\text{m}$ w funkcji energii promieniowania, zmierzoną w temperaturach $T = 11 \text{ K}$ oraz $T = 300 \text{ K}$ przedstawiono na rys. 22. W warstwie tej obserwowano silną absorpcję rzędu 10^4 cm^{-1} fotonów o energii 1 eV . Wyznaczona z zależności kwadratu współczynnika absorpcji przerwa energetyczna $\text{In}_{0,11}\text{Ga}_{0,89}\text{As}_{0,96}\text{N}_{0,04}$ wyniosła $E_g = 0,88 \text{ eV}$ oraz $E_g = 0,81 \text{ eV}$ dla temperatur odpowiednio 11 K i pokojowej [38].

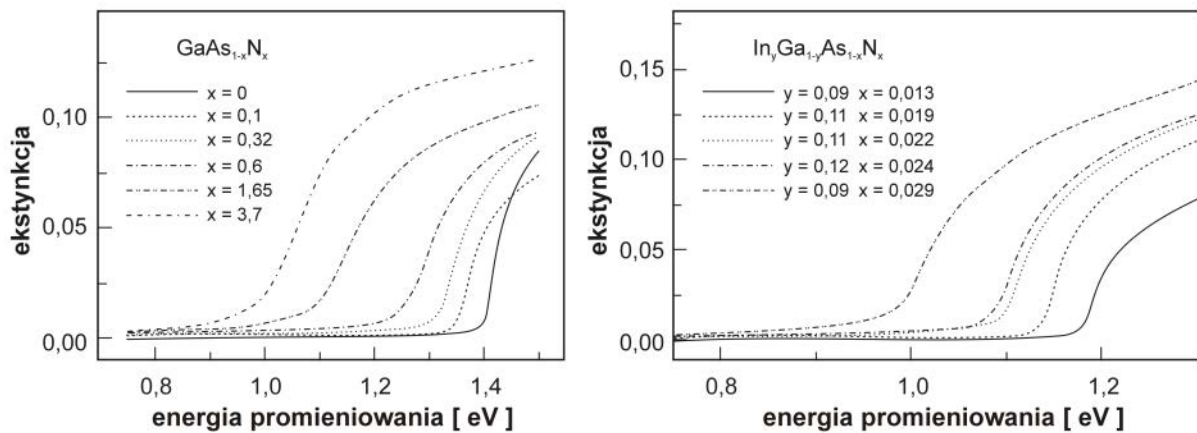


Rys. 22. Współczynnik absorpcji stopu $\text{In}_{0,11}\text{Ga}_{0,89}\text{As}_{0,96}\text{N}_{0,04}$ w funkcji energii promieniowania [38].

Współczynnik absorpcji warstw Ga(As,N) oraz (In,Ga)(As,N) jest często wyznaczany z zależności [9]:

$$\alpha(\lambda) = -\frac{1}{l} \ln \left(\frac{T(\lambda)}{1-R(\lambda)} \right), \quad (3.32)$$

gdzie współczynniki odbicia R i transmitancji T są otrzymywane w wyniku jednocześnie przeprowadzanych pomiarów. Drugą metodą szacowania tego parametru jest także spektralna elipsometria SE (ang. Spectral Ellipsometry) [9]. Pomiarów te, w przypadku rozcieńczonych azotków, są jednak obarczone znaczną niepewnością z uwagi na liczne defekty strukturalne, które również mają wpływ na właściwości absorpcyjne tych materiałów. Badania dotyczące właściwości optycznych warstw rozcieńczonych azotków prowadzili również autorzy prac [59; 60]. Otrzymane przez nich zależności ekstynkcji (urojonej części zespolonego współczynnika załamania światła powiązanej ze współczynnikiem absorpcji) w funkcji energii promieniowania pokazane zostały na rys. 23.



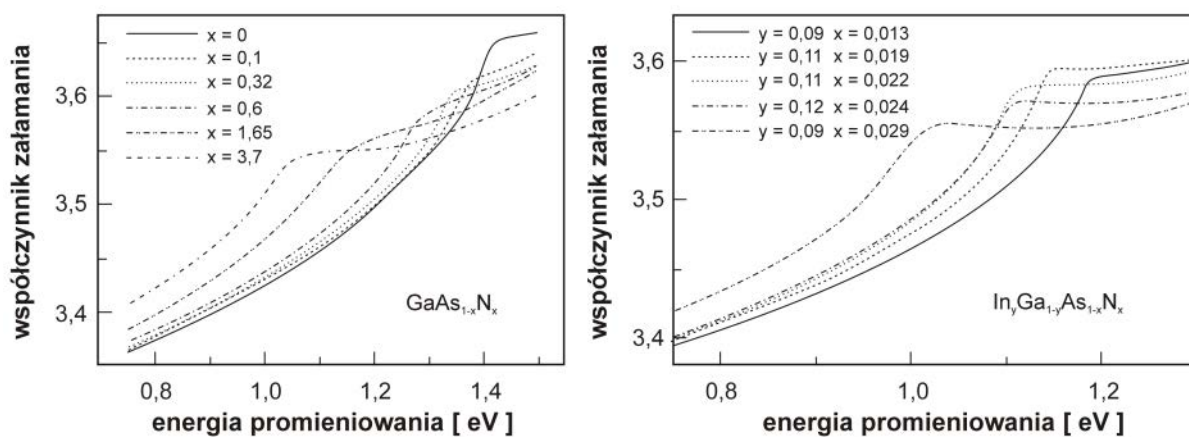
Rys. 23. Zależność ekstynkcji warstw $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ oraz $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ o różnych składach od energii promieniowania [59].

3.4.2. Współczynnik załamania światła

Kolejnym, nie mniej ważnym w przypadku projektowania struktur przyrządowych, parametrem jest współczynnik załamania światła n . Współczynnik ten również zależy od długości fali i dla roztworów stałych Ga(As,N) oraz (In,Ga)(As,N) może zostać obliczony

z liniowej ważonej interpolacji współczynników załamania materiałów binarnych, zgodnie ze wzorami (3.3) oraz (3.4).

Pierwsze badania absorpcji promieniowania przez warstwy (In,Ga)(As,N) wykazały wzrost wartości współczynnika załamania światła wraz ze wzrostem zawartości azotu w materiale [60]. Jednak nie tłumaczyły one wpływu jakości krystalicznej otrzymywanych warstw na wartość n . Dopiero w roku 2001 wyznaczono zmiany wartości współczynników załamania światła warstw Ga(As,N) oraz (In,Ga)(As,N) w funkcji energii promieniowania [59]. Omawiane charakterystyki materiałów różniących się zawartością azotu i/lub indu pokazano na rys. 24.



Rys. 24. Zmiany wartości współczynników załamania światła stopów półprzewodnikowych $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ oraz $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ w funkcji energii promieniowania [59].

3.5. Wygrzewanie

Wcześniej podkreślano, że warstwy Ga(As,N) oraz (In,Ga)(As,N) charakteryzują się wysoką koncentracją defektów. Powodem tego jest między innymi obniżenie temperatury ich wzrostu w celu ograniczenia segregacji faz i poprawienia jednorodności struktury. Poprawę jakości warstw rozcieńczonych azotków, a także struktur przyrządowych zawierających warstwy tych materiałów, można uzyskać dzięki krótkotrwałemu (ok. 60 s) wygrzewaniu ich w temperaturach wyższych ($700 \div 800 \text{ }^\circ\text{C}$) od temperatury wzrostu. Podobne efekty uzyskać można w procesie naświetlania warstw (In,Ga)(As,N) lub Ga(As,N) laserem wysokiej mocy, dzięki czemu w wyniku absorpcji promieniowania dochodzi do lokalnego podgrzania struktury [61].

3.5.1. Poprawa jakości strukturalnej

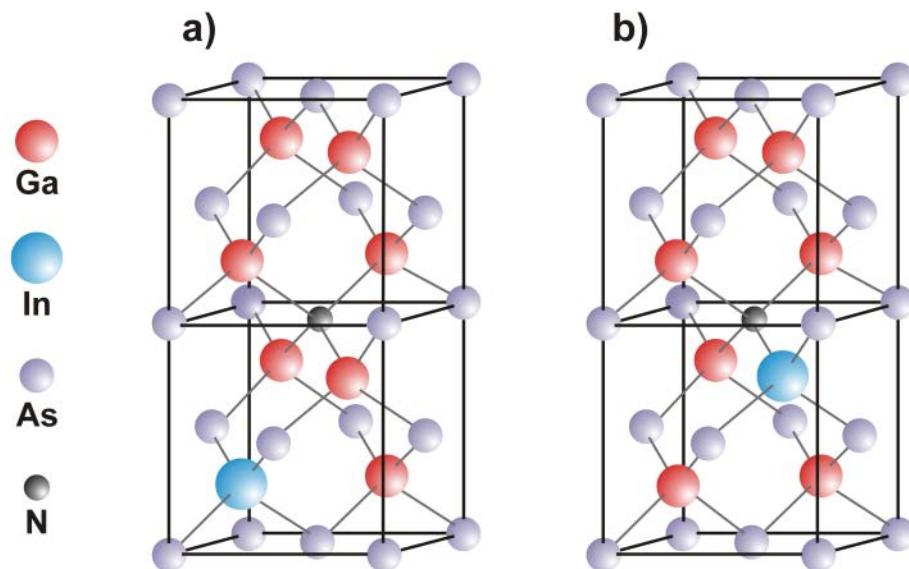
W trakcie krótkotrwałego wygrzewania RTA (ang. Rapid Thermal Annealing) uzyskuje się polepszenie jakości strukturalnej warstw Ga(As,N) oraz (In,Ga)(As,N). Zmniejsza się koncentrację wielu z wymienionych w rozdziale 3.2. defektów, co w efekcie końcowym powoduje polepszenie właściwości zarówno optycznych jak i elektrycznych. Na skutek energii cieplej dochodzi w materiale do rozrywania wiązań chemicznych między atomami i ich przegrupowania w sieci krystalicznej. Rozpad kompleksów N_i-N_{As} , które są przyczyną powstawania poziomów pułpkowych dla dziur i elektronów oraz centrów rekombinacji niepromienistej [62, 63, 18, 9] jest podstawowym efektem wygrzewania warstw (In,Ga)(As,N). Odzyskane, w wyniku rozpadu wiązań N_i-N_{As} , atomy N wbudowują się w węzły sieci, przez co zwiększa się efektywna zawartość azotu w materiale. Zmniejsza się ilość stanów pułpkowych, a odzyskane atomy N_i mają wkład w formowanie się struktury energetycznej materiału. Zgodnie z omówionymi w kolejnym rozdziale pracy modelami opisującymi strukturę pasmową rozcieńczonych azotków prowadzić to powinno do tzw. redshift'u, czyli zmniejszenia szerokości pasma energii wzbronionych. Zmiana położenia atomów azotu z pozycji międzywęzłowej w pozycje węzłów sieci ma także wpływ na zmianę naprężeń strukturalnych i wymiary sieci krystalicznej, o czym była mowa wcześniej [18]. Istnieją jednak w strukturze omawianych materiałów defekty bardziej trwałe, na które wygrzewanie RTA nie ma lub ma pomijalny wpływ. Autorzy prac [62, 63] twierdzą, że kompleksy N_i-As_{As} są takimi defektami.

Poważnym zaburzeniem struktury krystalograficznej Ga(As,N) i (In,Ga)(As,N) jest także fluktuacja koncentracji azotu. Spowodowane jest to silną segregacją faz w trakcie procesu wzrostu, prowadzącą do poszerzenia widma luminescencji tych warstw. Mimo, iż dotyczy to przede wszystkim warstw osadzanych technikami MOVPE uważa się, że w trakcie wygrzewania warstwy stają się bardziej homogeniczne, co może powodować przesunięcie widma luminescencji w stronę wyższych energii (ang. blueshift).

Zbyt długi czas wygrzewania i/lub zbyt wysoka temperatura tego procesu prowadzą jednak do degradacji struktury krystalograficznej i pogorszenia właściwości materiału. Spowodowane jest to uwalnianiem się atomów arsenu ze struktury kryształu i tworzeniem wakansów arsenowych V_{As} , oraz rozdyfundowaniem się studni kwantowych lub relaksacją naprężeń [64].

3.5.2. Uporządkowanie krótkiego zasięgu – blueshift

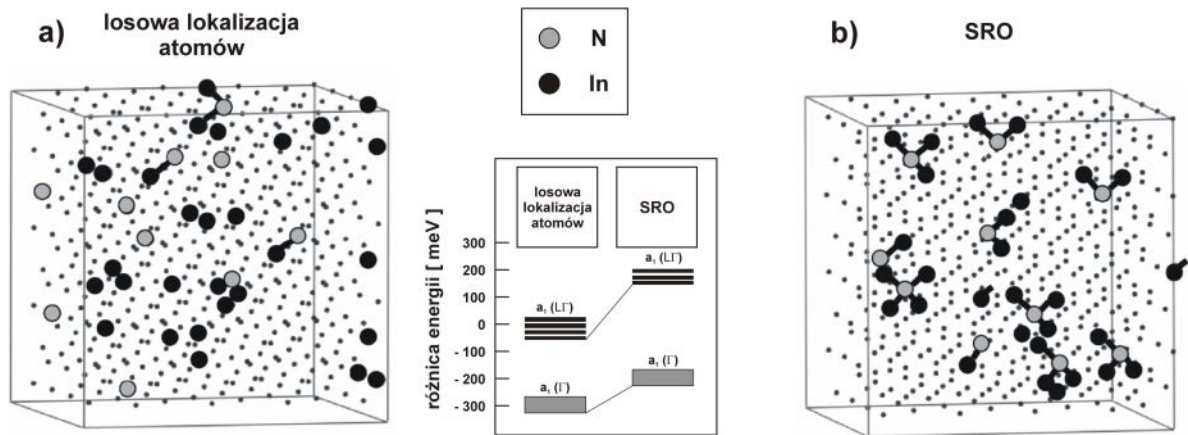
Kolejnym ważnym efektem wygrzewania struktur z warstwami rozcieńczonych azotków jest tzw. blueshift. [65, 66, 18]. W większości prac tłumaczony jest on przeorganizowaniem wiązań między atomami. Podczas procesu wygrzewania atomy azotu zajmują miejsce w bliskim sąsiedztwie atomów indu (rys. 25.). Konsekwencją tych zmian strukturalnych jest kompensacja pojawiających się punktowo naprężeń, będących wynikiem obecności wyizolowanych atomów In i N oraz zmniejszenie potencjału sieci krystalicznej. Omówione zmiany strukturalne zostały potwierdzone zarówno badaniami fotoluminescencji i fotoodbicia [66] jak i za pomocą spektroskopii podczerwieni FTIR (ang. Fourier Transform InfraRed spectroscopy) [67].



Rys. 25. Struktura krystalograficzna półprzewodnika $(\text{In,Ga})(\text{As,N})$: a) wyizolowane atomy In oraz N przed procesem wygrzewania, b) atom N w bliskim sąsiedztwie In po wygrzewaniu [67].

Dokładna analiza zmian stanów energetycznych półprzewodnikowego stopu $(\text{In,Ga})(\text{As,N})$ w zależności od stopnia uporządkowania struktury krystalograficznej została przedstawiona przez autorów pracy [68]. Wykazano, że dla półprzewodnika $(\text{In,Ga})(\text{As,N})$ o losowej lokalizacji atomów In i N minimum pasma przewodnictwa CBM (ang. Conduction Band Minimum) przyjmuje najmniejszą energię. Wraz ze wzrostem stopnia uporządkowania struktury i wyeliminowania naprężeń wprowadzonych przez wyizolowane atomy In i N energia CBM zwiększa się. Na rys. 26. zilustrowano dwa rodzaje struktury $(\text{In,Ga})(\text{As,N})$: strukturę z przypadkową lokalizacją atomów In i N (przed wygrzaniem) oraz

z uporządkowaniem krótkiego zasięgu SRO (ang. Short Range Order). Pokazano również diagram poziomów energetycznych Γ i L pasma przewodnictwa przedstawionych struktur, na którym poziom 0 jest energią CBM arsenku galu.

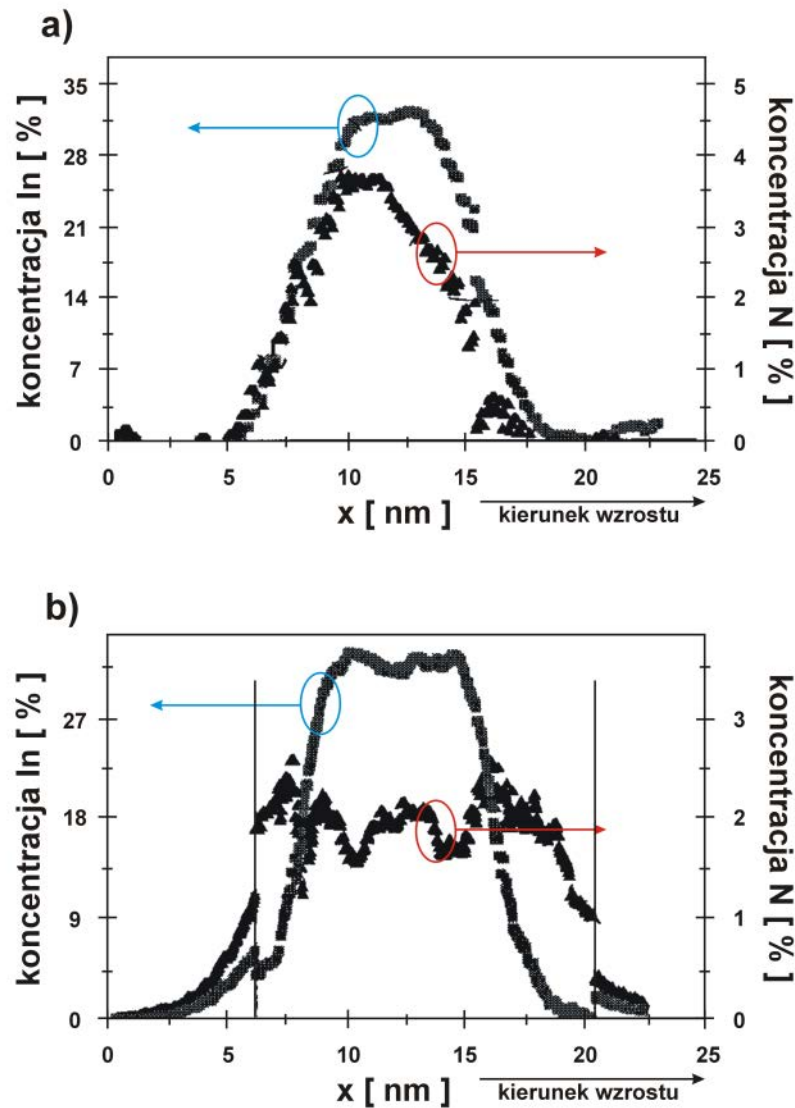


Rys. 26. Diagram poziomów energetycznych $In_{0,06}Ga_{0,94}As_{0,98}N_{0,02}$ wraz z wizualizacją rozmieszczenia atomów In oraz N w strukturze półprzewodnika: a) przypadkowa lokalizacja atomów In i N, b) struktura z uporządkowaniem krótkiego zasięgu SRO [68].

3.5.3. Inne przyczyny blueshift'u

Omówiona w poprzednim rozdziale reorganizacja ułożenia atomów nie tłumaczy jednak wszystkich zjawisk mających wpływ na przesunięcie widma luminescencji struktur $(In,Ga)(As,N)/GaAs$ w stronę krótszych fal. Nie wyjaśnia również zjawiska blueshift'u heterostruktur ze studniami kwantowymi, wykonanymi z trójskładnikowego roztworu $Ga(As,N)$.

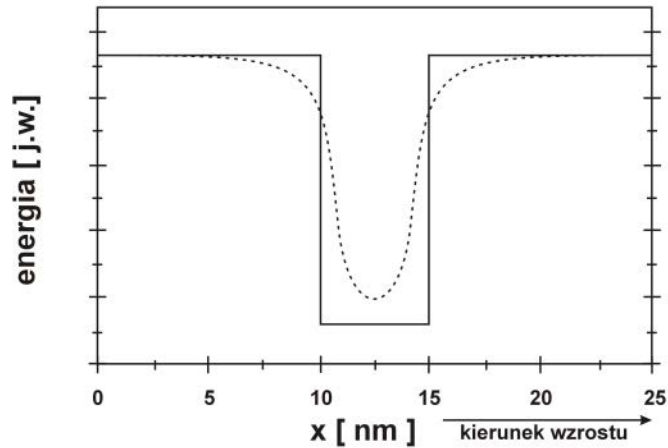
Jak wynika z wcześniejszych rozważań, segregacja faz podczas wzrostu warstw rozcieńczonych azotków prowadzić może do lokalnego zwiększenia koncentracji azotu w warstwie. To z kolei lokalnie zmniejsza przerwę energetyczną materiału i wpływa na poszerzenie szerokości połówkowej FWHM (ang. Full Width at Half Maximum) widma PL oraz na przesunięcie emisji w kierunku dłuższych fal. W trakcie wygrzewania warstwa $Ga(As,N)$ staje się bardziej homogeniczna, przez co minimalizuje się wspomniane poszerzenie, a widmo PL przesuwa się w kierunku większych energii.



Rys. 27. Profil zawartości atomów N oraz In w QW: a) przed, b) po procesie RTA [65].

Nie bez znaczenia pozostaje również zmiana kształtu studni kwantowej będąca wynikiem procesu RTA. W trakcie procesu osadzania struktur ze studniami kwantowymi ważnym jest utworzenie ostrych granic rozdziału faz. W przypadku struktur przeznaczonych do produkcji laserów jest to warunkiem uzyskania między innym wąskiego spektrum emisji czy niskich prądów progowych. Podczas procesu wygrzewania struktur ze studniami kwantowymi Ga(As,N) lub (In,Ga)(As,N) dochodzi do dyfuzji atomów zarówno In jak i N z obszaru QW do warstw sąsiednich, czyli do mieszania się faz zwanego często intermiksingiem [65, 66, 18]. Powodem dyfuzji jest oczywiście różnica koncentracji tych atomów w warstwach tworzących QW i bariery potencjału. W efekcie końcowym procesu RTA zwiększa się szerokość pasma energii wzbronionych QW w wyniku zmniejszenia

koncentracji atomów azotu i/lub indu w obrębie studni kwantowej (rys. 27.) oraz zanikają ostre skokowe zmiany składu na granicy rozdziału faz w heterostrukturze (rys. 28.).



Rys. 28. Kształt krawędzi pasma przewodnictwa struktury ze studnią kwantową przed (linia ciągła) oraz po (linia przerywana) procesie wygrzewania RTA.

Wzmocniona dyfuzja atomów indu i azotu na granicy faz QW/bariera może być również wywołana obecnością w strukturze niskotemperaturowych LT (ang. Low Temperature) warstw GaAs lub (In,Ga)As. W trakcie wzrostu struktur przyrządowych ze studniami kwantowymi wykonanymi z (In,Ga)(As,N) czy Ga(As,N) często obniza się temperaturę wzrostu jeszcze przed osadzaniem QW. W wyniku tego osadzone są niskotemperaturowe warstwy LT-GaAs czy też LT-(In,Ga)As, charakteryzujące się większą koncentracją defektów w porównaniu do takich samych warstw osadzanych w odpowiednich dla nich warunkach. Ponieważ temperaturę wzrostu po osadzeniu QW zwiększa się stopniowo warstwy LT-GaAs lub LT-(In,Ga)As znajdują się po obu stronach studni kwantowych. Autorzy pracy [69] wykazali, że występujące w tych warstwach defekty odpowiedzialne są za wzmocnioną dyfuzję wzajemną Ga i In na powierzchni rozdziału QW/bariera w trakcie RTA, co również w przypadku studni kwantowych Ga(As,N) lub (In,Ga)(As,N) może intensyfikować zjawisko blueshift'u.

3.5.4. Poprawa właściwości optycznych vs. blueshift

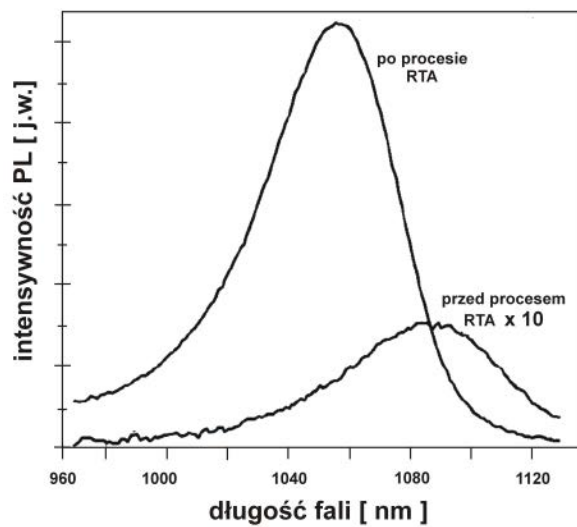
Niezależnie od rodzaju technologii (MBE, MOVPE) osadzanie warstw Ga(As,N) oraz (In,Ga)(As,N) przeprowadza się w niższych temperaturach w porównaniu do temperatury wzrostu warstw GaAs czy (In,Ga)As. Obniżenie temperatury jest jedną z głównych przyczyn

powstawania licznych defektów w strukturze tych materiałów. Poprawę jakości strukturalnej warstw rozcieńczonych azotków uzyskuje się w trakcie procesu wygrzewania, co omówione zostało wcześniej. Zachodzące podczas procesu RTA zjawiska prowadzące do polepszenia jakości strukturalnej warstw, omawianych półprzewodnikowych roztworów stałych, mają także ogromny wpływ na ich właściwości optyczne. Pamiętać należy jednak, że warstwy Ga(As,N) oraz (In,Ga)(As,N) stanowią integralną część wykonywanych heterostruktur, wobec czego prezentowane w literaturze charakterystyki nie określają właściwości pojedynczych warstw, lecz właściwości całych struktur.

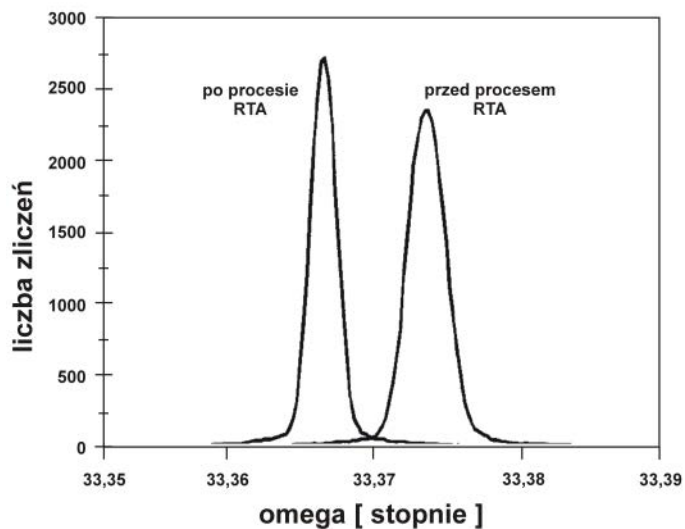
Zmniejszenie koncentracji defektów strukturalnych, będących w warstwach Ga(As,N) i (In,Ga)(As,N) źródłem stanów pułapkowych i centrów rekombinacji niepromienistej, wiąże się ze wzrostem intensywności luminescencji. Skutkiem homogenizacji wymienionych warstw jest zawężenie emitowanego przez warstwy spektrum promieniowania. Zjawiska te, będące wynikiem wygrzewania, przynoszą wiele korzyści przy wytwarzaniu przyrządów optoelektronicznych. Zjawiskiem niepożądanym wygrzewania RTA jest jednak przesunięcie widma emisji rozcieńczonych azotków w kierunku krótszych fal – blueshift. Z telekomunikacyjnego punktu widzenia, z powodu większych strat optycznych w światłowodach szklanych dla krótszych fal (rys. 1. i rys. 2.) jest to zjawisko niepożądane. W dalszej części rozdziału pokazano widma fotoluminescencji (rys. 29.; rys 31.; rys. 32., rys. 33.;) i foteodbcia (rys. 34.) przykładowych heterostruktur Ga(As,N)/GaAs oraz (In,Ga)(As,N)/GaAs. Dla każdej ze struktur pomiary wykonane zostały przed i po wygrzewaniu RTA. Na widmach PL struktur poddanych wygrzewaniu wyraźnie widoczne jest przesunięcie emisji w stronę wyższych energii oraz zwiększenie intensywności sygnału. Po wygrzewaniu rośnie również energia oscylacji na widmach PR. Na rys. 30. pokazano krzywe odbić struktury $\text{GaAs}_{0,98}\text{N}_{0,02}/\text{GaAs}$ MQW, które również zmierzono przed i po procesie wygrzewania. Zmiana położenia refleksu wynika ze zmiany (zmniejszenia) zawartości azotu w warstwie. Widać również, że po procesie RTA intensywność refleksu zwiększyła się, co świadczy o poprawieniu jakości struktury krystalograficznej materiału. Porównano także zmiany widma luminescencji struktury $\text{In}_{0,28}\text{Ga}_{0,72}\text{As}_{0,991}\text{N}_{0,009}/\text{GaAs}$ MQW dla różnych czasów wygrzewania (rys. 31.). Widać, że w wyniku zbyt długiego wygrzewania intensywność fotoluminescencji maleje i rośnie wartość współczynnika FWHM. Na końcowy efekt wygrzewania ma także wpływ temperatura procesu RTA, co pokazano na rys. 32. Jak wspomniano na początku rozdziału poprawę właściwości optycznych omawianych struktur uzyskać można również w procesie naświetlania warstw (In,Ga)(As,N) lub Ga(As,N) laserem

wysokiej mocy, dzięki czemu w wyniku absorpcji promieniowania dochodzi do lokalnego podgrzania struktur. Wpływ naświetlania na fotoluminescencję struktury z pojedynczą studnią kwantową $\text{GaAs}_{0,955}\text{N}_{0,045}/\text{GaAs}$ SQW (ang. Single Quantum Well) pokazano na rys. 35.* [*autor pracy nie podał energii promieniowania wykorzystanego do naświetlania struktury].

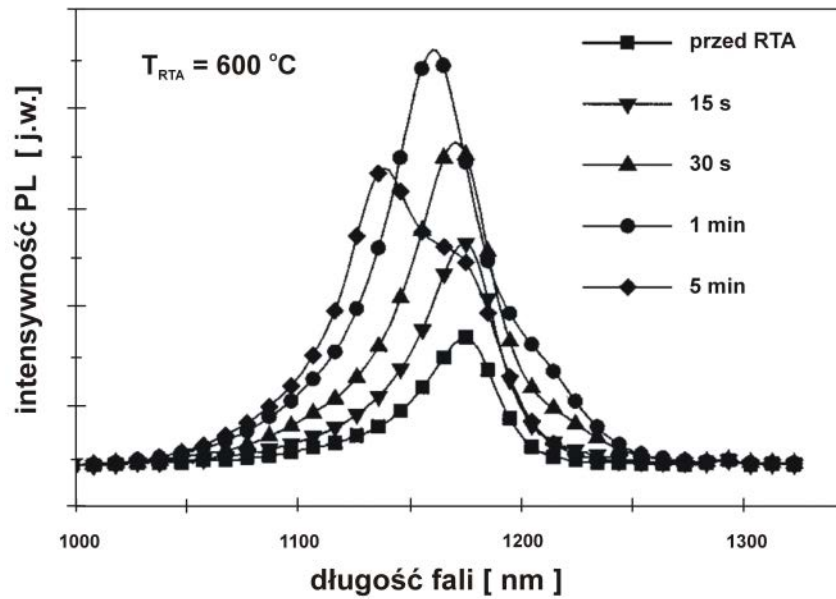
Mając na celu uzyskanie wzrostu intensywności luminescencji warstw i zminimalizowania zjawiska blueshift'u prowadzone są intensywne badania dotyczące optymalizacji procesu krótkotrwałego wygrzewania RTA. Aby to osiągnąć łączy się również procesy RTA i naświetlania laserem wysokiej mocy [61].



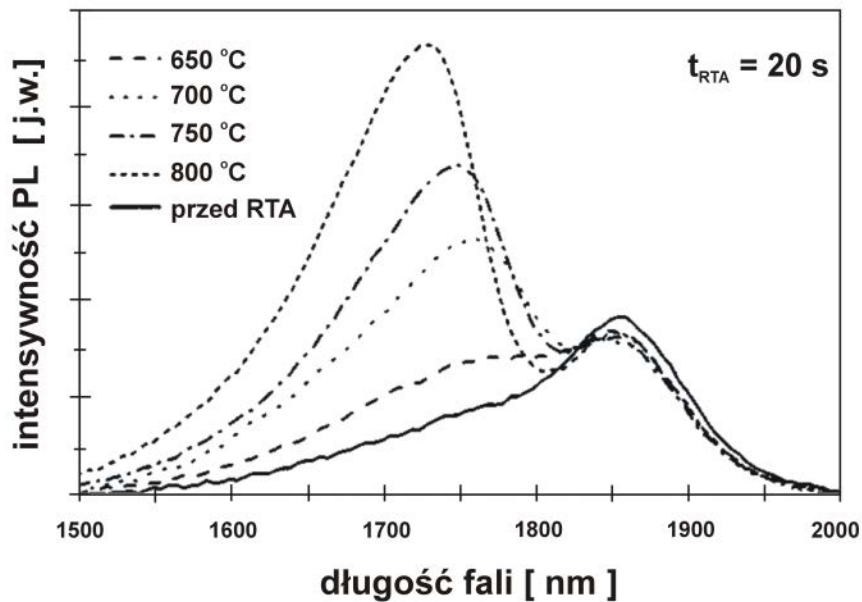
Rys. 29. Widma PL struktury $\text{GaAs}_{0,98}\text{N}_{0,02}/\text{GaAs}$ MQW bezpośrednio po procesie wzrostu oraz poddanej wygrzewaniu [18].



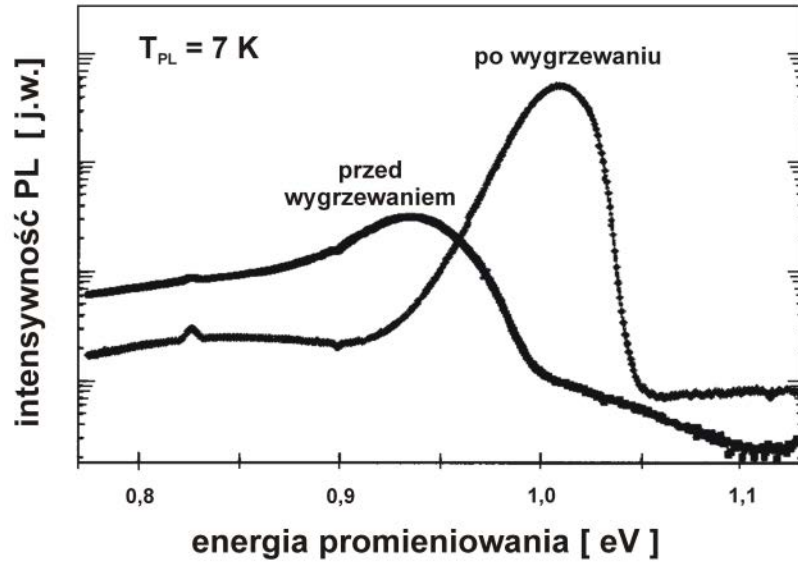
Rys. 30. Krzywe odbić warstwy $\text{GaAs}_{0,975}\text{N}_{0,025}$ dla refleksu (004) przed i po procesie RTA [18].



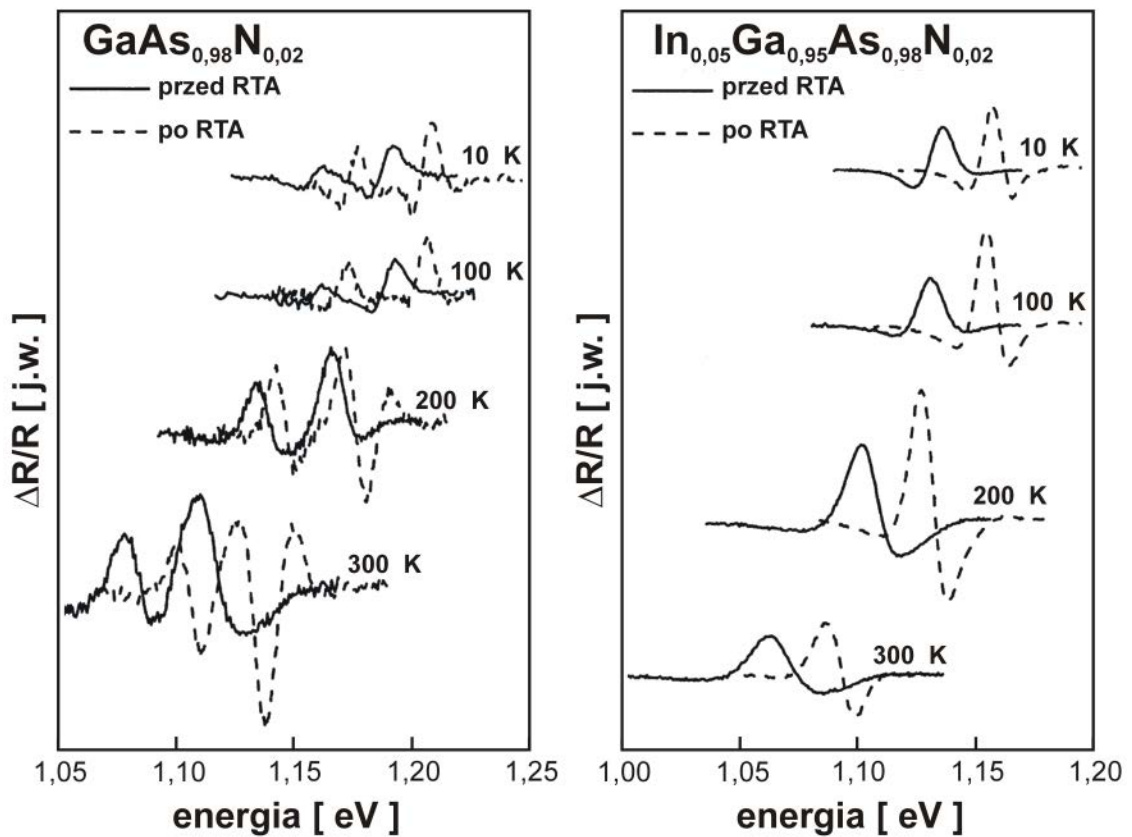
Rys. 31. Wpływ czasu wygrzewania na widma PL struktury $\text{In}_{0.28}\text{Ga}_{0.72}\text{As}_{0.991}\text{N}_{0.009}/\text{GaAs}$ MQW [70].



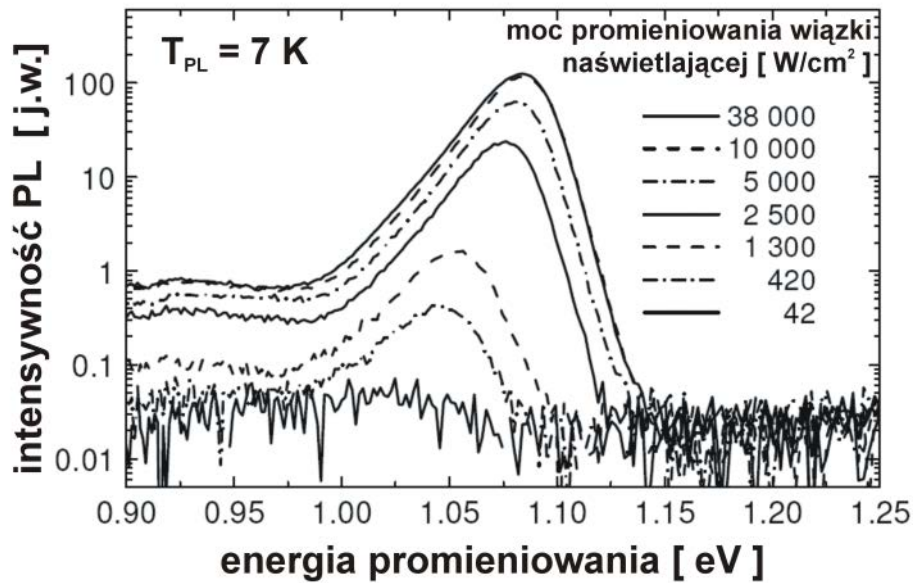
Rys. 32. Wpływ temperatury wygrzewania na widma PL struktury detektora z warstwą $(\text{In,Ga})(\text{As,N,P})$ o zawartości azotu równej 1,5 % [71].



Rys. 33. Widma PL (wykonane w 7 K) struktury $\text{In}_{0,36}\text{Ga}_{0,64}\text{As}_{0,981}\text{N}_{0,019}/\text{GaAs}$ MQW przed i po procesie RTA [65].



Rys. 34. Widma PR warstw $\text{GaAs}_{0,98}\text{N}_{0,02}$ oraz $\text{In}_{0,05}\text{Ga}_{0,95}\text{As}_{0,98}\text{N}_{0,02}$ bezpośrednio po procesie wzrostu oraz poddanych wygrzewaniu. Pomiary wykonano w temperaturach odpowiednio 10 K, 100 K, 200 K oraz 300 K. [72].



Rys. 35. Widma PL struktury $\text{GaAs}_{0,955}\text{N}_{0,045}/\text{GaAs}$ SQW poddanej naświetlaniu laserem wysokiej mocy [73].

3.6 Podsumowanie

Unikalne właściwości, zwłaszcza energetyczne, związków $\text{Ga}(\text{As},\text{N})$ i $(\text{In},\text{Ga})(\text{As},\text{N})$ są przedmiotem ciągłych i intensywnych badań, zarówno teoretycznych jak i eksperymentalnych. Podstawowe parametry fizyczne omawianych materiałów, takie jak struktura energetyczna, masy efektywne elektronów i dziur, stałe sieci czy współczynniki absorpcji i załamania nie są wciąż dobrze poznane. Przyczyną tego jest niestabilny pod względem termodynamicznym wzrost tych warstw. Obniżenie temperatury wzrostu umożliwiło zwiększenie zawartości azotu w $\text{Ga}(\text{As},\text{N})$ i $(\text{In},\text{Ga})(\text{As},\text{N})$ oraz poprawienie jednorodności omawianych warstw. Niestety, osadzanie w obniżonej temperaturze, zwiększa koncentrację defektów strukturalnych. Dodatkowo sam azot wywołuje liczne zaburzenia strukturalne prowadzące do pogorszenia właściwości optycznych i elektrycznych. W celu wyznaczenia podstawowych parametrów materiałowych i energetycznych rozcieńczonych azotków stosuje się wiele metod pomiarowych, a obliczeń dokonuje się według wielu modeli matematycznych, co jest główną przyczyną wzajemnego wykluczania się danych prezentowanych w literaturze. Brak dokładnych informacji na temat parametrów omawianych materiałów oraz problemy związane z procesami ich osadzania motywują do dalszych prac nad optymalizacją epitaksjalnego wzrostu $\text{Ga}(\text{As},\text{N})$ oraz $(\text{In},\text{Ga})(\text{As},\text{N})$.

Główną zaletą półprzewodnikowych stopów z niewielką zawartością azotu jest zmniejszenie szerokości przerwy wzbronionej w stosunku do materiałów wyjściowych GaAs, (In,Ga)As. W przypadku czteroskładnikowego materiału (In,Ga)(As,N) korzystnym jest również wprowadzanie przez atomy azotu naprężeń rozciągających w strukturze, które kompensują przeciwstawne naprężenia wywoływane obecnością atomów In. Wynikiem kompensacji wspomnianych naprężeń jest możliwość uzyskania, dla odpowiednich proporcji In/N, półprzewodnikowego stopu dopasowanego sieciowo do podłoża GaAs. Wymienione zalety stały się główną przyczyną zastosowania tych materiałów w produkcji wielu przyrządów opto- a nawet mikroelektronicznych. Korzyści wynikające z zastosowania rozcieńczonych azotków w konstrukcjach przyrządowych zostały omówione w kolejnym rozdziale rozprawy. Wspomnieć należy, że w przypadku fotodetektorów z warstwami absorpcyjnymi wykonanymi z Ga(As,N) i (In,Ga)(As,N) poważne ograniczenia stawia wysoka koncentracja defektów strukturalnych, wpływająca na pogorszenie parametrów elektrycznych.

IV. KORZYŚCI WYNIKAJĄCE Z ZASTOSOWANIA HETEROSTRUKTUR $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}$ W KONSTRUKCJACH PRZYRZĄDÓW PÓŁPRZEWODNIKOWYCH

Wykorzystanie półprzewodnikowych roztworów stałych Ga(As,N) oraz (In,Ga)(As,N), poszerza możliwości dobrze znanej technologii związanej z GaAs i/lub InP i umożliwia wytworzenie znanych półprzewodnikowych przyrządów opto- i mikroelektronicznych o lepszych (mniejsze prądy progowe laserów, mniejsze napięcia zasilania tranzystorów) lub korzystniejszych (emisja/detekcja dłuższych fal) charakterystykach wyjściowych. Znaczne modyfikacje pasm energetycznych stopów z niewielką zawartością azotu, prowadzące do zmniejszenia szerokości przerwy energetycznej, umożliwiają wykorzystanie tych materiałów do wytwarzania przyrządów optoelektronicznych pracujących w zakresie fal optycznych o długościach powyżej 1300 nm. Dzięki temu detektory i emiterzy promieniowania wytworzone z heterostruktur (In,Ga)(As,N)/GaAs znalazły szerokie zastosowanie na rynku komunikacji światłowodowej wykorzystującej transmisję danych w drugim (1310 nm) i trzecim (1550 nm) oknie telekomunikacyjnym. Inną, nie mniej ważną, cechą omawianych stopów półprzewodnikowych jest ich dopasowanie strukturalne do podłoża GaAs. Kilkukrotnie niższy koszt produkcji monokrystalicznych podłoży GaAs w stosunku do podłoży InP oraz, w porównaniu do materiałów dopasowanych sieciowo do InP, stosunkowo łatwe wykonanie półprzewodnikowych zwierciadeł braggowskich DBR (Al,Ga)As/GaAs, o wysokim współczynniku odbicia, znacznie obniżają koszty produkcji wytwarzanych przyrządów. Wspomnieć należy, że materiały te znalazły także zastosowanie zarówno w konstrukcjach ogniw słonecznych, jako warstwy absorbujące promieniowanie o energii $1\div 1,4$ eV oraz ze względu na duże nieciągłości pasm energetycznych w konstrukcji heterozłączowych tranzystorów bipolarnych HBT o niskich napięciach załączających [74].

4.1. Heterozłączowe lasery o emisji krawędziowej

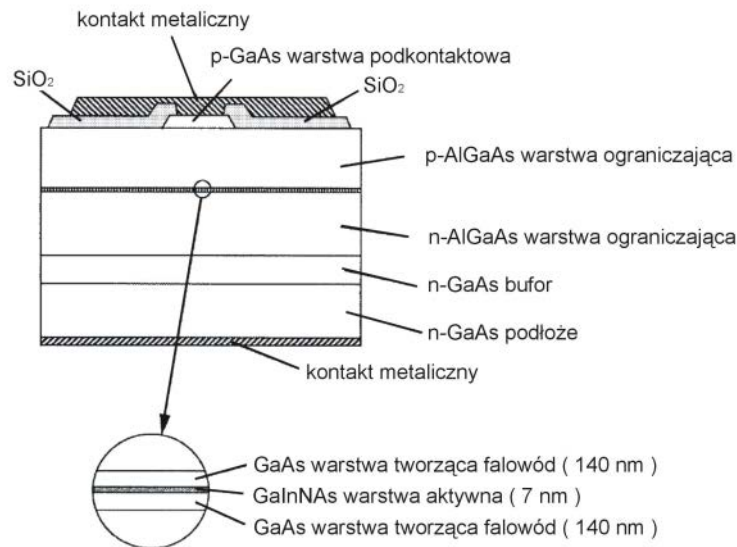
W półprzewodnikowych laserach emisję promieniowania uzyskuje się w wyniku przejścia nadmiarowych (nierównowagowych) elektronów z pasma przewodnictwa do pasma walencyjnego. Inwersję obsadzeń można uzyskać na wiele sposobów, jednak najczęściej

otrzymywana jest ona w wyniku przepływu prądu przez spolaryzowane w kierunku przewodzenia złącze *p-n*. W obszarze złącza rekombinacja może zachodzić w sposób niepromienisty, co pogarsza sprawność struktury. Wspomnieć należy, że proces rekombinacji promienistej jest najbardziej wydajny w półprzewodnikach z prostą przerwą wzbronioną. Zwiększanie sprawności laserów, a tym samym obniżanie wartości gęstości ich prądów progowych I_{th} uzyskać można w wyniku optymalizacji technik wytwarzania oraz ulepszeniu konstrukcji struktur przyrzadowych. Dobór odpowiednich materiałów, wykorzystywanych do wytwarzania emiterów, pozwala nie tylko na otrzymanie emisji promieniowania o określonej długości, ale także na uzyskanie odpowiednich warunków propagacji światła wewnątrz struktury oraz parametrów termicznych i elektrycznych. W przyrządach tego typu heterostruktura tworząca obszar aktywny otoczona jest materiałem o większej przerwie zabronionej. Powstały w ten sposób rozkład potencjałów zapobiega dyfuzyjnemu rozplywowi nośników nadmiarowych, które gromadzą się w dobrze zlokalizowanym obszarze przyzłączowym, gdzie zachodzi rekombinacja promienista. Wyższa wartość współczynnika załamania światła materiału obszaru aktywnego w stosunku do materiału warstw sąsiadujących prowadzi do powstania falowodu optycznego wewnątrz struktury. Falowód ten utrzymuje promieniowanie w obszarze aktywnym, co podnosi wydajność procesów emisji wymuszonej. Umożliwia to uzyskanie w strukturze dużego współczynnika wzmocnienia wynoszącego od kilkuset do kilku tysięcy na centymetr. Wytworzenie zwierciadeł prostopadle do płaszczyzny złącza bądź wytworzenie rezonatora z rozłożonym sprzężeniem zwrotnym DFB lub ze zwierciadłami Bragga DBR pozwala na wzbudzenie akcji laserowej w płaszczyźnie złącza [75].

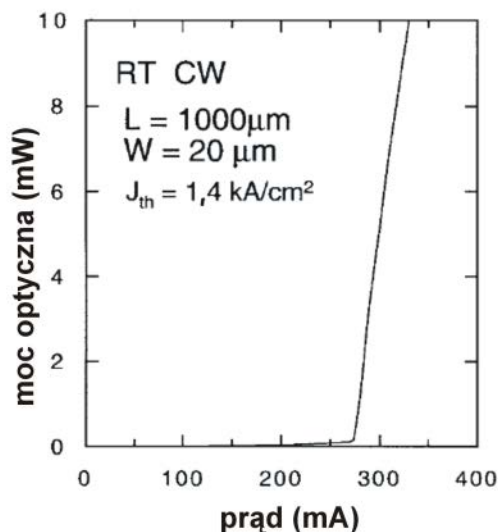
4.1.1. Lasery paskowe z rezonatorem typu Fabry'ego-Perota

Laser, w którym po raz pierwszy zastosowano materiał (In,Ga)(As,N) jako warstwę tworzącą studnię kwantową, została zaprezentowana w roku 1996 [76, 4]. Prezentowaną na rys. 36. strukturę wytworzono na podłożu GaAs o orientacji krystalograficznej (100). Heterostruktura GaAs/In_{0,30}Ga_{0,70}As_{0,996}N_{0,004}/GaAs tworząca pojedynczą studnię kwantową SQW pełniła również funkcję falowodu. Szerokość studni kwantowej, wynosząca 10 nm, została zaprojektowana na podstawie obliczeń grubości krytycznej materiału o wybranym składzie. Pozwoliło to na uniknięcie generacji dyslokacji spowodowanych niedopasowaniem sieciowym do GaAs. Naprężona studnia kwantowa o grubości 7 nm otoczona została

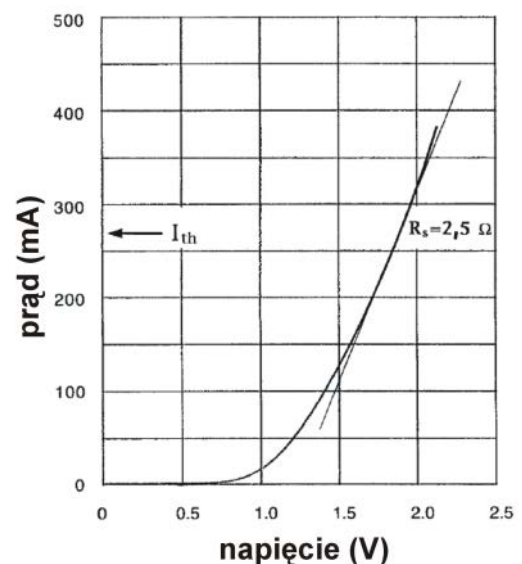
warstwami GaAs o grubości 140 nm każda. Warstwy ograniczające o grubości 1,4 μm utworzone zostały ze stopu $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$. Górna warstwa podkontaktowa, domieszkowana na typ p , została strawiona selektywnie tak, aby uzyskać paskowe kontakty o szerokości od 20 do 80 μm . Struktura pokryta została dwutlenkiem krzemu, w którym wytrawiono otwór nad warstwą podkontaktową, na którym wytworzono kontakt metaliczny. Długość rezonatora jak i kontaktu paskowego badanych struktur wynosiła od 400 do 1200 μm .



Rys. 36. Schemat struktury lasera z pojedynczą studnią kwantową SQW i barierami GaAs [4].

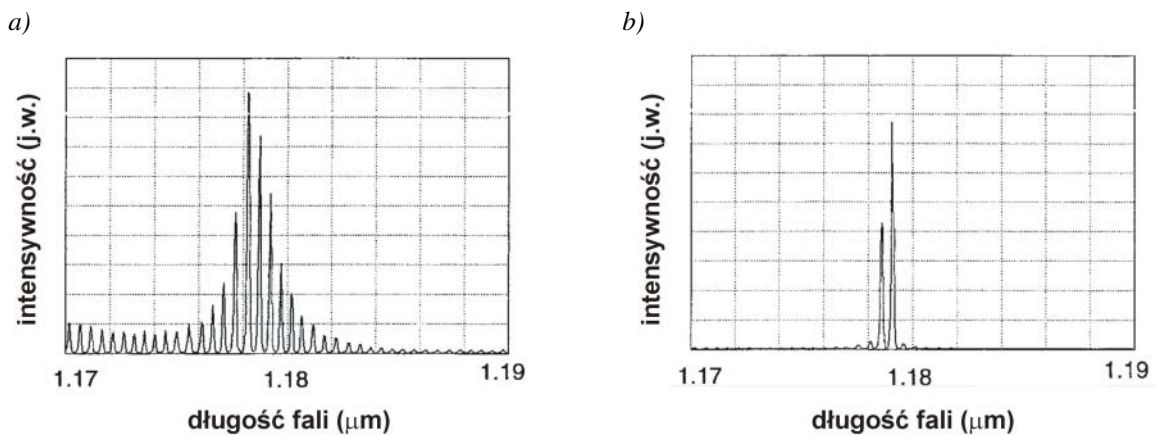


Rys. 37. Charakterystyka mocy optycznej, lasera z $(\text{In,Ga})(\text{As,N})/\text{GaAs}$ SQW, w funkcji prądu zasilania [4].



Rys. 38. Charakterystyka prądowo napięciowa lasera z $(\text{In,Ga})(\text{As,N})/\text{GaAs}$ SQW [4].

W tak skonstruowanym laserze, o długości rezonatora równej 1000 μm i szerokości kontaktu 20 μm , pracującym w temperaturze pokojowej w trybie ciągłym CW (ang. Continues Wave), uzyskano akcję laserową przy prądzie równym 275 mA. Gęstość prądu progowego J_{th} wynosiła 1,4 kA/cm^2 (rys. 37.) i była ponad czterokrotnie większa niż w przypadku analogicznego lasera z warstwą aktywną wykonaną ze stopu (In,Ga)As. Przyczyną tego była niedostatecznie dobra jakość krystalograficzna warstwy aktywnej (In,Ga)(As,N) [4]. Charakterystyka prądowo-napięciową wykonanego lasera pokazana została na rys. 38. Na przedstawionych charakterystykach spektralnych lasera (rys. 39.), o długości wnęki i szerokości kontaktu odpowiednio 400 μm i 20 μm , widać wzbudzenie wielu modów, przy zasilaniu prądem nieco większym od prądu progowego oraz selektywne wzmocnienie sygnału o długości fali 1,179 μm , przy pobudzaniu prądem 1,1 razy większym od prądu progowego.

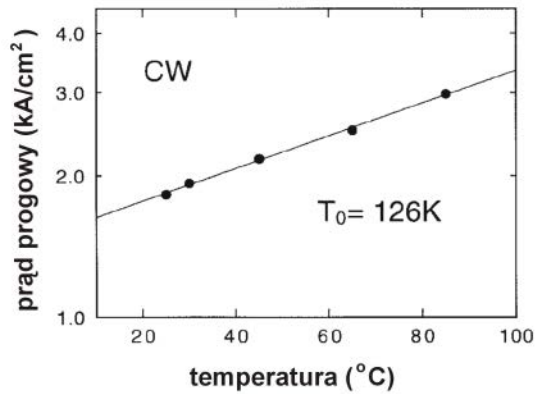


Rys. 39. Charakterystyki spektralne lasera z pojedynczą studnią kwantową (In,Ga)(As,N) zmierzone dla różnych wartości prądu zasilania: a) porównywalnego z prądem progowym, b) o wartości 1,1 razy większej od prądu progowego [4].

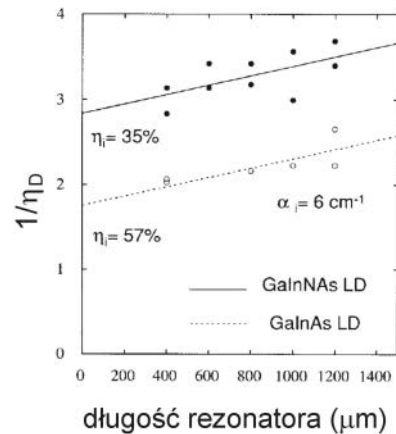
Dla lasera o takich wymiarach wartość prądu progowego zmieniała się od 1,83 do 2,98 kA/cm^2 , przy zmianie temperatury pracy od 25 do 85 $^{\circ}\text{C}$ (rys. 40.). Temperatura charakterystyczna T_0 wyniosła 126 K. Zależność odwrotności zewnętrznej sprawności kwantowej $1/\eta_D$, dla omawianej struktury, od długości wnęki L przedstawiono na rys. 41. Zależność ta opisana jest równaniem [4], w którym η_i jest wewnętrzną sprawnością kwantową, natomiast α_i współczynnikiem strat wewnętrznych:

$$\frac{1}{\eta_D} = \frac{1}{\eta_i} \left(1 + \frac{\alpha_i \cdot L}{\ln(1/R)} \right) \quad (4.1)$$

Autorzy porównują struktury różniące się jedynie materiałem warstwy aktywnej. Linia ciągłą prezentowane są wyniki dotyczące struktury z warstwą (In,Ga)(As,N), linią przerywaną wyniki dotyczące struktury z warstwą (In,Ga)As o tej samej zawartości indu w stopie. Wyznaczone wartości wewnętrznej sprawności kwantowej wynoszą odpowiednio $\eta_i = 35\%$ oraz $\eta_i = 57\%$.



Rys. 40. Zmiana wartości prądu progowego w funkcji temperatury [4].



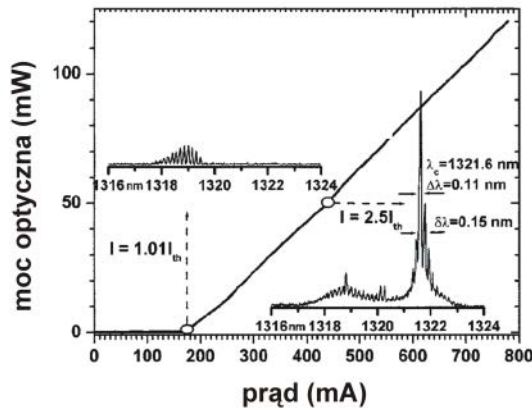
Rys. 41. Odwrotność zewnętrznej sprawności kwantowej w funkcji długości węgli rezonansowej [4].

Dla obu struktur straty wewnętrzne wynoszą $\alpha_i = 6 \text{ cm}^{-1}$. Niska wartość wewnętrznej sprawności kwantowej lasera z warstwą aktywną zawierającą azot, w odniesieniu do porównywanej struktury, nie wynika z większych naprężeń warstwy tworzącej studnię potencjału, lecz z pogorszenia jakości warstwy tworzącej QW wynikającej z obecności azotu i zachodzącej w jej obrębie rekombinacji niepromienistej [4].

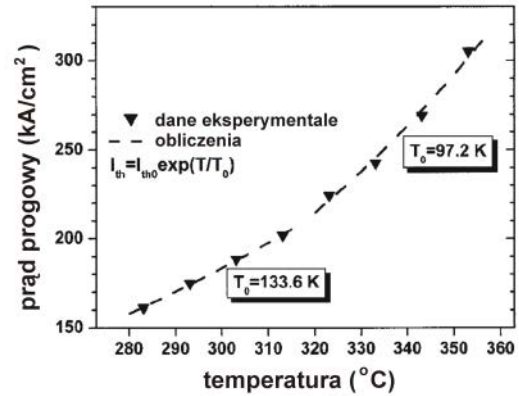
Otrzymanie przyrządów emitujących promieniowanie z zakresu drugiego i trzeciego okna telekomunikacyjnego wiązało się z wytworzeniem struktur z warstwami (In,Ga)(As,N) o większej koncentracji azotu, co w rezultacie przekładało się na wyższą wartość prądu progowego lasera. Przyczyną tego jest tworzenie się centrów rekombinacji niepromienistej, powiązanych z atomami azotu [77, 78, 27].

Laser emitujący promieniowanie o długości $1,32 \mu\text{m}$, prezentowany w pracy [79], charakteryzował się stosunkowo niską wartością prądu progowego. Struktura wykonana na podłożu GaAs (100) składała się kolejno z: warstwy ograniczającej $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$ domieszkowanej na typ n o grubości $1,5 \mu\text{m}$, dwóch niedomieszkowanych warstw GaAs tworzących falowod, między którymi znajdowała się sześcianometrowa niedomieszkowana studnia kwantowa $\text{In}_{0,36}\text{Ga}_{0,64}\text{As}_{0,984}\text{N}_{0,016}$ będąca warstwą aktywną, warstwy ograniczającej

$\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$ domieszkowanej na typ p oraz wysoko domieszkowanej warstwy podkontaktowej p^+ . Podobnie jak w omawianej wcześniej strukturze warstwa podkontaktowa została stawiona selektywnie tworząc kontakt o szerokości około $20\ \mu\text{m}$.



Rys. 42. Charakterystyka mocy optycznej w funkcji prądu zasilania dla struktury o długości wnęki 1,6 mm wraz z widmami PL zmierzonymi przy różnych prądach zasilania [79].



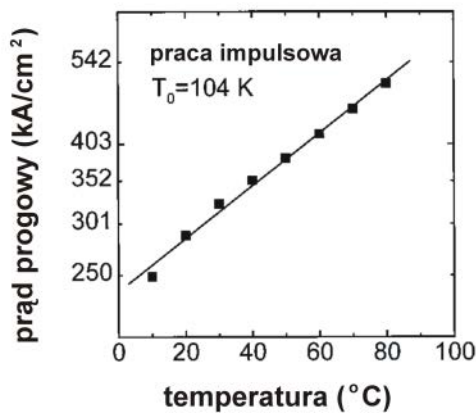
Rys. 43. Zmiana wartości prądu progowego lasera o długości wnęki 1,6 mm w funkcji temperatury [79].

Charakterystykę mocy optycznej wraz z widmami PL, w zależności od prądu zasilania, dla struktury o długości wnęki 1,6 mm przedstawiono na rys. 42. Z charakterystyk widmowych, dla dwóch prądów zasilania, widać zarówno wielomodową pracę lasera jak i selektywne wzmocnienie modu podstawowego przy zasilaniu prądem 2,5 razy większym od prądu progowego. Gęstość prądu progowego w temperaturze pokojowej wyniosła $563\ \text{A}/\text{cm}^2$. Z pomiarów temperaturowych (rys. 43.) wyznaczono dwie wartości temperatury charakterystycznej T_0 : 133,6 K oraz 97,2 K, dla zakresu zmian temperatur odpowiednio od 10 do 40 °C oraz od 50 do 80 °C.

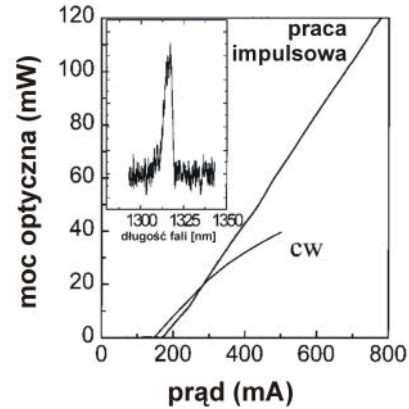
warstwa podkontaktowa	p^+ - GaAs; 0,2 μm ;
warstwa ograniczająca	p - AlGaAs; 1,5 μm ;
	i - GaAs; 150 nm
	i - GaNAs; 10 nm; bariera i - GaInNAs; 6 nm; QW i - GaNAs; 10 nm; bariera
	i - GaAs; 150 nm
warstwa ograniczająca	n - AlGaAs; 1,5 μm
bufor	n - GaAs; 0,5 μm
podłoże	n - GaAs

Rys. 44. Schemat struktury lasera z pojedynczą studnią kwantową SQW i barierami wykonanymi ze stopu Ga(As,N) [80].

Nowe rozwiązanie budowy struktury lasera, w którym warstwa aktywna wykonana została ze stopu (In,Ga)(As,N), zaprezentowano w pracy [80]. Wewnątrz struktury pokazanej na rys. 44., pomiędzy dwiema warstwami $\text{GaAs}_{0,98}\text{N}_{0,02}$ znajdowała się pojedyncza studnia kwantowa ($\text{In}_{0,34}\text{Ga}_{0,66}\text{As}_{0,98}\text{N}_{0,02}$ – QW). Wymienione trzy warstwy wraz z warstwami GaAs po obu stronach pełniły w strukturze rolę falowodu. W laserze o długości rezonatora $L = 1,6$ mm i szerokości kontaktu $20 \mu\text{m}$, wykonanym z tej struktury, pracującym impulsowo, uzyskano akcję laserową przy gęstości prądu 546 A/cm^2 . Emitował on fale o długości 1317 nm , a moc optyczna sięgała 20 mW . Wyznaczona wewnętrzna sprawność kwantowa η_i oraz straty materiałowe α_i wyniosły odpowiednio 80% i $7,0 \text{ cm}^{-1}$. Laser o długości 1 mm i szerokości kontaktu $40 \mu\text{m}$, emitował promieniowanie o mocy 40 mW w trybie pracy ciągłej CW (ang. Continuous Wave), w temperaturze pokojowej. Z przeprowadzonych pomiarów gęstości prądu w funkcji temperatury wyznaczono temperaturę charakterystyczną T_0 , która wyniosła 104 K (rys. 45.). Na rys. 46. przedstawiono charakterystyki mocy optycznej w funkcji prądu zasilania oraz widmo fotoluminescencji PL lasera o długości rezonatora $L = 1,6 \text{ mm}$. Pomiary w trybie ciągłym dotyczą struktury o $L = 1,0 \text{ mm}$.



Rys. 45. Zależność temperaturowa prądu progowego lasera o długości rezonatora $1000 \mu\text{m}$, pracującego w trybie pracy impulsowej [80].

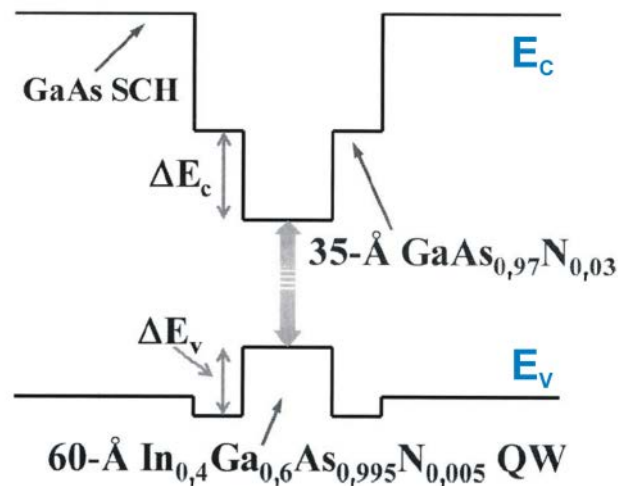


Rys. 46. Moc optyczna lasera pracującego w trybie ciągłym oraz impulsowym w temperaturze pokojowej wraz z widmem PL [80].

Niską wartość gęstości prądu progowego autorzy wiążą z dobrą jakością osadzonych metodą MBE warstw (In,Ga)(As,N) oraz zastosowaniem warstw kompensujących naprężenia SCL (ang. Strain Compensating Layer), wykonanych z Ga(As,N). W wyniku zastosowania warstw SCL uzyskano emisję dłuższych fal przez zmniejszenie bariery potencjału, ograniczenie procesu rozdyfundowywania się azotu z warstwy studni do sąsiednich warstw

(ograniczenie zjawiska intermixingu) oraz zmniejszenie ilości formowanych defektów na granicy faz warstwa SCL/QW i GaAs/SCL. [80].

Podobna struktura, wykonana metodą MOVPE, została przedstawiona w pracy [81]. Obszar aktywny omawianego lasera zawierał pojedynczą studnię kwantową o grubości 6 nm, wykonaną ze stopu $\text{In}_{0,40}\text{Ga}_{0,60}\text{As}_{0,995}\text{N}_{0,005}$ oraz bariery wykonanej z trójskładnikowego stopu Ga(As,N) o 3% zawartości azotu i grubości 3,5 nm. Obszar aktywny lasera znajdował się między dwiema warstwami GaAs o grubości 300 nm. W strukturze można także wyróżnić dwie 1,1 μm warstwy $\text{Al}_{0,74}\text{Ga}_{0,26}\text{As}$, warstwę $\text{GaAs}_{0,67}\text{P}_{0,33}$, umieszczoną pomiędzy dolną warstwą (Al,Ga)As a warstwą GaAs oraz 250 nanometrową podkontaktową warstwę GaAs typu *p*. W strukturze lasera ukształtowano w procesie mokrego trawienia grzbiet o szerokości 100 μm . Po naniesieniu kontaktów przyrząd wygrzewano w temperaturze 370°C przez 30 s. Model pasmowy obszaru aktywnego omawianej struktury przedstawiono na rys. 47. [81].

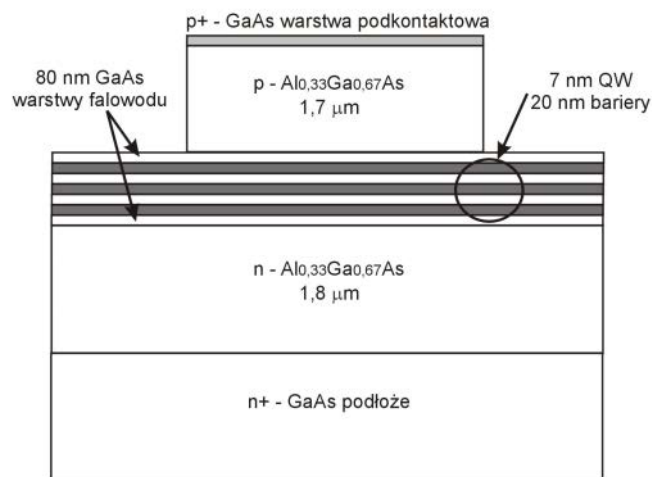


Rys. 47. Model pasmowy obszaru czynnego ze studnią kwantową (In,Ga)(As,N) z barierami Ga(As,N) [81].

Wykonane pomiary struktur laserowych o długościach rezonatora 1000, 1500 i 2000 μm wykazały, że wartość gęstości prądu progowego malała wraz ze wzrostem długości wnęki. Dla lasera z wnęką rezonansową o długości 1000 μm gęstość prądu progowego wynosiła 270 A/cm^2 , natomiast dla struktury z wnęką o długości 2000 μm wartość zmniejszyła się do poziomu 210 A/cm^2 . Dzięki zastosowaniu w strukturze warstw Ga(As,N) SCL otrzymano emisję dłuższych fal (1317 nm), w porównaniu z analogiczną strukturą bez warstw kompensujących naprężenia (1295 nm). Poprawę parametrów temperaturowych lasera

z obszarem czynnym (In,Ga)(As,N) uzyskano dzięki wytworzeniu heterostruktury II-go rodzaju (rys. 47.). W wyniku powstania nieciągłości pasma podstawowego II-go rodzaju uzyskano efektywną lokalizację dziur w obszarze studni kwantowej. Zmiana temperatury pracy wiązała się ze zmianą zarówno długości emitowanej fali jak i wartości gęstości prądu progowego, których wartości w temperaturze 90 °C wynosiły kolejno 1340 nm i 55 A/cm² [81].

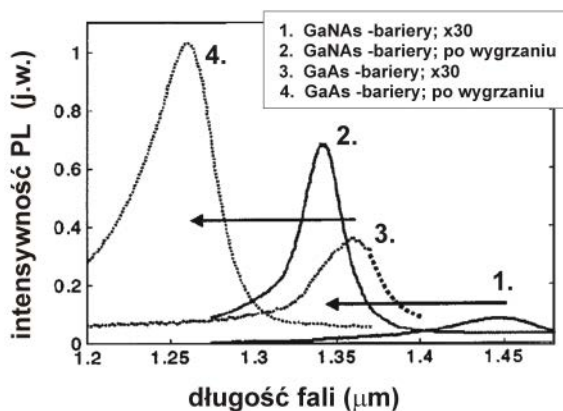
Poprawę parametrów laserów uzyskano dzięki zastąpieniu w obszarze aktywnym pojedynczej studni kwantowej SQW strukturami z wieloma studniami kwantowymi MQW [82, 83, 84]. Struktura lasera omawianego w pracy [84] została wykonana metodą MBE. Zawierała trzy studnie kwantowe o grubości 7 nm wykonane z (In,Ga)(As,N). Studnie oddzielone zostały dwudziestonanometrowymi warstwami Ga(As,N). Obszar aktywny znajdował się pomiędzy warstwami GaAs o grubości 80 nm każda. Wymienione niedomieszkowane warstwy, podobnie jak w przypadku struktur omawianych wcześniej, pełniły rolę falowodu umieszczonego pomiędzy warstwami (Al,Ga)As. Warstwy ograniczające o grubości 1,8 μm górna i 1,7 μm dolna domieszkowane zostały odpowiednio na typ *p* i *n*. Całość przykrywała warstwa podkontaktowa *p*⁺ o grubości 50 nm (rys. 48.).



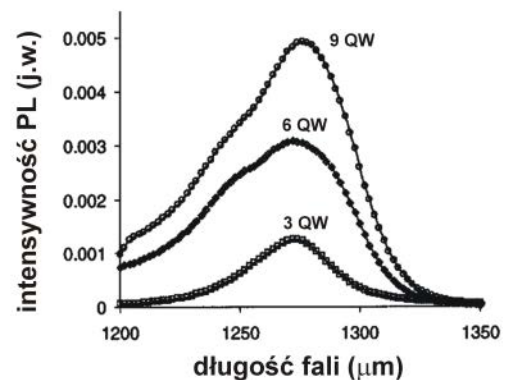
Rys. 48. Schemat struktury lasera z wielokrotną studnią (In,Ga)(As,N) [84].

Do celów porównawczych autorzy wykonali struktury różniące się materiałem warstw tworzących bariery potencjału i/lub ilością studni kwantowych. Bariery potencjału oddzielające QW wykonane zostały z GaAs lub Ga(As,N), a liczba studni kwantowych wynosiła kolejno 3, 6 lub 9. Dla struktur z barierami wykonanymi z Ga(As,N) znacznie ograniczono blueshift w wyniku wygrzewania przeprowadzonego w 720 °C (rys. 49.) oraz

zwiększono długość emitowanego promieniowania. W przypadku lasera z barierami Ga(As,N) uzyskano emisję dłuższego o 80 nm promieniowania w porównaniu do lasera z barierami GaAs. Maksimum natężenia światła dla struktur (In,Ga)(As,N)/Ga(As,N) oraz (In,Ga)(As,N)/GaAs wypadło odpowiednio dla 1,34 μm i 1,26 μm . Zastosowanie barier Ga(As,N) obniżyło również wartość temperatury charakterystycznej, która dla omawianej struktury wyniosła zaledwie 65K. Maksymalna długość fali wyemitowana przez strukturę wyniosła 1,4 μm , natomiast gęstość prądu progowego była na poziomie 2,1 kA/cm^2 . Wartość tych parametrów została zmierzona dla struktury z zawartością azotu w warstwie (In,Ga)(As,N) równej 1,7%. Dla struktury z zawartością azotu w warstwach aktywnych równą 1,5 %, długość emitowanej fali λ oraz wartość gęstości prądu progowego J_{th} wynosiły odpowiednio 1,315 μm oraz 1,5 kA/cm^2 .



Rys. 49. Porównanie widm PL, struktur z barierami z GaAs i Ga(As,N), przed i po procesie wygrzewania [84].



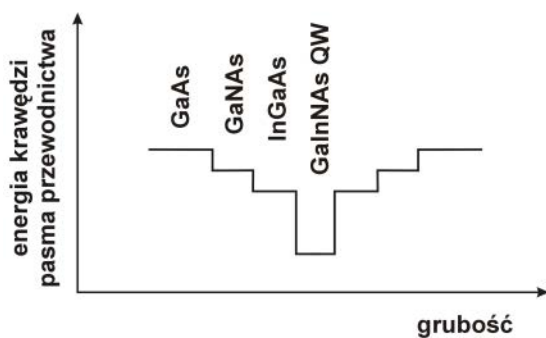
Rys. 50. Porównanie intensywności widm PL struktur różniących się ilością studni kwantowych [84].

Redukcja naprężeń w warstwach tworzących studnie kwantowe przez zastosowanie barier z Ga(As,N) umożliwia wytworzenie większej ilości warstw QW w strukturze. Ta cecha jest szczególnie interesująca z punktu widzenia urządzeń dużej mocy. Przeprowadzone przez autorów badania wykazują, że wraz ze wzrostem liczby studni kwantowych wzrasta wartość natężenia fotoluminescencji, co przedstawiono na rys. 50. [84].

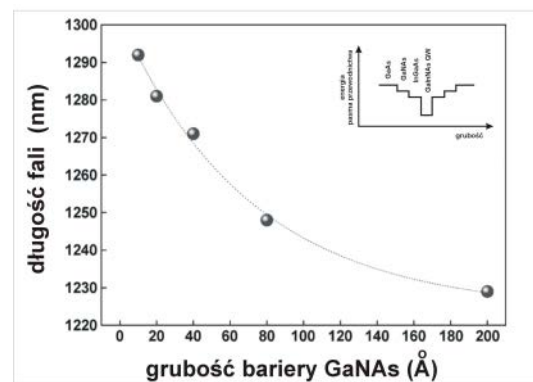
Zastosowanie materiałów o różnej szerokości przerwy zabronionej, na warstwy tworzące bariery potencjału, poprawiło optyczne właściwości studni kwantowych. Strukturę zawierającą warstwy SCL oraz SML (ang. Strain Mediating Layer), z tzw. schodkową studnią potencjału, przedstawili autorzy pracy [85]. Wykonana techniką MOVPE struktura lasera zawierała dwie warstwy ograniczające $\text{Al}_{0,50}\text{Ga}_{0,50}\text{As}$ o grubości 1,5 μm domieszkowane na

typ n , dolna, i p , górna, pomiędzy którymi znajdowały się warstwy tworzące obszar aktywny. Kolejno osadzone warstwy półprzewodników GaAs/GaAs_{0,98}N_{0,02}/In_{0,35}Ga_{0,65}As pełniły rolę bariery potencjału. Ośmionanometrowa studnia kwantowa wykonana została ze stopu In_{0,38}Ga_{0,62}As_{0,985}N_{0,015}. Kształt dna pasma przewodnictwa obszaru czynnego przedstawiony został na rys. 51. Grubość warstwy podkontaktowej typu p^+ wynosiła 50 nm.

Długość promieniowania emitowanego przez laser zawierający warstwy SML oraz SCL zależy nie tylko od przerwy energetycznej i grubości studni kwantowej, ale również od grubości i składu warstw SML i SCL [86]. W omawianej strukturze lasera warstwy (In,Ga)As powodują pojawienie się naprężeń ściskających, czego konsekwencją jest przesunięcie widma fotoluminescencji w kierunku większych energii, tzw. blueshift. Pomiar widma luminescencji, dla różnych grubości warstw GaAs_{0,98}N_{0,02}, wykazał zmniejszenie długości emitowanej fali (rys. 52.). Stosując w/w układ GaAs/warstwa SCL/warstwa SML/QW otrzymano około dziesięć razy większą intensywność promieniowania w porównaniu do struktur z barierami wykonanymi jedynie ze stopu Ga(As,N). Emisję promieniowania o długości 1356 nm uzyskano dla lasera o długości rezonatora równej 800 μm i szerokości kontaktu 50 μm . Wartość gęstości prądu progowego wynosiła 892 A/cm². Zmiana grubości wielowarstwowej bariery wpływała również na wartość prądu progowego. Zmiana temperatury przyrządu z 25 do 65 °C spowodowała zmianę wartości gęstości prądu progowego o 55 % oraz długości emitowanej fali o 18 nm w kierunku dłuższych fal [85].



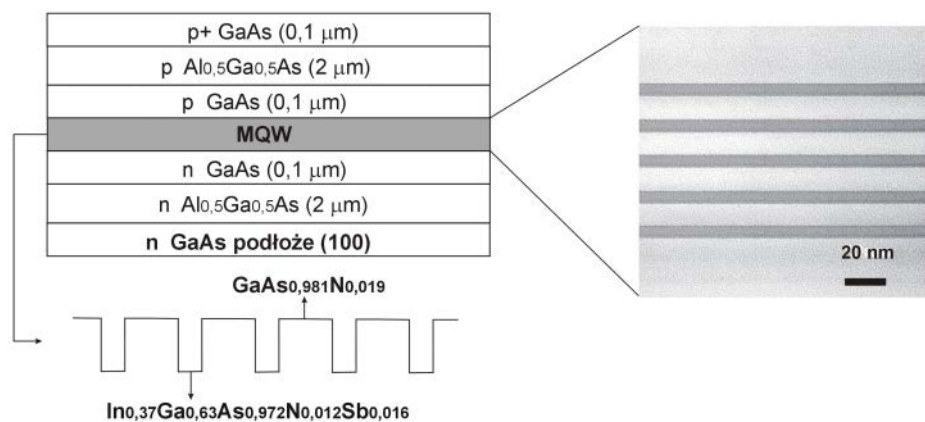
Rys. 51. Kształt dna pasma przewodnictwa obszaru czynnego ze schodkową studnią kwantową [85].



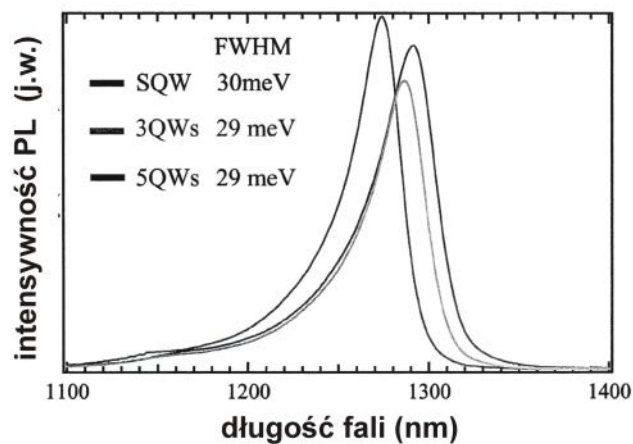
Rys. 52. Zmiana długości emitowanego promieniowania w funkcji grubości warstwy GaAs_{0,98}N_{0,02} [85].

Innym sposobem mającym na celu poprawienie parametrów laserów było wykonanie warstw pełniących rolę studni kwantowych z pięcioskładnikowego stopu (In,Ga)(As,N,Sb). Dodanie niewielkiej ilości antymonu ograniczyło trójwymiarowy wzrost warstw

(In,Ga)(As,N) i znacząco poprawiło jakość granicy faz (In,Ga)(As,N,Sb)/Ga(As,N) [87, 88; 89]. Prezentowane w pracy [87] struktury zawierały w obszarze aktywnym jedną, trzy i pięć studni kwantowych, wykonanych z materiału $\text{In}_{0,37}\text{Ga}_{0,63}\text{As}_{0,972}\text{N}_{0,012}\text{Sb}_{0,016}$ o grubości 7,3 nm. W przypadku struktur z trzema i pięcioma studniami grubość barier Ga(As,N) wynosiła odpowiednio 16 i 20 nm. Warstwy ograniczające wykonane zostały ze stopu (Al,Ga)As. Struktury laserów wykonano kilkustopniowo stosując dwie techniki epitaksjalne. Metodą MOVPE osadzono warstwy ograniczające zaś obszar aktywny na stanowisku RF-GSMBE. Schemat struktury z pięcioma studniami kwantowymi przedstawiono na rysunku 53.



Rys. 53. Struktura lasera z pięcioma studniami kwantowymi (In,Ga)(As,N,Sb) [87].



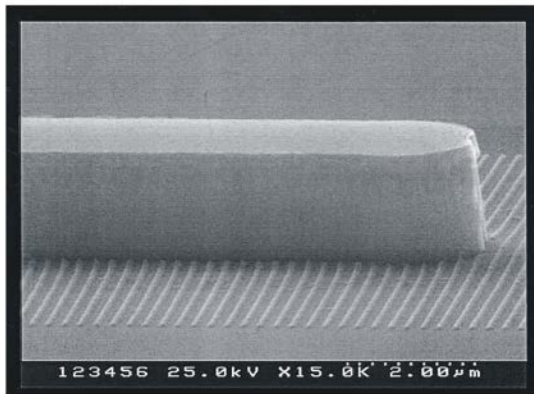
Rys. 54. Widma PL laserów z jedną, trzema oraz pięcioma studniami kwantowymi zmierzone w temperaturze pokojowej [87].

Gęstość prądu progowego lasera z trzema studniami kwantowymi 3QW wynosiła 450 A/cm^2 , a dla struktury z pięcioma studniami 5QW 800 A/cm^2 . Z pomiarów

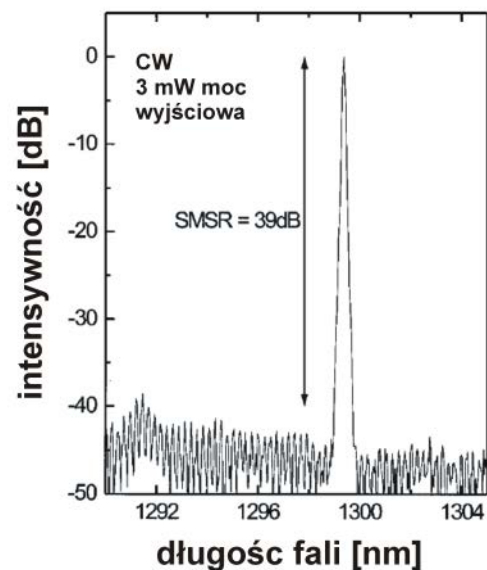
temperaturowych wyznaczono wartości temperatur charakterystycznych laserów z trzema i pięcioma QW, które wyniosły odpowiednio 105 K i 90 K. Prezentowane wartości dotyczą laserów o długości rezonatorów 900 μm . Pomiar widm PL nie wykazały znacznej zmiany intensywności dla struktur 1QW, 3QW oraz 5QW (rys. 54.). Długość emitowanego promieniowania zmieniała się w zakresie od 1250 do 1300 nm [87].

4.1.2. Lasery o dynamicznym modzie pojedynczym

Heterostruktury (In,Ga)(As,N)/GaAs zastosowano również w konstrukcjach laserów o dynamicznym modzie pojedynczym DSML (ang. Dynamic Single Mode Laser). W laserach typu DFB i DBR połączono korzyści wynikające z ich konstrukcji [90] z zaletami zastosowania omawianych heterostruktur. Autorzy prac [91, 92, 93, 94] zaprezentowali kilka rozwiązań laserów DFB emitujących promieniowanie z zakresu drugiego i trzeciego okna telekomunikacyjnego.



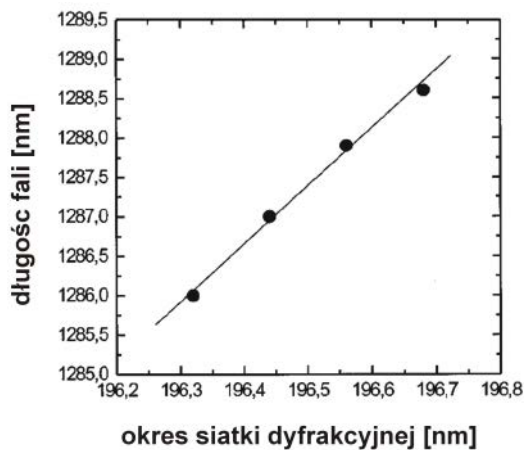
Rys. 55. Zdjęcie SEM lasera DFB z chromową siatką dyfrakcyjną [91].



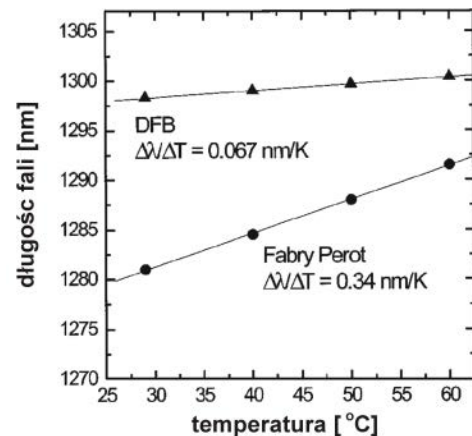
Rys. 56. Charakterystyka spektralna lasera DFB o długości rezonatora 1 mm [91].

Strukturę lasera omówionego w pracy [91] (rys. 55.) wytworzono na podłożu z GaAs techniką MBE. Obszar aktywny zawierał pojedynczą, sześcionanometrową studnię kwantową SQW ze stopu $\text{Ga}_{0,66}\text{In}_{0,34}\text{N}_{0,015}\text{As}_{0,985}$, otoczoną niedomieszkowanymi warstwami GaAs o grubości 150 nm. Zastosowano suche trawienie jonowe w celu wytworzenia grzbietu lasera o szerokości 2 μm . Siatkę dyfrakcyjną umieszczoną po obu stronach grzbietu lasera, pełniącą

w strukturze rolę zaburzenia, otrzymano metodą Lift-off przez naparowanie warstwy chromu o grubości 50 nm. Tak skonstruowany laser charakteryzował się parametrami porównywalnymi z laserami z rezonatorem FP. Wartość prądu progowego wyniosła 122 mA, natomiast zewnętrzna sprawność kwantowa 0,11 W/A. W trybie pracy ciągłej otrzymano moc optyczną równą 3 mW, a współczynnik tłumienia pozostałych modów SMSR (ang. Sidemode Suppression Ratio) wynosił 39 dB (rys. 56.). Zależność długości emitowanej fali od zmiany okresu siatki przedstawiono na rys. 57. W laserach DFB długość emitowanej fali w mniejszym stopniu zależy od temperatury, niż w przypadku laserów z klasycznym rezonatorem FP. Wartość współczynnika $\Delta\lambda/\Delta T$ dla laserów FP wynosi średnio 0,34 nm/K, natomiast dla laserów DFB jedynie 0,067 nm/K (rys. 58.) [91].



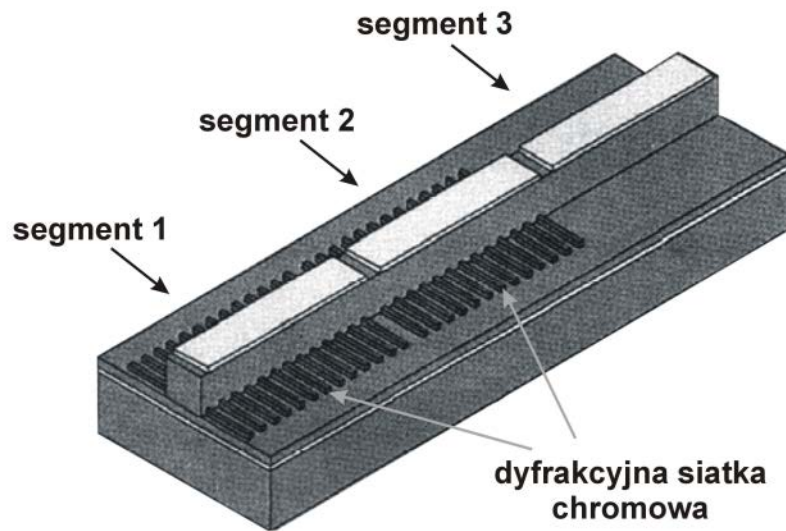
Rys. 57. Zależność długości fali emitowanej przez lasery DFB wykonane z identycznej struktury epitaksjalnej od okresu chromowej siatki dyfrakcyjnej [91].



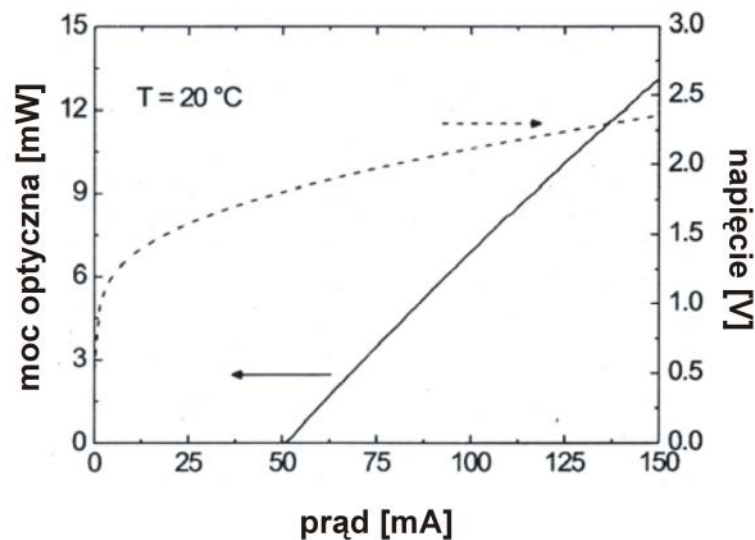
Rys. 58. Zmiana długości fal emitowanych przez lasery DFB i FP w funkcji temperatury [91].

Ciekawym rozwiązaniem emitera pracującego na dynamicznym modzie pojedynczym jest przestrajalny laser DFB o stałym kontrolowanym poziomie mocy optycznej emitowanego promieniowania [94]. Strukturę przyrządu wykonano analogicznie jak laser omówiony powyżej. Różniła się ona jedynie grubością oraz składem poszczególnych warstw. Obszar aktywny stanowiła studnia kwantowa (In,Ga)(As,N) o 2 % zawartości azotu, umieszczona pomiędzy warstwami GaAs o grubości 340 nm. Warstwy ograniczające domieszkowane na typ p jak i n o grubości 1580 nm utworzone zostały ze stopu $\text{Al}_{0,4}\text{Ga}_{0,6}\text{As}$. Górny kontakt omowy zapewniała podkontaktowa warstwa p^+ o grubości 100 nm. Dzięki procesom trawienia, litografii oraz naparowywania uzyskano strukturę lasera DFB o szerokości 2,2 μm i długości 1200 μm . Na całość lasera składały się trzy zintegrowane segmenty. Dwa z nich, jak

przedstawiono na rys. 59., posiadają po obu stronach grzbietu chromową siatkę dyfrakcyjną, rozciągającą się wzdłuż rezonatora. Trzeci segment wzmacniający, pozbawiony wprowadzonego zaburzenia, umożliwia otrzymanie stałej mocy optycznej emitowanego promieniowania. Wszystkie segmenty posiadają niezależny kontakt, dzięki czemu każdy z nich jest niezależnie zasilany. Charakterystyki $I = f(U)$ oraz $P = f(I)$ omawianego lasera zaprezentowano na rys. 60.

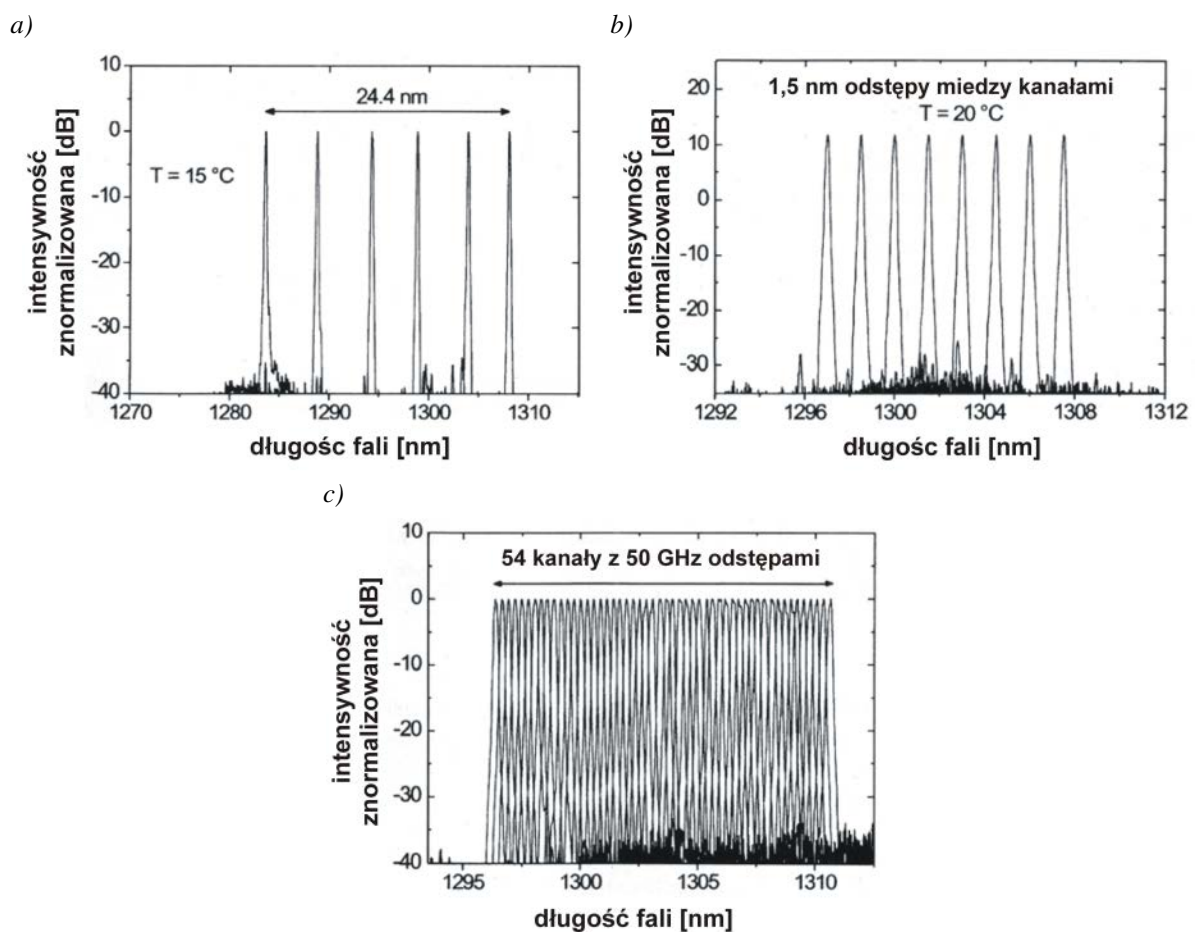


Rys. 59. Schemat przestrzajnego trójsegmentowego lasera DFB z $(\text{In,Ga})(\text{As,N})/\text{GaAs}$ SQW [94].



Rys. 60. Charakterystyka mocy optycznej w funkcji prądu zasilania oraz charakterystyka prądowo-napięciowa lasera DFB z $(\text{In,Ga})(\text{As,N})/\text{GaAs}$ SQW [94].

W laserze o długości rezonatora $L = 1,2$ mm i szerokości grzbietu $2,2$ μm , wykonanym z omówionej struktury uzyskano akcję laserową przy zasilaniu prądem o wartości 50 mA, a moc optyczna wyniosła 15 mW. Całkowity uzyskany zakres przestrajania długości emitowanej fali wyniósł $24,4$ nm, przy pracy w temperaturze 15 °C (rys. 61.a.). Przy zachowaniu stałej wyjściowej mocy optycznej, w temperaturze 20 °C, zakres ten zmniejszył się do $10,5$ nm (rys. 61.b.). Na rys. 61.c. przedstawiono charakterystyki widmowe, otrzymanej struktury, tworzące w zakresie od 1296 nm do 1311 nm spektrum 54 kanałów z 50 GHz odstępami [94].



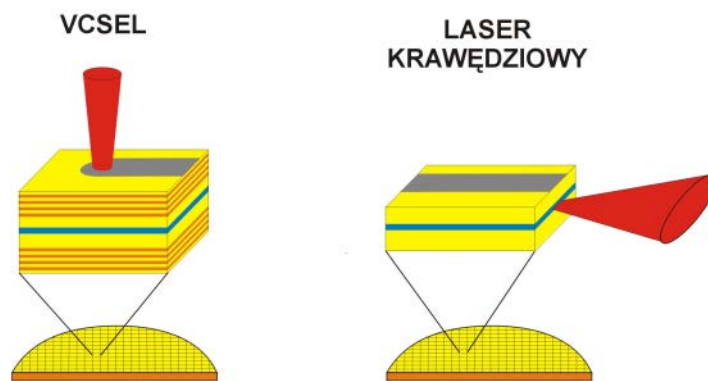
Rys. 61. Charakterystyki widmowe przestrajalnego lasera DFB z $(\text{In}, \text{Ga})(\text{As}, \text{N})/\text{GaAs}$ SQW: a) zakres przestrajania w temperaturze 15 °C, b) zakres przestrajania w temperaturze 20 °C z utrzymaniem stałego poziomu wyjściowej mocy optycznej, c) spektrum 54 kanałów z 50 GHz odstępami [94].

4.2. Lasery o emisji powierzchniowej z pionową mikrownęką rezonansową typu VCSEL

Lasery o emisji powierzchniowej z pionową mikrownęką rezonansową, wyróżniają się szeregiem zalet w porównaniu do klasycznych laserów o emisji krawędziowej i stanowią obecnie najnowocześniejszą klasę półprzewodnikowych źródeł promieniowania. Strukturę lasera o emisji powierzchniowej z pionową mikrownęką rezonansową po raz pierwszy zaproponowano w roku 1979 [95], zaś w roku 1984 został zaprezentowany pierwszy laser o emisji powierzchniowej pracujący impulsowo w temperaturze pokojowej [96]. Pracę ciągłą w temperaturze pokojowej, w przypadku lasera typu VCSEL, otrzymano w roku 1988 [97]. Obecnie tego rodzaju lasery są powszechnie dostępne i stosowane w wielu systemach przetwarzania i obróbki danych, a przede wszystkim w transmisji światłowodowej.

Jak już wspomniano w tego rodzaju przyrządach wnęka rezonansowa, ograniczona zwierciadłami Bragga DBR, usytuowana jest prostopadle do płaszczyzny złącza $p-n$. Wewnątrz wnęki znajduje się obszar aktywny przyrządu zawierający pojedynczą studnię SQW lub kilka studni kwantowych MQW. W bardziej zaawansowanych rozwiązaniach przyrządowych rolę obszaru aktywnego pełnić mogą struktury schodkowych studni kwantowych oraz struktury z warstwami kropek kwantowych QD. Zwierciadła Bragga składają się z wielu naprzemiennie ułożonych warstw, dwóch różniących się współczynnikami załamania materiałów. Propagująca się w określonym ośrodku fala świetlna, bezstratnie wnika w głąb medium o większym współczynniku załamania światła, a w przypadku przejścia fali do ośrodka o mniejszej wartości współczynnika załamania, część energii zostaje odbita. Różnica współczynników załamania obu ośrodków warunkuje ilość przepuszczanej energii. Periodyczne zaburzenie warunków propagacji fali prowadzi do selektywnego odbijania światła, a maksimum współczynnika odbicia zwierciadła przypada dla fali o długości równej czterokrotnej grubości optycznej pojedynczej warstwy tworzącej zwierciadło. Dzięki tak skonstruowanej jednowymiarowej mikrownęce rezonansowej oraz wykorzystaniu zjawiska sprzężenia emisji spontanicznej, zachodzącej w warstwie lub warstwach aktywnych, z modami mikrownęki takiej struktury prawie cała moc jest wypromieniowywana prostopadle do powierzchni złącza $p-n$. Zwiększa to sprawność ekstrakcji promieniowania, aż do wartości przekraczającej 20 %. Zjawisko to jest również odpowiedzialne za zawężenie zakresu widmowego emitera, cylindryczność wiązki i zwiększenie stabilności długości emitowanej fali świetlnej w funkcji temperatury pracy

przyrządu [98]. Jako zalety laserów VCSEL wymieni ć należy jeszcze: małą rozbieżność wiązki emitowanego promieniowania, co przekłada się na łatwe sprzężenie światła do światłowodów włóknistych, możliwość prostego testowania przyrządów bez konieczności dzielenia podłoża z wykonanymi strukturami na elementy dyskretne, co znacznie obniża koszty i czas produkcji oraz możliwość wykonania dwuwymiarowych matryc laserowych (rys. 62.) [2]. Jedną z najnowszych struktur lasera BE-VCSEL, (ang. Back Emitting - VCSEL) emitującą promieniowanie przez podłoże, z obszarem aktywnym zawierającym warstwę (In,Ga)(As,N), zaprezentowano w 2004 roku. Jest to jeden z niewielu laserów typu VCSEL kompatybilnych z techniką flip-chip [99].

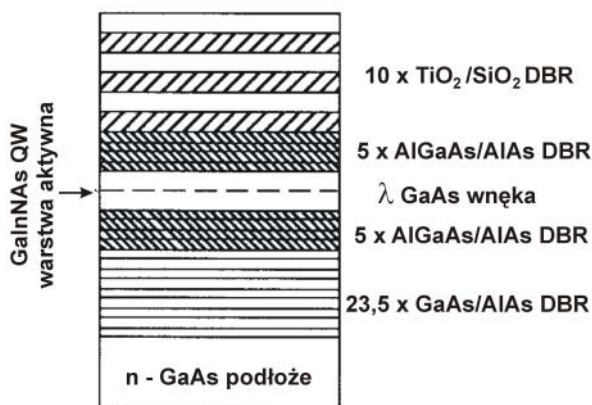


Rys. 62. Porównanie struktur lasera emitującego z krawędzi z laserem VCSEL [2].

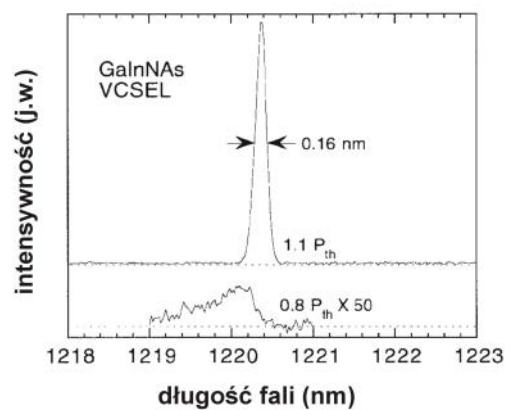
Dla dłuższych fal, dla których światłowody charakteryzują się małą tłumiennością i małą dyspersją, materiały używane do wytwarzania emiterów krawędziowych (In,Ga)(As,P) okazały się kłopotliwe w przypadku konstruowania laserów VCSEL. Współczynnik załamania tego rodzaju półprzewodnikowych stopów zmienia się niewiele wraz ze składem, co jest niekorzystne dla wytwarzania zwierciadeł braggowskich. Zwiększenie ilości warstw tworzących zwierciadła pociąga za sobą nie tylko podwyższenie kosztów produkcji, ale przede wszystkim problemy natury technologicznej związane z kontrolą dokładności wykonania szeregu warstw tworzących zwierciadło. Strukturalne właściwości półprzewodnikowych stopów (In,Ga)(As,N), a dokładniej ich dopasowanie do podłoża GaAs, stały się główną przyczyną rozwoju laserów z emisją powierzchniową emitujących promieniowanie z zakresu pierwszego i drugiego okna telekomunikacyjnego. Stosunkowo łatwe wykonanie zwierciadła Bragga z materiałów AlAs/GaAs w powiązaniu z materiałami dopasowanymi strukturalnie, lecz o węższej przerwie energetycznej ($0,8 \div 1$ eV), umożliwiło

wytworzenie laserów VCSEL na podłożu GaAs, które częściowo wyparły z rynku tego rodzaju przyrządy osadzone na znacznie droższych podłożach InP.

Laser VCSEL z warstwą aktywną wytworzoną ze stopu (In,Ga)(As,N) po raz pierwszy został zaprezentowany w roku 1997 [4]. Przedstawiona na rys. 63. struktura składa się z rezonatora wytworzonego z GaAs, wewnątrz którego znajduje się pojedyncza studnia kwantowa SQW ze stopu $\text{Ga}_{0,7}\text{In}_{0,3}\text{N}_{0,007}\text{As}_{0,993}$ o grubości 5 nm. Dolne zwierciadło składa się z 23,5 par warstw GaAs/AlAs oraz z pięciu par warstw $\text{Al}_{0,25}\text{Ga}_{0,75}\text{As}/\text{AlAs}$. Ponad wnęką wytworzono hybrydowe zwierciadło z pięciu par warstw $\text{Al}_{0,25}\text{Ga}_{0,75}\text{As}/\text{AlAs}$ oraz dziesięciu par warstw dielektrycznych $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. Zastosowanie warstw $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, charakteryzujących się dużą różnicą wartości współczynnika załamania, pozwoliło na ograniczenie ilości warstw w górnym zwierciadle, zachowując jednocześnie duży współczynnik odbicia. Tak wytworzona struktura była pompowana optycznie promieniowaniem o długości fali około 750 nm. Długość emitowanej przez strukturę lasera fali wyniosła 1,22 μm (rys. 64.) a moc optyczną źródła pompującego potrzebną do uzyskania akcji laserowej oszacowano na $3 \div 5,5 \text{ kW/cm}^2$, co powinno odpowiadać gęstościom prądu progowego równym odpowiednio $1,8 \div 3,3 \text{ kA/cm}^2$.



Rys. 63. Struktura pompujonego optycznie lasera typu VCSEL ze studniami kwantowymi wykonanymi z (In,Ga)(As,N) [4].

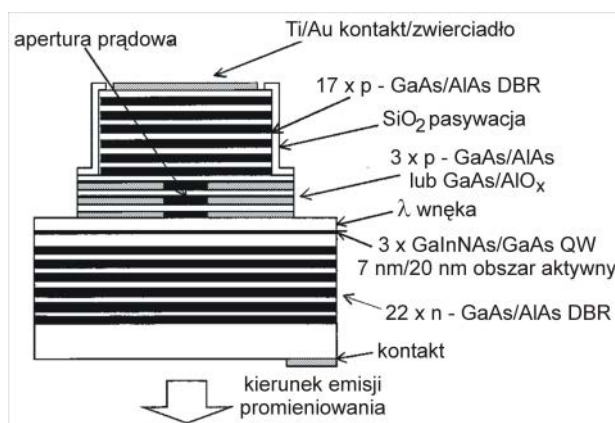


Rys. 64. Charakterystyka widmowa pompujonego optycznie lasera typu VCSEL ze studniami kwantowymi wykonanymi z (In,Ga)(As,N) [4].

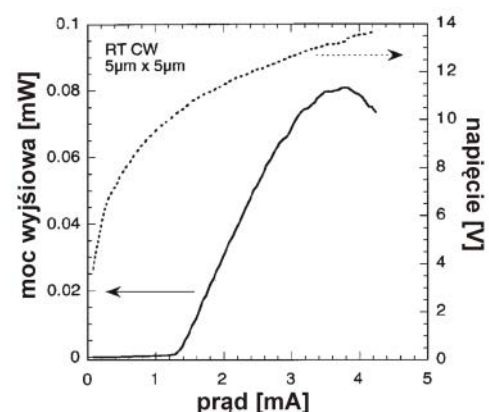
Podobnie jak w przypadku emiterów krawędziowych rozwój laserów VCSEL wymagał optymalizacji budowy struktur przyrządowych jak i technik ich wytwarzania. Półprzewodnikowe lasery z obszarem aktywnym (In,Ga)(As,N)/Ga(As,N) prezentowane w literaturze wytwarzano technikami MOVPE, MBE, CBE oraz kilkietapowo łącząc wymienione techniki [100, 101]. W celu zwiększenia gęstości prądu i obniżenia napięcia

zasilania zaczęto stosować warstwy utleniane tworzące apertury prądowe. Emisję promieniowania dłuższych fal otrzymywano dzięki większym zawartościom indu i azotu w warstwach aktywnych oraz przez stosowanie odpowiednich układów materiałowych tworzących bariery. Największym ograniczeniem przy produkcji laserów VCSEL było jednak wytworzenie zwierciadeł braggowskich o pożądanych właściwościach nie tylko optycznych, ale także elektrycznych.

Podstawowym rozwiązaniem struktury lasera o emisji powierzchniowej, pompowanej elektrycznie, jest struktura domieszkowana w całej objętości ze złączem $p-i-n$ w obrębie obszaru aktywnego [102-103]. Przedstawiona na rys. 65. struktura lasera VCSEL zawiera dwa domieszkowane zwierciadła Bragga. Dolne, domieszkowane na typ n , składa się z 22,5 par warstw AlAs/GaAs zaprojektowanych dla fali o długości 1200 nm. Górne zwierciadło to 20 par warstw AlAs/GaAs domieszkowanych na typ p . Wewnątrz wnęki o długości λ , gdzie utworzone zostało złącze $p-i-n$, umieszczono trzy warstwy $\text{Ga}_{0,7}\text{In}_{0,3}\text{N}_{0,02}\text{As}_{0,98}$ tworzące studnie kwantowe oddzielone warstwami GaAs. Całość wykonano na podłożu GaAs. Trzy utlenione pary warstw zwierciadła górnego tworzą aperturę prądową. Charakterystyki, spektralną oraz prądowe, pokazano na rys. 66. Otrzymany laser o średnicy struktury mesa $5\ \mu\text{m}$, w pracy ciągłej CW w temperaturze pokojowej RT, emitował promieniowanie o długości fali 1202 i 1205 nm, dla prądów zasilania równych odpowiednio prądowi progowemu I_{th} i 2,6 razy większego od I_{th} . Prąd progowy wynosił 1,3 mA a wydajność 0,045 W/A.



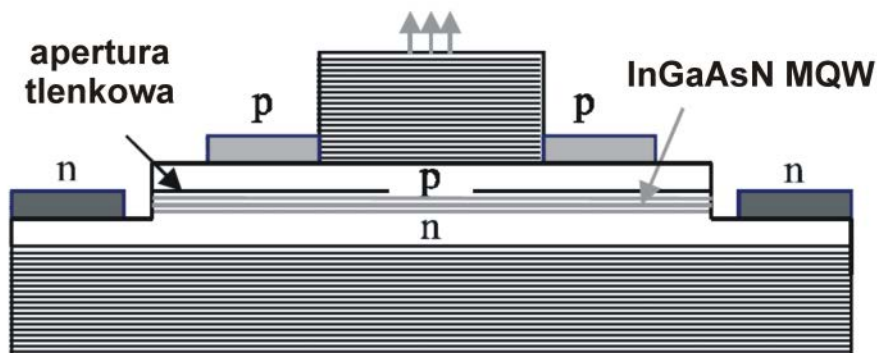
Rys. 65. Struktura lasera typu VCSEL ze studniami kwantowymi wykonanymi z $(\text{In,Ga})(\text{As,N})$ [102].



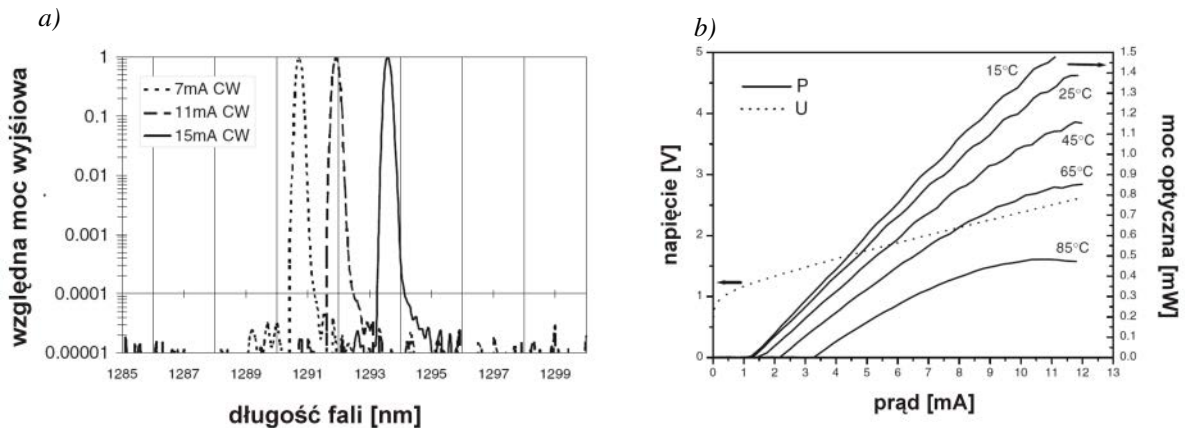
Rys. 66. Charakterystyki $V = f(I)$ oraz $P_{opt} = f(I)$ lasera typu VCSEL ze studniami kwantowymi wykonanymi z $(\text{In,Ga})(\text{As,N})$ [102].

Wadą takiej struktury było jednak stosunkowo wysokie napięcie zasilania, wynikające z wysokiej rezystancji zwierciadeł braggowskich, przez które przepuszczano prąd zasilający. Dodatkowo w domieszkowanych zwierciadłach zachodziła reabsorpcja emitowanego promieniowania [102].

Wytworzenie laserów VCSEL z dołączonymi bezpośrednio do wnęki kontaktami, typu „intra-cavity contact”, pozwoliło wyeliminować wysoką rezystancję struktury. Prezentowane w pracach [104, 105] struktury laserów osadzone na niedomieszkowanym podłożu techniką MOVPE składają się kolejno z: 32, 34 par ćwierćfalowych, niedomieszkowanych warstw AlAs/GaAs tworzących dolne zwierciadło, rezonatora z trzema sześcianometrowymi studniami kwantowymi ze stopu (In,Ga)(As,N) oraz górnego niedomieszkowanego zwierciadła utworzonego z 26, 28 par warstw (Al,Ga)As (rys. 67.). Zawartość In i N w studniach kwantowych wynosi odpowiednio 35 % i 1,8 ÷ 2 %. W strukturze selektywnie utleniono warstwę AlAs tworzącą aperturę prądową. Taka konstrukcja lasera, ze względu na niedomieszkowane zwierciadła, cechuje się małymi stratami w obszarach zwierciadeł. Dotyczy to przede wszystkim zwierciadeł domieszkowanych na typ *p*, w których zachodzi wewnątrzprasmowa absorpcja propagującego się promieniowania. Zaznaczyć należy, iż prawdopodobieństwo takich przejść rośnie wraz ze zwiększeniem długości emitowanego przez strukturę promieniowania.

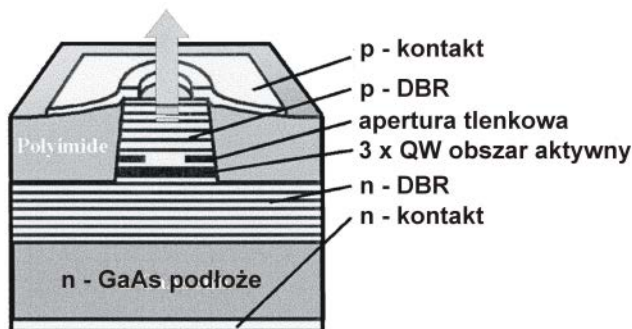


Rys. 67. Struktura lasera o emisji powierzchniowej z kontaktami typu „intra-cavity” [104].

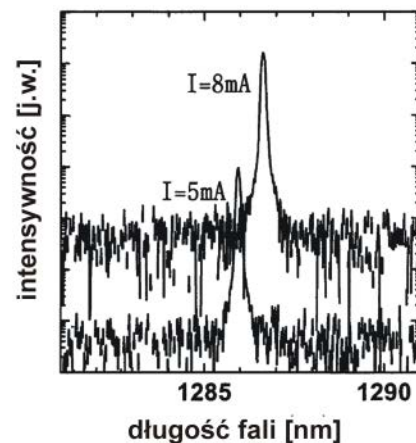


Rys. 68. Charakterystyki lasera o emisji powierzchniowej z kontaktami typu intra-cavity a) widmowa, b) mocy optycznej w funkcji prądu oraz $U = f(I)$ [104].

Ze względu na niejednorodne wstrzykiwanie nośników w obszar czynny, pracę na pojedynczym modzie w trybie pracy ciągłej uzyskano w przyrządzie o wymiarach mesy $4\ \mu\text{m} \times 6\ \mu\text{m}$. Długość emitowanego promieniowania zmieniała się od 1292,3 do 1293,6 nm wraz ze zmianą prądu zasilania odpowiednio od 7 do 11 mA (rys. 68.a.). Maksymalna moc optyczna sięgała 1,4 mW przy pracy w temperaturze 25 °C oraz 0,5 mW w 85 °C, a wartość prądu progowego wyniosła 1,25 mA (rys. 68.b.) [104].



Rys. 69. Schemat struktury lasera typu VCSEL zawierającego trzy studnie kwantowe $(\text{In,Ga})(\text{As,N,Sb})$ [100].



Rys. 70. Charakterystyki widmowe lasera typu VCSEL z trzema QW $(\text{In,Ga})(\text{As,N,Sb})$ dla dwóch prądów zasilania [100].

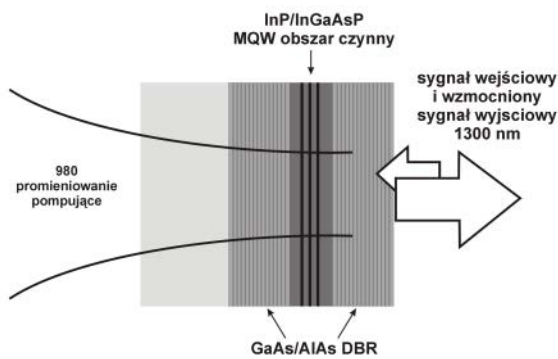
Do wytworzenia warstw aktywnych laserów emitujących powierzchniowo, podobnie jak w przypadku laserów krawędziowych, stosowano również pięciokładnikowe stopy $(\text{In,Ga})(\text{As,N,Sb})$ [100]. Struktura lasera przedstawionego na rys. 69. wykonana została w trzech etapach. Zwierciadła osadzono techniką MOVPE, zaś wnękę w procesie epitaksji z wiązek molekularnych. Dolne zwierciadło rezonatora domieszkowane na typ n składało się

z 30,5 par warstw $\text{Al}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{As}/\text{GaAs}$, natomiast górne, typu p , wykonane z tych samych materiałów zawierało 28 par warstw ćwierćfalowych. Część górnego zwierciadła utleniono w celu uformowania apertury tlenkowej. Obszar aktywny zawierał trzy studnie kwantowe $\text{Ga}_{0,63}\text{In}_{0,37}\text{N}_{0,012}\text{As}_{0,972}\text{Sb}_{0,016}$ oddzielone barierami $\text{GaN}_{0,019}\text{As}_{0,981}$. Strukturę mesa uformowano w procesie suchego trawienia.

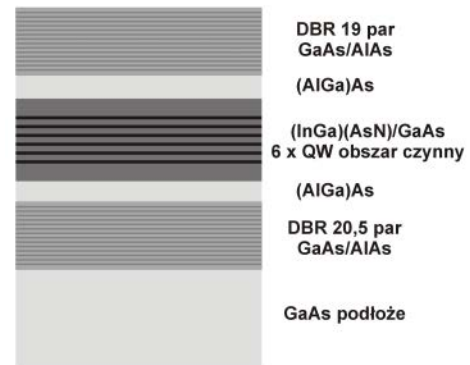
Niewielka zawartość antymonu w stopie w zdecydowany sposób wpływa na poprawę jakości krystalograficznej warstw $(\text{In,Ga})(\text{As,N})$ i prowadzi do wzrostu długości emitowanej fali, jednocześnie nie powodując wzrostu wartości prądu progowego lasera. W omawianym przypadku gęstość prądu progowego, dla lasera o średnicy $9,4 \mu\text{m}$, wynosiła $3,6 \text{ kA/cm}^2$, co odpowiadało wartości prądu progowego równej $2,5 \text{ mA}$. Laser emitował w sposób ciągły promieniowanie o długości ponad 1285 nm (rys. 70.).

4.3. Wzmacniacze optyczne

Półprzewodnikowe wzmacniacze optyczne, zapewniające wzmocnienie sygnału świetlnego bez zamiany go na sygnał elektryczny, mają konstrukcje analogiczne do omawianych wyżej emiterów promieniowania. Wyróżnić można cztery podstawowe rodzaje wzmacniaczy: FPA – z rezonatorem Fabry’ego-Perota (ang. FPAmplifier), TWA – z falą bieżącą (ang. Traveling Wave Amplifier), DBR – z rozłożonym zwierciadłem Bragga, VCSEA – z pionową wnęką rezonansową (ang. Vertical Cavity Semiconductor Optical Amplifier). Wzmacniacze optyczne typu VCSEA znalazły wiele zastosowań w światłowodowych systemach komunikacyjnych począwszy od selektywnych przedwzmacniaczy, modulatorów, przełączników czy optycznych miedzypojłączeń. Ich konstrukcja dostarcza między innymi takich korzyści jak łatwe sprzężenie z jednomodowymi światłowodami, niskie koszty wytwarzania, niski poziom szumów oraz możliwość wykonania dwuwymiarowych matryc wzmacniaczy. Półprzewodnikowe wzmacniacze optyczne SOA, wzmacniające sygnał w zakresie drugiego okna telekomunikacyjnego były najczęściej wytwarzane z materiałów dopasowanych i osadzanych na InP. Struktury wzmacniaczy z pionową mikrownęką rezonansową VCSEA, ze względu na trudności związane z wykonaniem zwierciadeł braggowskich z materiałów dopasowanych strukturalnie do InP, wytwarzane były jako struktury hybrydowe. Zwierciadła Bragga AlAs/GaAs, osadzone na podłożu GaAs, były łączone ze strukturą wnęki wykonaną na podłożu InP (rys. 71.) [106, 107].

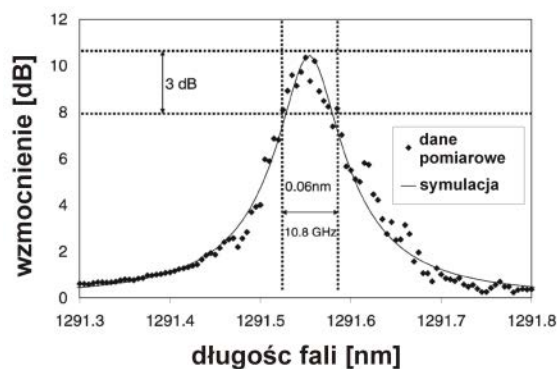


Rys. 71. Hybrydowa struktura wzmacniacza typu VCSEA [106].

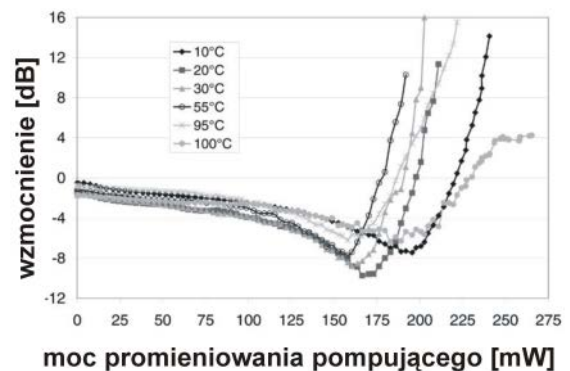


Rys. 72. Struktura wzmacniacza typu VCSEA ze studniami kwantowymi wykonanymi z $(In,Ga)(As,N)$ [108].

Możliwość wytwarzania półprzewodnikowych źródeł promieniowania z warstwami aktywnymi ze stopów z niewielką zawartością azotu spowodowała również szybki rozwój konstrukcji i technologii wzmacniaczy optycznych, do budowy których wykorzystano takie same materiały jak w przypadku laserów VCSEL. Na rys 72. pokazano przekrój wzmacniacza typu VCSEA ze studniami kwantowymi wykonanymi z $(In,Ga)(As,N)$. Strukturę przyrządu osadzono techniką MBE. Obszar aktywny zawiera sześć studni kwantowych, o grubości 6,7 nm, z materiału $Ga_{0,64}In_{0,36}N_{0,014}As_{0,986}$, oddzielonych 13 nm barierami z GaAs. Na łączną długość wnęki równą 5λ składają się dodatkowo dwie warstwy $Al_{0,3}Ga_{0,7}As$ o grubości 520 nm. Oba zwierciadła Bragga wykonano z warstw GaAs/AlAs. Dolne zwierciadło składa się z 20,5 par warstw ćwierćfalowych, górne zaś z 19. Inwersję obsadzeń otrzymano przez pompowanie optyczne promieniowaniem o długości 980 nm.



Rys. 73. Wzmocnienie sygnału wzmacniacza $(In,Ga)(As,N)/GaAs$ VCSEA w funkcji długości fali [108].



Rys. 74. Zależność wzmocnienia VCSEA od mocy sygnału pompującego [108].

Dla mocy sygnału pompującego równej 196 mW, uzyskano wzmocnienie rzędu 15,6 dB. Jest to wynik porównywalny z tym, jaki uzyskano w strukturach (In,Ga)(As,P)/InP. Charakterystykę widmową wzmocnienia, otrzymanej struktury pokazano na rys. 73. Przedstawiono również charakterystykę wzmocnienia w funkcji mocy sygnału pompującego (rys. 74.) [108].

4.4. Fotodetektory

Półprzewodnikowe stopy GaAs z niewielką zawartością azotu mogą także zostać wykorzystane jako materiały absorpcyjne w detektorach promieniowania z zakresu bliskiej podczerwieni. Zastosować je można w różnych konstrukcjach przyrządowych takich jak: fotodiody $p-n$, lawinowe fotodiody $p-i-n$, ale przede wszystkim w detektorach wykorzystujących zjawisko RCE z pionową mikrowną rezonansową. W wyniku zastosowania w konstrukcjach fotodetektorów warstw absorbujących wykonanych z materiałów o mniejszej przerwie zabronionej uzyskano absorpcję dłuższych fal. Fotodetektory, których warstwy absorpcyjne wykonano z warstw Ga(As,N) lub (In,Ga)(As,N) charakteryzują się stosunkowo niższą sprawnością w porównaniu do przyrządów nie zawierających warstw rozcieńczonych azotków. Nie bez znaczenia jest także ograniczenie grubości osadzanych warstw Ga(As,N), będące wynikiem niedopasowania sieciowego do GaAs. Sprawność detektorów w głównej mierze zależy od grubości warstwy absorbującej a także jej właściwości optycznych i elektrycznych. Dla odpowiednich składów półprzewodnikowych stopów (In,Ga)(As,N) uzyskać można lepsze dopasowanie sieciowe do GaAs, co zwiększa ich grubość krytyczną. Jednak warstwy te, podobnie jak Ga(As,N), wykazują znaczne pogorszenie parametrów optycznych i elektrycznych w porównaniu do warstw nie zawierających azotu. Pogorszenie jakości krystalograficznej warstw z azotem jest przyczyną wysokich prądów ciemnych fotodetektorów oraz małych szybkości działania.

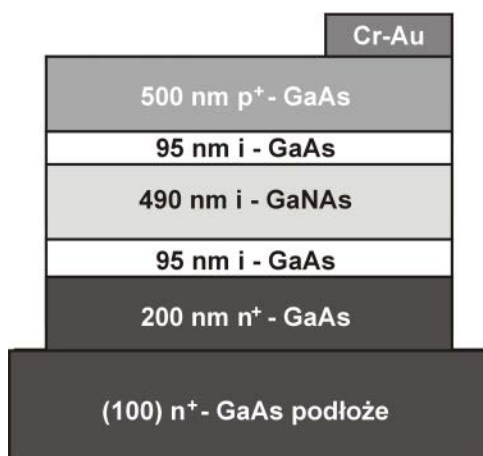
4.4.1. Fotodetektory $p-i-n$

Prezentowane przez autorów prac [109, 110] detektory lawinowe $p-i-n$ wykonane zostały techniką MBE na domieszkowanych podłożach GaAs. Schemat struktury przyrządu pokazano na rys. 75. Pomiędzy warstwą buforową domieszkowaną na typ n i warstwą podkontaktową p^+ znajdują się trzy warstwy półprzewodników samoistnych. Pierwsza

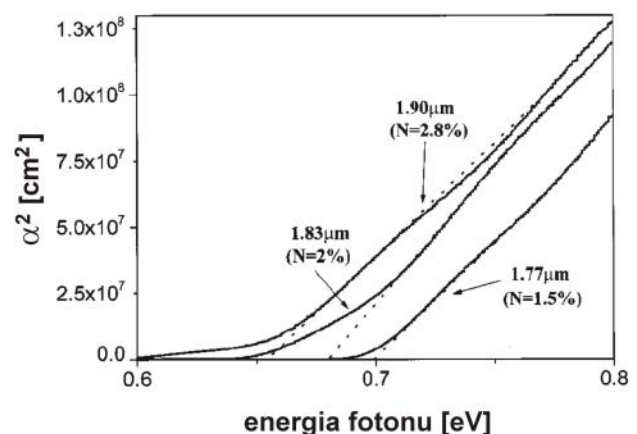
i trzecia warstwa, o grubości 95 nm wykonana jest z GaAs. Między nimi znajduje się warstwa Ga(As,N) o grubości 490 nm. W celu zbadania wpływu zawartości azotu na parametry fotodetektorów, autorzy wykonali trzy struktury różniące się zawartością azotu w warstwach absorpcyjnych, które wynoszą 0,75 %, 1,3 % i 1,75 % dla struktur A, B i C odpowiednio. W tabeli 4. zebrano i porównano wybrane parametry otrzymanych struktur.

Tabela 4. Parametry lawinowych fotodetektorów z warstwą absorpcyjną Ga(As,N) o zawartości azotu 0,75 %, 1,3 % oraz 1,75 % [71].

Struktura:	A	B	C
Zawartość azotu [%]	0,75	1,3	1,75
Przerwa energetyczna [μm]	0,95 μm	1,06 μm	1,09 μm
Prąd ciemny dla napięcia 5 V	1 pA	~ 10pA	1 nA
Prąd ciemny dla napięcia przebicia	1 nA	~ 0,05 μA	~ 0,5 μA
Sprawność kwantowa dla promieniowania 0,94 μm	25 %	—	—
Sprawność kwantowa dla promieniowania 1,064 μm	—	19 %	27 %



Rys. 75. Struktura lawinowego detektora typu p-i-n z warstwą absorpcyjną Ga(As,N) [109].



Rys. 76. Zależność kwadratu współczynnika absorpcji warstw (In,Ga)(As,N,P) w funkcji energii padającego promieniowania [71].

Na uwagę zasługuje możliwość wykonania, z materiałów rozcieńczanych azotem, detektorów promieniowania fal o długościach powyżej 1,6 μm . Przesunięcie progu absorpcji uzyskano stosując na materiał warstwy aktywnej półprzewodnikowy stop (In,Ga)(As,N,P). Detektory, których struktury osadzone zostały na podłożach InP zostały omówione w pracy [71]. Struktury z warstwami absorpcyjnymi wykonanymi z (In,Ga)(As,N,P) o zawartościach azotu równych 1,5 %, 2 % oraz 2,8 % detekowały promieniowanie o długościach fal 1,77 μm , 1,83 μm oraz 1,9 μm odpowiednio. Na rys. 76. pokazano zależność kwadratu współczynnika absorpcji otrzymanych warstw absorpcyjnych w funkcji energii padającego promieniowania. Zewnętrzna sprawność kwantowa omawianych fotodetektorów wynosi 28 % przy 1,5 % zawartości azotu w warstwie (In,Ga)(As,N,P) i spada do 16 % przy wzroście zawartości azotu o 0,5 %. [71]. Istnieje również możliwość wykonania, na podłożu InP, detektora z warstwą absorpcyjną wykonaną z (In,Ga)(As,N) którego długość fali odcięcia λ_{co} wynosi powyżej 2 μm [111].

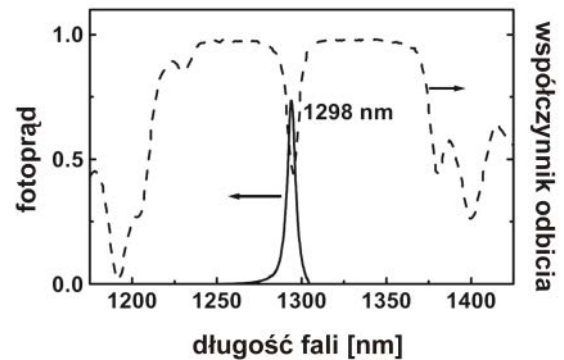
4.4.2. Fotodetektory z rezonansowym wzmocnieniem optycznym

Częściowe rozwiązanie problemów dotyczących osadzania grubych warstw rozcieńczonych azotków, spełniających wymagania konstrukcji fotodetektorów, uzyskać można stosując konstrukcje fotodetektorów z mikrownęką rezonansową. W tego rodzaju detektorach warstwy mogą być znacznie cieńsze w porównaniu do klasycznych detektorów promieniowania. Wykorzystanie zjawiska rezonansowego wzmocnienia optycznego RCE, w ograniczonym zwierciadłami Bragga rezonatorze Fabry'ego-Perota, zwiększa selektywność detekowanego promieniowania oraz szybkość działania przyrządu [112]. W literaturze prezentowanych jest wiele rozwiązań fotodetektorów wykorzystujących wewnętrzne rezonansowe wzmocnienie optyczne RCE-PD (ang. Resonant Cavity Enhanced – PhotoDetector). Różnice w budowie struktur dotyczą zarówno stosowanych materiałów jak i sposobu wykonania oraz ilości warstw tworzących zwierciadła. Podstawową strukturą RCE-PD jest struktura z dwoma zwierciadłami braggowskimi. Na rys. 77. pokazano schemat przyrządu z trzema 7 nm studniami kwantowymi (In,Ga)(As,N). Materiałem barier oddzielających studnie oraz wnęki rezonansowej jest GaAs. Dolne zwierciadło wykonano z domieszkowanych na typ n 22 par warstw AlAs/GaAs. Górne, domieszkowane na typ p zawiera 8 par warstw ćwierćfalowych. Skład materiału studni kwantowych jak i wymiary poszczególnych warstw przyrządu zostały dobrane tak, aby uzyskać detekcję promieniowania

o długości 1,3 μm . Wykonany z omówionej struktury detektor o średnicy 100 μm charakteryzował się największym fotoprądem dla fali o długości 1298 nm i szerokością połówkową charakterystyki spektralnej równą 4 nm (rys. 78.) [113].

8 x	GaAs	p	95,3 nm
	AlAs	p	111,5 nm
	GaAs	i	139,8 nm
3 x	GaAs	i	20 nm
	GaInNAs	i	7,0 nm
	GaAs	i	159,8 nm
22 x	AlAs	n	111,5 nm
	GaAs	n	95,3 nm
	AlAs	n	111,5 nm
	GaAs bufor	n	500 nm
	GaAs podłoże	n ⁺	

Rys. 77. Schemat struktury fotodetektora RCE z trzema studniami kwantowymi (In,Ga)(As,N) [113].



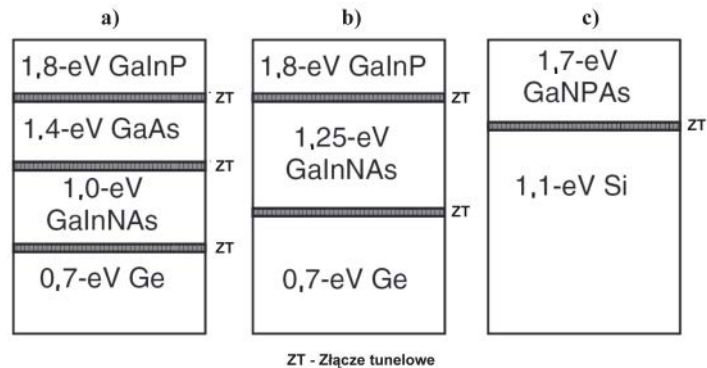
Rys. 78. Charakterystyka spektralna fotodetektora RCE z trzema studniami kwantowymi (In,Ga)(As,N) [113].

Inne rozwiązanie struktury RCE-PD, w której górne zwierciadło Bragga wykonane zostało z jednej pary warstw ZnSe/MgF₂, przedstawiono w pracy [114]. Analogicznie do emiterów promieniowania, w celu poprawienia parametrów fotodetektorów, zawierających warstwy rozcieńczonych azotków, warstwy absorpcyjne wykonuje się z półprzewodnikowych stopów z niewielką zawartością antymonu [115].

4.5. Ogniwa słoneczne

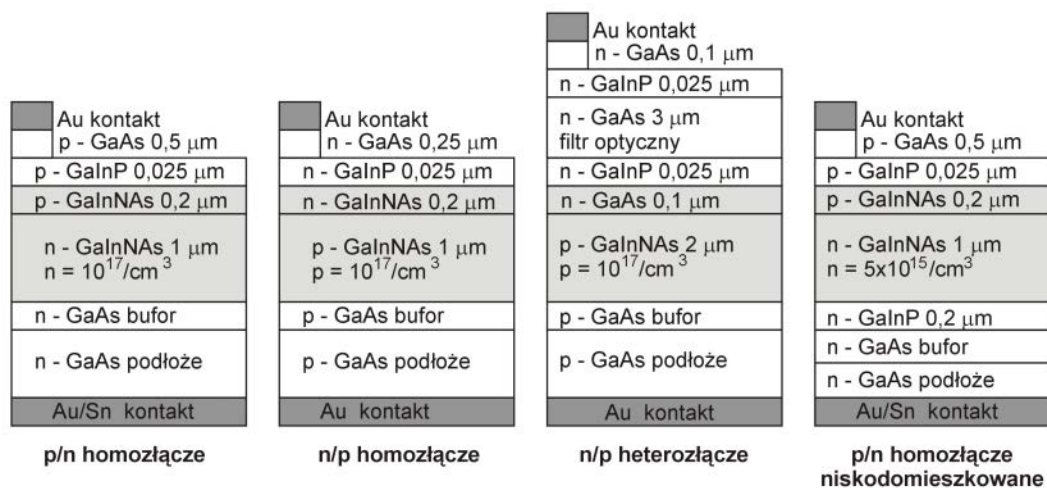
Półprzewodnikowe stopy III-V-N wykorzystywane są również jako warstwy absorpcyjne w wielozłączowych ogniwach fotowoltaicznych. Podstawą wielozłączowych ogniw tandemowych jest połączenie warstw absorpcyjnych, wytworzonych z różnych materiałów, w określonej kolejności. Szerokości przerwy energetycznych użytych materiałów powinny maleć wraz z głębokością wnikania promieniowania do ogniwa (rys. 79.). Umieszczenie w strukturze przyrządu kolejnego złącza, wykonanego z materiału o innej szerokości przerwy wzbronionej, pozwala wykorzystać szersze spektrum padającego promieniowania. Dzięki strukturalnemu dopasowaniu stopów (In,Ga)(As,N) do podłoża GaAs oraz Ge możliwym było zwiększenie sprawności wielozłączowych ogniw słonecznych

wytwarzanych na wymienionych podłożach w wyniku umieszczenia w strukturze przyrządu kolejnej warstwy absorbującej [116, 9, 117, 118].



Rys. 79. Schematy struktur ogniw fotowoltaicznych ze złączami tunelowymi ZT
a) czterozłączowego, b) trójzłączowego, c) dwuzłączowego [9].

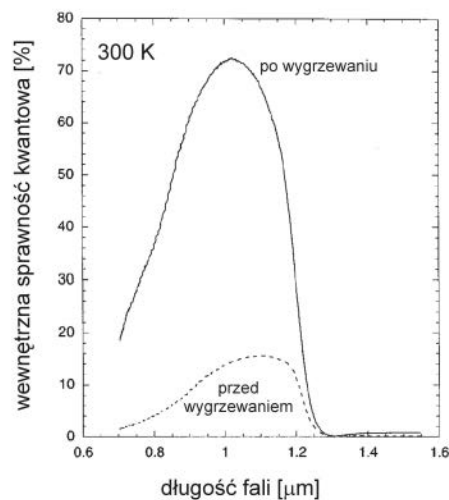
W 1998 roku zaprezentowano jedne z pierwszych ogniw słonecznych zawierających warstwy epitaksjalne rozcieńczonych azotków. Ogniwa z pojedynczymi złączami zostały wykonane w czterech konfiguracjach: ogniwo homozłączowe $p-n$, homozłączowe $n-p$, heterozłączowe $n-p$ oraz homozłączowe słabo domieszkowane (rys. 80.).



Rys. 80. Schematy struktur ogniw fotowoltaicznych z obszarem absorpcyjnym wykonanym z $(In,Ga)(As,N)$ [116].

Podstawowe parametry wykonanych ogniw podano w tabeli 5. Wartości współczynników wypełnienia FF omawianych struktur nie przekroczyły 70 %, czego przyczyną są małe wartości prądów zwarcia ogniw I_{sc} . Mniejsze, w stosunku do idealnego fotoogniwa wykonanego z $(In,Ga)(As,N)$, okazały się również napięcia rozwarcia U_{oc} . Dla idealnego ogniwa wartość tą oszacowano na $0,6 \div 0,7$ V, zaś zmierzone wyniosły od 294 do 435 mV.

Przyczyną małej sprawności kwantowej, która dla omawianych struktur wyniosła około 0,2 oraz niewielkich wartości I_{oc} , jest przede wszystkim krótka droga swobodna nośników mniejszościowych. Wynika to z dużej koncentracji defektów punktowych w materiałach III-V-N i jest jednym z najpoważniejszych problemów występujących w tych materiałach. Wykazano, że niższa koncentracja domieszki w obszarze aktywnym ogniwa powoduje wzrost wartości prądu zwarcia. Poszerzenie obszaru zubożonego wewnątrz struktury prowadzi do wzrostu wartości wewnętrznej sprawności kwantowej ogniwa [116].

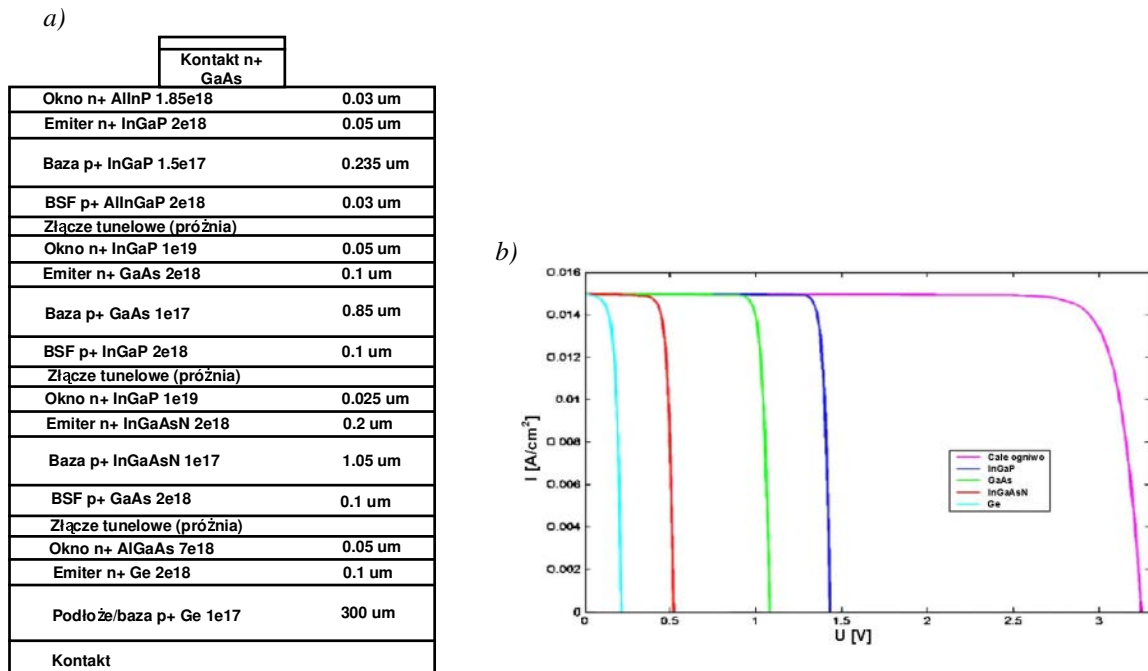


Rys. 81. Zależności wewnętrznej sprawności kwantowej od długości fali dla ogniwa fotowoltaicznego ze złączem wykonanym z $In_{0,07}Ga_{0,93}As_{0,98}N_{0,02}$ przed i po procesie wygrzewania [117].

Zwiększenie długości drogi dyfuzji dziur w warstwach $In_{0,07}Ga_{0,93}As_{0,98}N_{0,02}$ uzyskano przez wygrzanie struktury ogniwa. Średnia droga dyfuzji przed wygrzaniem wynosiła w tym materiale około 0,2 – 0,3 μm , natomiast po wygrzaniu 0,6 – 0,8 μm . W rezultacie otrzymano prawie pięciokrotny wzrost wewnętrznej sprawności fotoogniwa (rys. 81.), która przekroczyła wartość 70 %. [117].

Tabela 5. Podstawowe parametry ogniw słonecznych [116].

Typ ogniwa	U_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	E_g [eV]
homozłączowe $n - p$	353	1,8	61	1,052
heterozłączowe $n - p$	435	1,8	66	1,078
homozłączowe $n - p$	435	1,8	64	1,095
homozłączowe słabo domieszkowane	294	6,5	59	1,025



Rys. 82. Czterozłączowe ogniwo fotowoltaiczne: a) schemat struktury, b) charakterystyki prądowo-napięciowe poszczególnych złącz oraz całego ogniwa [118].

Jednymi z lepszych konstrukcji pod względem uzyskiwanych sprawności są ogniwa czterozłączowe, których warstwy absorpcyjne wykonane są z warstw (In,Ga)P, GaAs, (In,Ga)(As,N) oraz Ge (rys. 82.a.). Kolejno wykonane złącza mają na celu absorbować promieniowanie o energiach: większych od 1,85 eV (złącze $p - n_{(\text{In,Ga})\text{P}}$), od 1,4 do 1,85 eV (złącze $p - n_{\text{GaAs}}$), w zakresie 1 ÷ 1,4 eV (złącze $p - n_{(\text{In,Ga})(\text{As,N})}$) oraz poniżej 1 eV (złącze $p - n_{\text{Ge}}$) [118]. Dokładny schemat takiej struktury przedstawiono na rysunku 82.a. Zmierzone charakterystyki prądowo napięciowe omawianego czterozłączowego ogniwa fotowoltaicznego ilustruje rys. 82.b.

4.6. Heterozłączowe tranzystory bipolarne

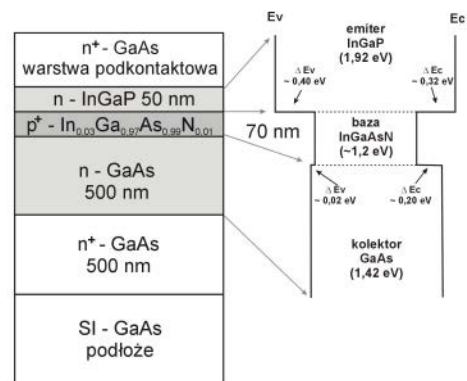
Bipolarne tranzystory heterozłączowe HBT są wykorzystywane w urządzeniach elektroniki cyfrowej i mikrofalowej. W porównaniu z klasycznymi tranzystorami bipolarnymi, które są wytwarzane z jednego rodzaju półprzewodnika, odznaczają się one znacznie lepszymi parametrami, a w szczególności większą szybkością działania. Wadą tranzystorów bipolarnych wykonywanych w całości z GaAs jest natomiast wysokie napięcie załączania U_{on} wynoszące około 1,4 V. W technologii bipolarnej poziom tego napięcia nie zależy jednak od parametrów procesów wytwarzania tranzystora, jak ma to miejsce

w przypadku tranzystorów MOSFET. Pierwszym czynnikiem wpływającym na napięcie załączania tranzystora bipolarnego jest szerokość przerwy energetycznej materiału, z którego wytworzono obszar bazy (użycie materiału o węższej przerwie zabronionej zmniejsza napięcie załączania), drugim zaś jest rodzaj złącza występującego pomiędzy bazą a emiterem (złącze o skokowej lub gradientowej zmianie typu przewodnictwa) [119]. Niższe wartości napięcia załączania uzyskano dla tranzystorów z heterozłączami (In,Ga)As/InP oraz Ga(AsSb)/InP, wytwarzanych na podłożach InP. Stosowanie na materiał bazy tranzystora GaAs HBT trójskładnikowego stopu (In,Ga)As, z uwagi na małe zawartości indu wynikające z ograniczenia grubości krytycznej, pozwoliło na obniżenie U_{on} jedynie o 0,1 V w stosunku do typowego tranzystora GaAs. Czteroskładnikowy stop półprzewodnikowy (In,Ga)(As,N), ze względu na wąską przerwę zabronioną oraz strukturalne dopasowanie do GaAs, stworzył zatem korzystne warunki do wytworzenia bipolarnego tranzystora heterozłączowego o niskim napięciu załączania [119, 120, 74].

Na rys. 83. i 84. pokazano przekroje przykładowych struktur tranzystorów bipolarnych z obszarem bazy wykonanym z (In,Ga)(As,N). Domieszkowanie planarne wykonane w pobliżu złącza baza-emiter oraz baza-kolektor dodatkowo zmniejsza wartość napięcia załączającego. Mniejsza ruchliwość nośników ładunku w warstwach z zawartością azotu ma jednak niekorzystny wpływ na częstotliwości graniczne otrzymywanych tranzystorów [120].

warstwa podkontaktowa	GaAs	200 nm	$n \times 10^{18}$
emiter	GaAs	200 nm	$n \times 10^{17}$
domieszka typu δ	GaAs	0,5 nm	$n \times 10^{19}$
supersieć	$\text{GaAs} \rightarrow \text{Ga}_{0,89}\text{In}_{0,11}\text{N}_{0,02}\text{As}_{0,98}$	30 nm	$n \times 10^{17}$
warstwa ograniczająca	$\text{Ga}_{0,89}\text{In}_{0,11}\text{N}_{0,02}\text{As}_{0,98}$	5 nm	niedomieszkowana
baza	$\text{Ga}_{0,89}\text{In}_{0,11}\text{N}_{0,02}\text{As}_{0,98}$	40 nm	$p \times 10^{18}$
warstwa ograniczająca	$\text{Ga}_{0,89}\text{In}_{0,11}\text{N}_{0,02}\text{As}_{0,98}$	5 nm	niedomieszkowana
supersieć	$\text{Ga}_{0,89}\text{In}_{0,11}\text{N}_{0,02}\text{As}_{0,98} \rightarrow \text{GaAs}$	30 nm	$n \times 10^{16}$
domieszka typu δ	GaAs	5 nm	$n \times 1,5 \times 10^{18}$
kolektor	GaAs	400 nm	$n \times 10^{16}$
warstwa podkontaktowa	GaAs	700 nm	$n \times 10^{18}$

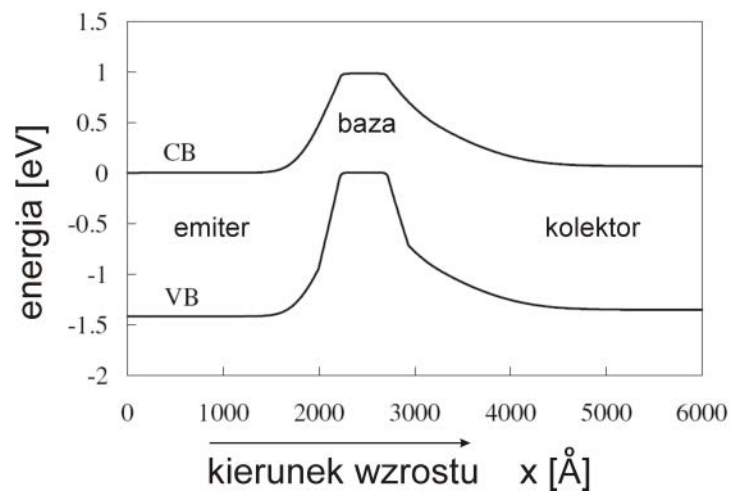
Rys. 83. Schemat struktury tranzystora bipolarnego z obszarem bazy wykonanym z (In,Ga)(As,N) [119, 74].



Rys. 84. Schemat struktury tranzystora bipolarnego z obszarem bazy wykonanym z (In,Ga)(As,N) wraz ze schematem pasm energetycznych [120].

W strukturze przedstawionej na rys. 83. wyróżnić można dwie niedomieszkowane warstwy $\text{In}_{0,11}\text{Ga}_{0,89}\text{As}_{0,98}\text{N}_{0,02}$ po obu stronach bazy. Ich zadaniem jest ograniczenie dyfuzji

atomów domieszki z obszaru bazy w trakcie trwania kolejnych procesów technologicznych prowadzonych w wysokich temperaturach. Stopniową zmianę przerwy energetycznej (rys. 85.), na złączach baza-emiter oraz baza-kolektor, uzyskano osadzając struktury supersieci. Takie rozwiązanie złącz korzystnie wpływa na zjawisko transportu elektronów przez złącze wywołując efekt tunelowy. Wartość wzmacnienia prądowego prezentowanego tranzystora wyniosła 8,5, co autorzy tłumaczą zjawiskiem rekombinacji zachodzącej w obszarze bazy oraz złącza baza-emiter. Uzyskane napięcie przełączające, rzędu 1 V, było aż o 0,4 V mniejsze, w porównaniu do tranzystorów HBT wykonanych z GaAs [119, 74].



Rys. 85. Model pasmowy struktury tranzystora z obszarem bazy wykonanym z $In_{0,11}Ga_{0,89}As_{0,98}N_{0,02}$ [74].

4.7. Podsumowanie

Znaczne modyfikacje pasm energetycznych półprzewodnikowych roztworów stałych Ga(As,N) i (In,Ga)(As,N), wywołane obecnością azotu, prowadzące do zmniejszenia szerokości przerwy energetycznej oraz sieciowe dopasowanie do GaAs to główne powody zastosowania tych materiałów w konstrukcjach wielu przyrządów opto- i mikroelektronicznych. W rozdziale przedstawiono budowę szeregu przyrządów półprzewodnikowych podając równocześnie ich podstawowe parametry i charakterystyki. Omówione zostały korzyści, jakie wynikają z zastosowania rozcieńczonych azotków w konstrukcjach przyrządowych.

Na obecnym etapie badań półprzewodnikowe stopy Ga(As,N) oraz (In,Ga)(As,N) są wykorzystywane przede wszystkim do produkcji laserów stosowanych na rynku komunikacji światłowodowej, pracujących w zakresie fal optycznych o długościach powyżej 1300 nm. Od momentu powstania pierwszego lasera ze studnią kwantową wykonaną z (In,Ga)(As,N) prowadzono badania dotyczące poprawienia jakości warstw rozcieńczonych azotków oraz konstrukcji laserów zawierających te warstwy. Zwiększenie zawartości azotu w osadzanych warstwach przyczyniło się do uzyskania emisji fal z zakresu drugiego i trzeciego okna telekomunikacyjnego. Zwiększenie zawartości azotu w warstwach aktywnych laserów prowadziło jednak do pogorszenia jakości strukturalnej tych warstw. W konsekwencji otrzymywano stosunkowo wysokie prądy progowe laserów ze studniami kwantowymi z Ga(As,N) i (In,Ga)(As,N). Poprawę parametrów laserów krawędziowych oraz laserów z emisją powierzchniową uzyskano nie tylko optymalizując proces wzrostu struktur przyrządowych, ale także dzięki:

- zastosowaniu w miejsce pojedynczej studni kwantowej SQW struktury MQW
- wykonaniu barier oddzielających studnie kwantowe (In,Ga)(As,N) z materiału trójskładnikowego Ga(As,N)
- redukcji wpływu naprężeń na granicy faz QW/bariera przez zastosowanie warstw kompensacyjnych SCL oraz warstw pośrednich SML
- dodaniu antymonu do warstw (In,Ga)(As,N)

oraz w przypadku laserów VCSEL przez:

- wytworzenie przyrządu typu intra-cavity VCSEL
- wykonanie tlenkowych apertur prądowych
- zastosowanie dielektrycznych zwierciadeł braggowskich.

W kolejnych podrozdziałach omówiono: analogiczne do laserów VCSEL wzmacniacze optyczne z pionową mikrowną rezonansową VCSEA, struktury ogniw słonecznych oraz heterozłączowych tranzystorów bipolarnych. W konstrukcjach tych przyrządów warstwy Ga(As,N) i (In,Ga)(As,N) również znalazły szerokie zastosowanie.

Ponadto zaprezentowane zostały również konstrukcje i parametry detektorów promieniowania z zakresu bliskiej podczerwieni, których warstwy absorbujące wykonane zostały ze stopów zawierających azot. Przedstawiono dwa rozwiązania detektorów: lawinowych *p-i-n* oraz z rezonansowym wzmocnieniem optycznym. W wyniku zastosowania w konstrukcjach detektorów warstw absorbujących wykonanych z materiałów o

mniejszej przerwie wzbronionej uzyskano absorpcję dłuższych fal. Wynika z tego, że fotodetektory z warstwami absorbującymi, wykonanymi z rozcieńczonych azotków mogłyby znaleźć zastosowanie w systemach komunikacji światłowodowej, wykorzystującej transmisję danych w drugim i trzecim oknie telekomunikacyjnym. W przypadku detektorów z warstwami pochłaniającymi promieniowanie wykonanymi z Ga(As,N) lub (In,Ga)(As,N) podstawowym ograniczeniem są jednak parametry elektryczne tych materiałów. Zwiększenie masy efektywnej elektronów wraz z rosnącą zawartością azotu w warstwach Ga(As,N) i (In,Ga)(As,N) oraz zwiększenie koncentracji defektów strukturalnych w tych materiałach znacznie ogranicza szybkość działania detektorów. Nie bez znaczenia jest także ograniczenie grubości osadzanych warstw, co niekorzystnie wpływa na sprawności wytwarzanych fotodetektorów.

Zwrócić należy uwagę, że w większości ośrodków naukowych lub komercyjno-naukowych (m.in. Infineon Technologies w Monachium, Solid State and Photonics Laboratory na Uniwersytecie w Stanford w Kaliforni, Sandia National Laboratories w Albuquerque w stanie Nowy Meksyk, Lawrence Berkeley National Laboratory na Uniwersytecie w Berkeley) prowadzone są prace nad poprawą jakości warstw rozcieńczonych azotków przeznaczonych przede wszystkim do konstrukcji emiterów promieniowania. Z powodu licznych ograniczeń technologicznych związanych z epitaxją stosunkowo grubych warstw Ga(As,N) oraz (In,Ga)(As,N), o parametrach (przede wszystkim elektrycznych) spełniających wymagania konstrukcji fotodetektorów, materiały te nie są powszechnie używane w konstrukcjach tego rodzaju przyrządów.

Autor rozprawy twierdzi, że w wyniku optymalizacji parametrów procesów osadzania uzyskać można poprawę parametrów zarówno optycznych jak i elektrycznych półprzewodnikowych roztworów Ga(As,N) oraz (In,Ga)(As,N), a warstwy wykonane z tych materiałów mogą spełniać założenia konstrukcji fotodetektorów.

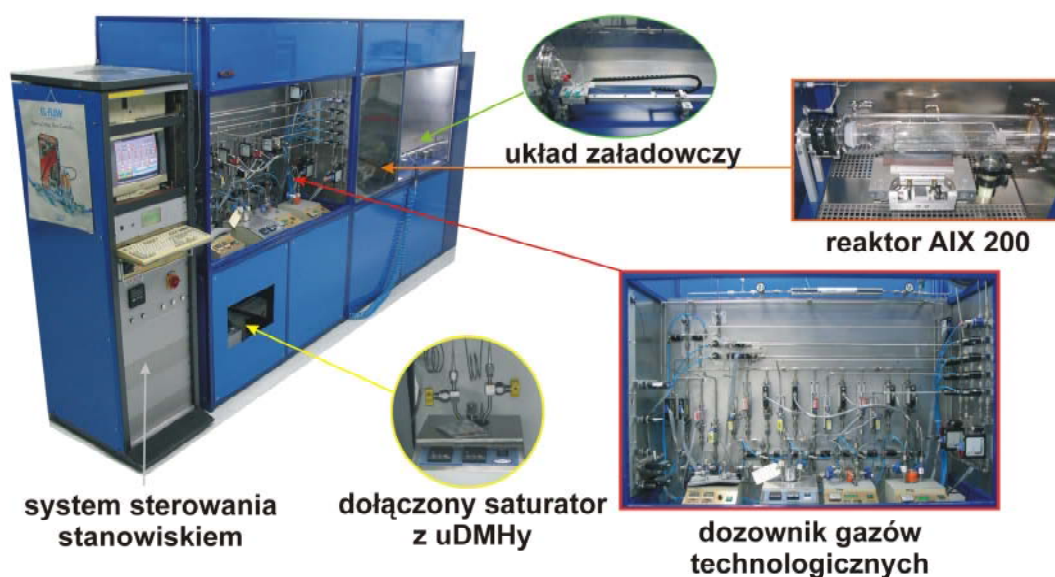
V. BADAWCZE STANOWISKA TECHNOLOGICZNE

Badania wzrostu epitaksjalnego heterostruktur (In,Ga)(As,N)/GaAs, wykonane podczas realizacji niniejszej rozprawy doktorskiej, zostały przeprowadzone na dwóch stanowiskach epitaksjalnych. Pierwszą, główną część badań autor zrealizował na stanowisku AP-MOVPE (ang. Atmospheric Pressure - MetalOrganic Vapour Phase Epitaxy) w Laboratorium Nanotechnologii i Struktur Półprzewodnikowych Katedry Mikroelektroniki i Mikrosystemów na Wydziale Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki Politechniki Wrocławskiej, drugą na stanowisku RF-MBE (ang. Radio Frequency – Molecular Beam Epitaxy) w Laboratorium Mikrostruktur na Technical Physics Julius-Maximilians-Universität w Würzburgu. Zarówno stanowisko do epitaksji ze związków metaloorganicznych jak i z wiązek molekularnych przeznaczone było do wzrostu heterostruktur (In,Ga,Al)(As,N)/GaAs.

5.1. Stanowisko MOVPE

Technologiczne stanowisko badawcze wykorzystywane do epitaksji ze związków metaloorganicznych, zostało zaprojektowane i wykonane w Zakładzie Przyrządów Półprzewodnikowych Politechniki Wrocławskiej w ramach Grantu PBZ 101-01-12.

Stanowisko epitaksjalne AP-MOVPE



Rys. 86. Stanowisko epitaksjalne MOVPE.

Do budowy stanowiska wykorzystano między innymi: reaktor poziomy AIX200 R&D firmy AIXTRON, regulatory przepływu masy gazów MFC (ang. Mass Flow Controllers) produkcji firmy MKS i BRONKHORST, sterowniki ciśnienia PC (ang. Pressure Controllers) firmy BRONKHORS oraz zawory firmy QUALIFLOW i FLOWLINK. Omawiane stanowisko zaprezentowano na rys. 86.

5.1.1. Reaktor epitaksjalny

Wykorzystywany na stanowisku epitaksjalnym reaktor AIX200 R&D firmy AIXTRON (rys. 87.) złożony jest z dwóch podstawowych elementów. Pierwszy z nich to zewnętrzna rura kwarcowa o przekroju kołowym. Drugi element, umieszczony wewnątrz, stanowi główna komora epitaksjalna.



Rys. 87. Reaktor epitaksjalny AIX200 R&D firmy AIXTRON z modulem grzewczym.

Zewnętrzna rura umożliwia nie tylko umocowanie reaktora na stanowisku, ale przede wszystkim szczelne połączenie reaktora z elementami układu dozownika, układu wyciągu gazów poreakcyjnych i elementami układu załadownego. Dodatkowo, podczas procesów epitaksjalnych, gaz przepływający tą częścią reaktora pełni funkcję płaszcza chłodzącego. W wewnętrznej części reaktora umieszczono wykonaną z grafitu podstawę z obrotowym dyskiem. Dysk wprowadzany jest w ruch dzięki przepływowi gazu doprowadzanego przez podstawę bezpośrednio pod dysk. Przepływ wodoru ok. 200ml/min zapewnia już ponad 60 obr./min. Wewnątrz podstawy grafitowej znajdują się dodatkowo dwie termopary sprzężone z układem grzewczym w celu dokładnej regulacji temperatury wzrostu. Wolna przestrzeń wewnątrz komory epitaksjalnej, bezpośrednio nad podstawą grafitową, ma

przekrój prostokątny. W tej części reaktora ustalany jest laminarny przepływ doprowadzanych gazów oraz dochodzi do termicznego rozkładu reagentów. Osadzanie materiału półprzewodnikowego zachodzi na podłożu umieszczonym na ogrzewanym radiacyjnie, obrotowym dysku grafitowym. Procesy epitaksjalne prowadzone są w atmosferze wodoru, przy ciśnieniu atmosferycznym.

5.1.2. Układ grzania i sterowania temperaturą wzrostu

W omawianym systemie AP-MOVPE zastosowano radiacyjne grzanie reaktora wraz z umieszczoną wewnątrz podstawą grafitową. Elementem grzejnym jest układ pięciu lamp halogenowych, każda o mocy 1,2 kW (rys. 87.). Dodatkowo każda lampa umieszczona jest w centralnej części aluminiowego parabolicznego zwierciadła, mającego na celu skupienie promieniowania na grafitowej podstawie. Zaabsorbowane przez zwierciadła ciepło jest odprowadzane przez przepływającą przez nie wodę. Umożliwia to specjalna konstrukcja zwierciadeł. Układ zasilacza wyposażony jest w elektroniczny system sterowania i regulacji mocą lamp halogenowych. Pomiaru temperatury podstawy grafitowej, a tym samym wzrostu kryształu dokonuje się za pomocą dwóch, sprzężonym z układem sterowania termopar umieszczonych w kwarcowych bagnetach wewnątrz podstawy grafitowej. System ten zapewnia uzyskanie stabilnej temperatury podłoża w zakresie od 30 do 840 °C z dokładnością $\pm 0,2$ °C.

5.1.3. System sterowania stanowiskiem epitaksjalnym

Na system sterowania stanowiskiem epitaksjalnym składają się trzy podstawowe elementy: komputer klasy PC, sterownik oraz zestaw elektromagnetycznych zaworów pneumatycznych (rys. 84). Komputer PC to interfejs, dzięki któremu użytkownik może zdefiniować w odpowiednim programie parametry całego procesu epitaksjalnego (skład atmosfery gazowej w reaktorze, czasy poszczególnych etapów, temperaturę), ingerować w przebieg procesu podczas jego trwania oraz zatrzymać proces epitaksjalny. Ponadto podczas procesu na monitorze wyświetlane są zarówno zadane przez użytkownika jak i bieżące, odczytywane przez sterownik, parametry procesu. Zaprojektowany program procesu zostaje wysłany do sterownika i zapamiętany w jego pamięci. Zadaniem sterownika jest ciągła kontrola, zmiana i stabilizacja parametrów podawanych na: regulatory przepływu

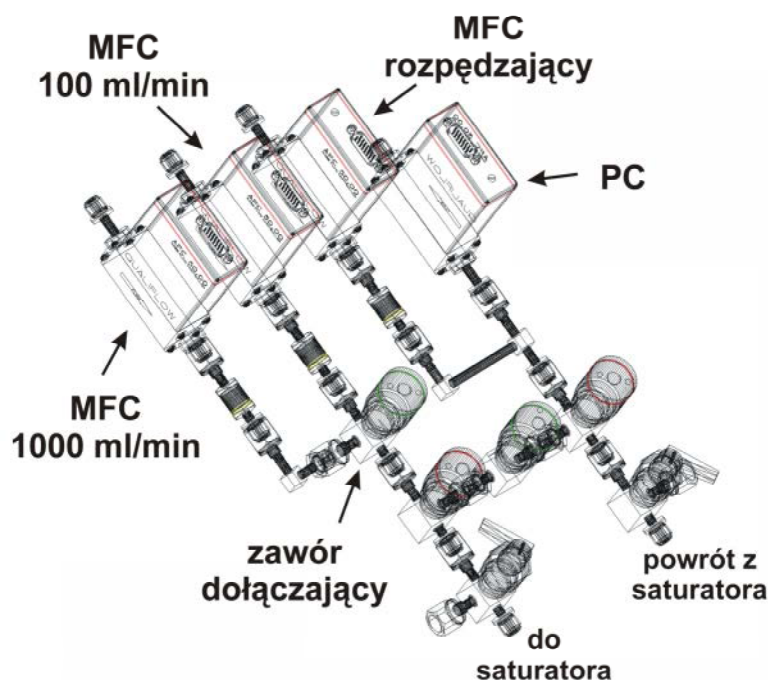
masy gazów, kontrolery ciśnienia, zestaw elektromagnetycznych zaworów pneumatycznych oraz układ starowania temperaturą. Użytkownik ma możliwość ingerencji w przebieg procesu również z poziomu sterownika. Układ elektromagnetycznych zaworów pneumatycznych pośrednio steruje ciśnieniem podawanym na pneumatyczne zawory układu dozownika. Dzięki elektrycznym sygnałom podawanym ze sterownika na elektromagnetyczne zawory pneumatyczne, wysokie ciśnienie (rzędu $8 \div 10$ Atm.) jest odłączane lub dołączane od pneumatycznych siłowników odpowiednich zaworów dozownika, w celu ich otwarcia lub zamknięcia.

5.1.4. Modernizacja stanowiska epitaksjalnego

Jednym z pierwszych zadań autora, w trakcie realizacji rozprawy doktorskiej, była modernizacja stanowiska epitaksjalnego. Na stanowisku AP-MOVPE w Laboratorium Nanotechnologii i Struktur Półprzewodnikowych, ze względu na wcześniej wykorzystywane źródła pierwiastków (Al, Ga, In, As, P), niemożliwym było osadzanie stopów półprzewodnikowych zawierających azot. Dodanie źródła kolejnego pierwiastka (N) wiązało się z koniecznością zaprojektowania i wykonania dodatkowej części dozownika gazów. Podstawowym założeniem konstrukcyjnym było wykonanie węzła dozującego materiał, będący źródłem azotu, regulującego przepływ gazu nośnego przez saturator w zakresie od 10 do 1000 sml/min z określoną dokładnością. Nie było to możliwe stosując jeden regulator przepływu masy gazów o maksymalnej przepustowości 1000 sml/min z powodu stosunkowo dużej niedokładności regulacji przepływu w dolnym zakresie regulacji (wynika to z konstrukcji MFC). Dlatego też w układzie węzła dozującego, jak zostało to przedstawione na rys. 88., na wejściu saturatora zamontowano dwa regulatory. Dokładną regulację przepływu masy gazu przez saturator w omawianym węźle, w dolnym zakresie od 10 do 100 sml/min, realizuje się dzięki MFC o maksymalnym przepływie 100 sml/min. Otrzymanie większego przepływu gazu nośnego przez saturator, w zakresie od 100 do 1100 sml/min, wymaga zsumowania przepływu dwóch regulatorów. Realizuje się to przez dołączenie MFC, o większym przepływie maksymalnym, otwierając zawór umieszczony bezpośrednio za jego wylotem. Równocześnie z dołączeniem nowego węzła dozującego rozbudowano manifold realizujący funkcję vent-run. Zamontowano zestaw zaworów, z siłownikami pneumatycznymi, dzięki którym do mieszaniny gazów kierowanych do reaktora lub na wyciąg można dołączyć gaz przepływający przez nowy węzeł dozownika gazów.

Kolejnym etapem modernizacji stanowiska MOVPE była rozbudowa układu sterownika. Składał się on z trzech jednokładowych mikrokomputerów, które umożliwiały sterowanie wszystkimi elementami układu dozownika. Podłączenie nowych elementów do systemu sterowania: trzech MFC, jednego PC oraz dwóch elektromagnetycznych zaworów pneumatycznych wymagało rozbudowania sterownika. Do sterownika dodano czwarty jednokładowy mikrokomputer, co umożliwiło jego komunikację z dołączonymi nowymi elementami układu dozownika.

Nieznacznej przebudowie uległa również konstrukcja stanowiska. Wykonana została nowa dodatkowa instalacja na kolejną chłodziarkę, w której umieszczono saturator z organicznym źródłem azotu.



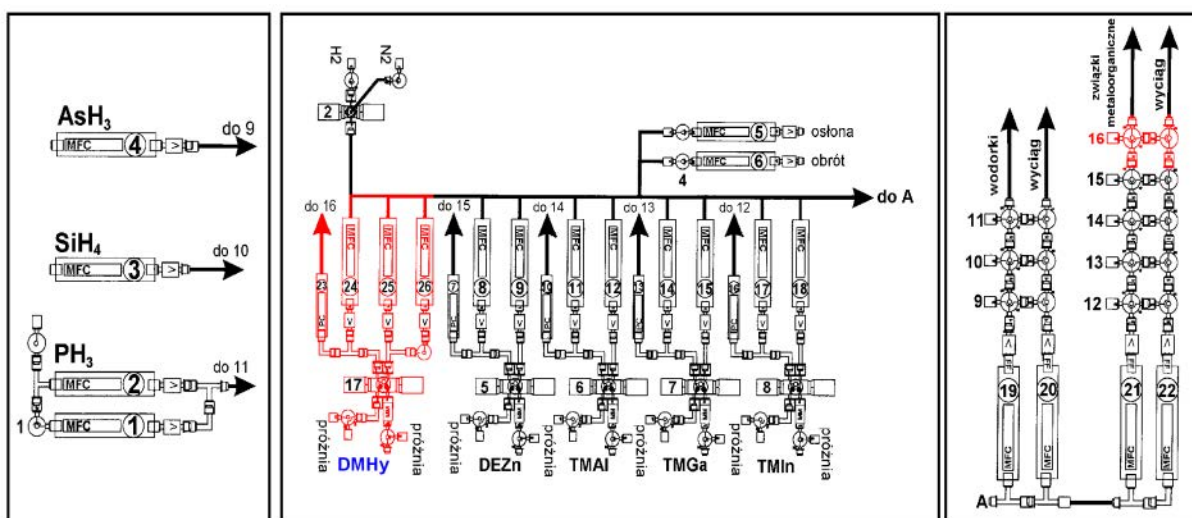
Rys. 88. Węzeł dozownika gazów. Część regulująca przepływ gazu nośnego przez saturator z uDMHy.

5.1.5. Dozownik gazów technologicznych

Ideowy schemat dozownika gazów technologicznych, zastosowany w wykorzystywanym stanowisku MOVPE, przedstawiono na rys. 89. Kolorem czerwonym zaznaczono nowe elementy dodane podczas modernizacji – „węzeł azotowy”.

Dozownik gazów wykonany został z elementów o szczelności helowej (10^{-9} cm³Pa/s), połączonych ze sobą za pomocą złącz VCR. Kontrolery ciśnienia, w węzłach dozownika ze

związkami metaloorganicznymi, zapewniają stabilizację ciśnienia w saturatorach. Zawory pneumatyczne, normalnie otwarte i normalnie zamknięte, odpowiadają za odcinanie, przełączanie i dołączanie linii gazowych dozownika. Zawory te opisano dokładnie w pracy [121]. Stanami zaworów pneumatycznych steruje zastaw elektromagnetycznych zaworów pneumatycznych. Ręczne zawory odcinające służą do szybkiego otwarcia lub zamknięcia gazowych linii: azotowej lub wodorowej, arsenowodorowej i fosforowodorowej oraz dołączania układu pomp do węzłów z saturatorami. Materiałem, z jakiego wykonane są elementy układu dozownika jest stal nierdzewna SS316L, wewnątrz polerowana elektrochemicznie. Saturatory dla związków metaloorganicznych wykonano ze stali nierdzewnej 1H18N9T.



Rys. 89. Schemat dozownika gazów systemu MOVPE.

5.1.6. Stosowane związki źródłowe i gazy

System dozowania gazów i związków metaloorganicznych umożliwia jednoczesne stosowanie ośmiu źródeł: trzech gazowych i pięciu organicznych. Do dozownika doprowadzone są również linie: azotowa i wodorowa. Wodór jest gazem nośnym wykorzystywanym do rozcieńczania mieszaniny gazów oraz do transportu par związków organicznych z saturatorów do reaktora. Wytwarzany jest przez generator wodoru G1 angielskiej firmy JOHNSON MATTHEY, który zapewnia czystość na poziomie $6^{1/2}$ N, przy poborze $1 \text{ m}^3/\text{h}$ [122]. Azot jest gazem płuczającym linie gazowe w stanie postojowym (stand-by). Sumaryczna zawartość tlenu i pary wodnej nie przekracza w nim 1ppm. Azot

pozyskiwany jest z powietrza za pomocą generatora azotu PSA-N₂ firmy CARBOTECH o wydajności 4,5 m³/h, z zawartością tlenu nieprzekraczającą 0,5 % [123]. Oczyszczany jest on następnie w dwóch szeregowo ze sobą połączonych oczyszczalnikach sorbcyjnych. Wykorzystany w obu oczyszczalnikach sorbent miedziowy (DEOXO) umożliwia uzyskanie azotu o czystości poniżej 1 ppm. Dodatkowo przed doprowadzeniem linii azotowej do stanowiska MOVPE zamontowano trzeci stopień oczyszczania, filtr typu SORBAL firmy ALPHAGAZ [124]

Źródła gazowe

Podczas prowadzenia badań w ramach rozprawy doktorskiej na stanowisku epitaksjalnym MOVPE stosowano następujące źródła gazowe w postaci wodorków:

- 10 % mieszaninę arsenowodoru w wodorze (10 % AsH₃ w H₂), o czystości Electronic Grade firmy MESSER, jako źródło arsenu
- mieszaninę gazową o zawartości 100 ppm silanu w wodorze (100 ppm SiH₄ w H₂), o czystości Electronic Grade firmy MESSER, jako źródło krzemu, który stanowi domieszkę typu n.

Związki organiczne

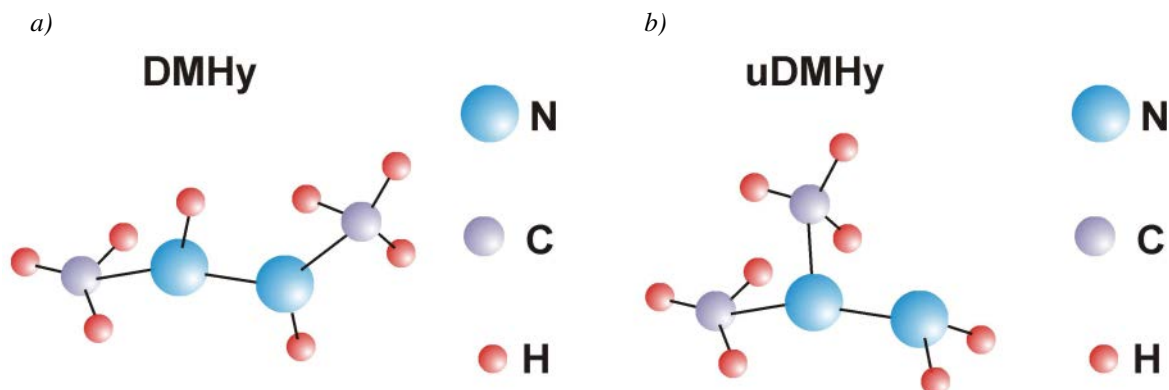
Do układu dozownika podłączone są saturatory ze związkami organicznymi. Stanowią one źródła pierwiastków grupy III oraz domieszki typu *p*. Wykonane ze stali nierdzewnej saturatory umieszczone są w urządzeniach chłodząco-grzewczych, z możliwością regulacji i stabilizacji temperatury z dokładnością $\pm 0,1$ K. Takie rozwiązanie umożliwia utrzymywanie saturatorów w stałych temperaturach, zależnych od stosowanego związku. Wykorzystywane na stanowisku związki metaloorganiczne to:

- trójmetylek galu (TMGa) jako źródło galu, o czystości nie gorszej niż 6N firmy EPICHEM
- trójmetylek glinu (TMAI) jako źródło glinu, o czystości nie gorszej niż 6N firmy MORTON INTERNATIONAL
- trójmetylek indu (TMIn) jako źródło indu, o czystości nie gorszej niż 6N firmy MORTON INTERNATIONAL
- dietylocynk (DEZn) jako źródło cynku, który stanowi domieszkę typu *p*, o czystości 6N firmy ALPHAGAZ

W ramach niniejszej pracy do układu dozownika dołączono piąty saturator ze związkami organicznymi, będącymi źródłami azotu. Spośród stosowanych w technologii półprzewodnikowej źródeł tego pierwiastka:

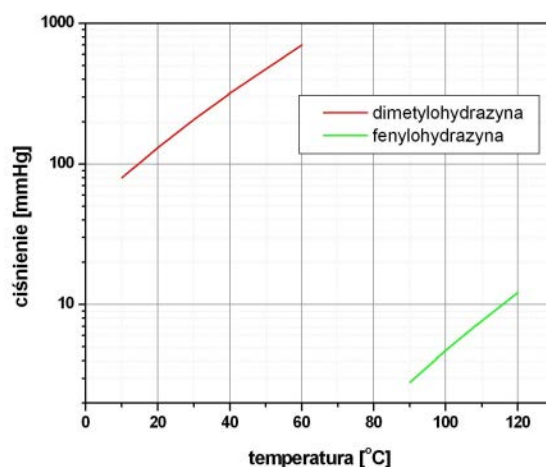
- hydrazyny *Hydrazine* (N_2H_4) – bardzo reaktywny związek, ciekły w temperaturze pokojowej, o temperaturze rozkładu około 400 °C
- trójfluorku azotu *Nitrogen trifluoride* (NF_3) – o temperaturze rozkładu około 300 °C wprowadzający w silnie redukcyjnej atmosferze wodoru przypadkowe spalanie wewnątrz systemu [12]
- dimetylohydrazyny *Di-methyl-hydrazine* (DMHy, $(CH_3)_2NNH_2$) – najczęściej używane źródło azotu w technologii rozcieńczonych azotków; korozyjny, toksyczny i łatwopalny, ulega całkowitemu rozkładowi w temperaturze 200 °C
- tetrabutylhydrazyny *Tertiary-butyl-hydrazine* (C_4H_9) HN_2H_2) – mniej reaktywny i toksyczny w porównaniu z hydrazyną, ale trudno dostępny na rynku
- amoniaku *Ammonia* (NH_3) – najczęściej używane źródło azotu w technologii (In, Al, Ga)N; bardzo korozyjny, reaktywny, o bardzo wysokiej temperaturze pyrolizy >1000 °C, co wyklucza jego zastosowanie w przypadku technologii GaAs
- fenylohydrazyny *Phenylhydrazine* ($C_6H_5NHNH_2$) – związek używany w stanowiskach MOVPE pracujących przy obniżonym ciśnieniu; mała prężność par przy stosunkowo wysokiej temperaturze (patrz rys. 91.), znacząca ilość wiązań N-H dodatkowo zmniejsza aktywną koncentrację azotu w strukturze [12]
- plazmy azotowej – źródło wykorzystywane na stanowiskach z obniżonym ciśnieniem wzrostu [MBE, LP-MOVPE]

wybrano **dimetylohydrazynę DMHy**, a dokładniej jej niesymetryczną odmianę **uDMHy** (ang. unsymmetric dimethylhydrazine), o czystości nie gorszej niż 6N firmy AKZO NOBEL. Molekuły obu odmian tego związku przedstawione zostały na rys. 90.



Rys. 90. Molekuła organicznego źródła azotu a) DMHy, b) uDMHy.

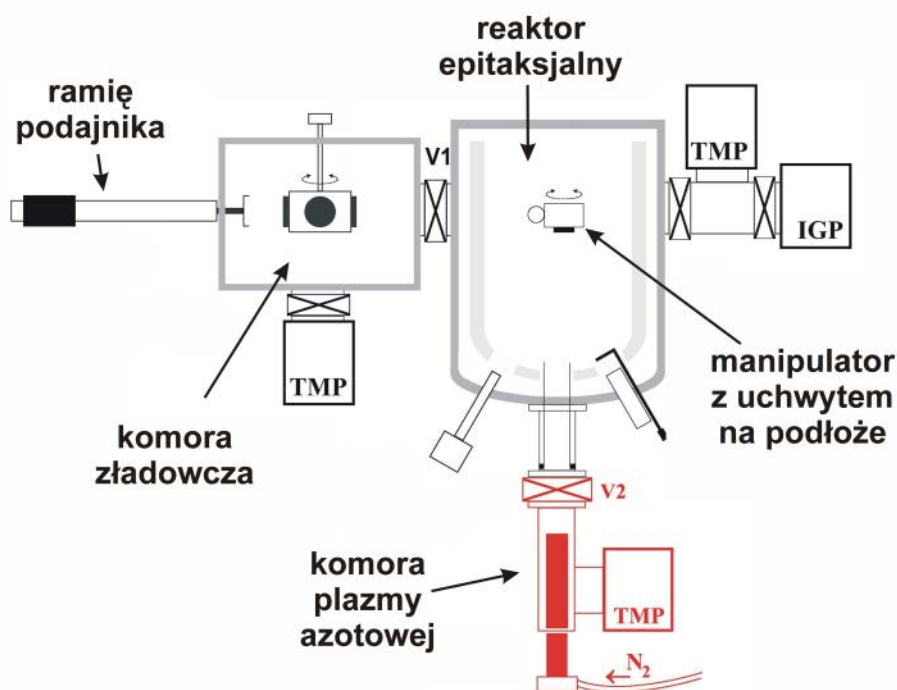
Prekursor ten z uwagi na jego wiele zalet w porównaniu z innymi źródłami azotu jest najczęściej stosowany w technologii związków (In,Ga)(As,N) i Ga(As,N) metodą MOVPE. Niska temperatura rozpadu oraz stosunkowo wysoka prężność par (rys. 91.) umożliwia wzrost warstw z azotem w zakresie temperatur 500÷600 °C. Wybór uDMHy był również podyktowany posiadaniem reaktora epitaksjalnego AIX 200 bez systemu niskociśnieniowego. Ze względu na rodzaj badań i postawiony cel wybór źródła azotu miał zapewnić jego efektywny rozpad w stosunkowo niskich temperaturach. W wyniku całkowitego rozpadu uDMHy w temperaturze 200 °C uzyskuje się z każdej cząsteczki związku dwa atomy azotu, dzięki czemu przy stałym ułamku molowym ($V_{As} + V_N$)/III redukuje się stężenie niepożądanych związków w atmosferze reaktora. Zapobiega to również tworzeniu się klastrów azotowych w strukturze kryształu.



Rys. 91. Ciśnienie par dimetylohydrazyny oraz fenylohydrazyny w funkcji temperatury [125].

5.2. Stanowisko RF-MBE

Technologiczne stanowisko do epitaksji z wiązek molekularnych z zastosowaniem plazmy azotowej, wzbudzanej napięciem o częstotliwości radiowej RF (ang. Radio Frequency), schematycznie przedstawiono na rysunku 92. Składa się ono z kilku podstawowych bloków: komory załadowczej z układem pomp i ramieniem podajnika podłoży, głównego reaktora epitaksyjnego, układu pomp zapewniających odpowiednie niskie ciśnienie w reaktorze epitaksyjnym, źródeł stosowanych materiałów oraz komory plazmy azotowej będącej źródłem atomowego azotu.

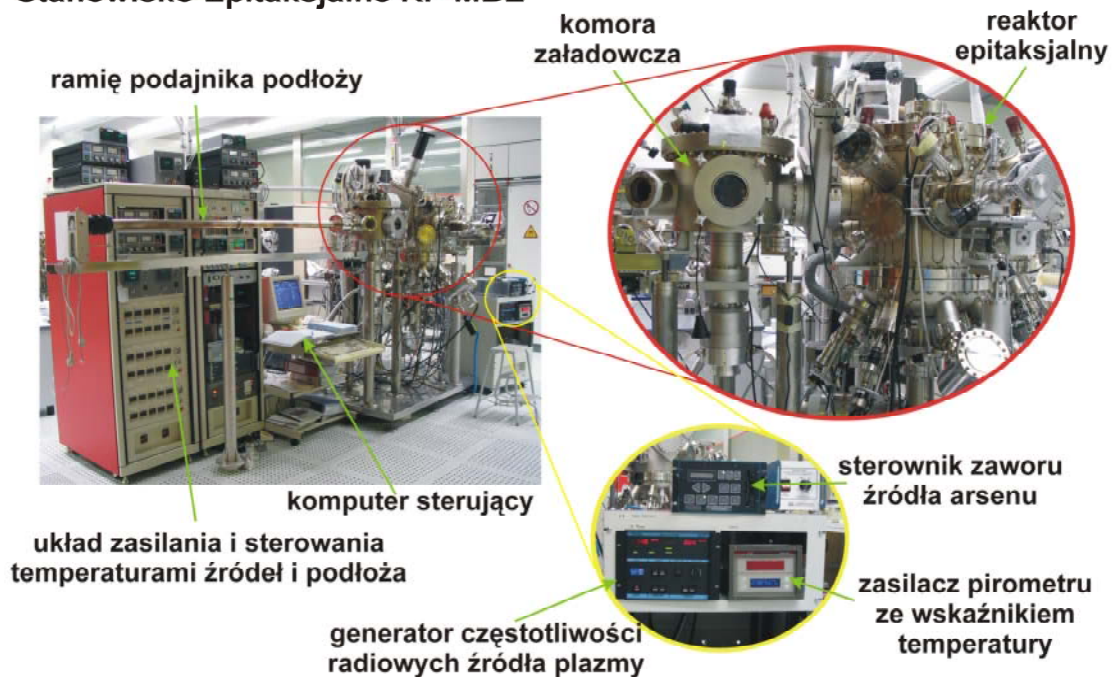


Rys. 92. Schemat blokowy stanowiska do epitaksji z wiązek molekularnych RF-MBE.

5.2.1. Reaktor epitaksyjny z komorą załadowczą

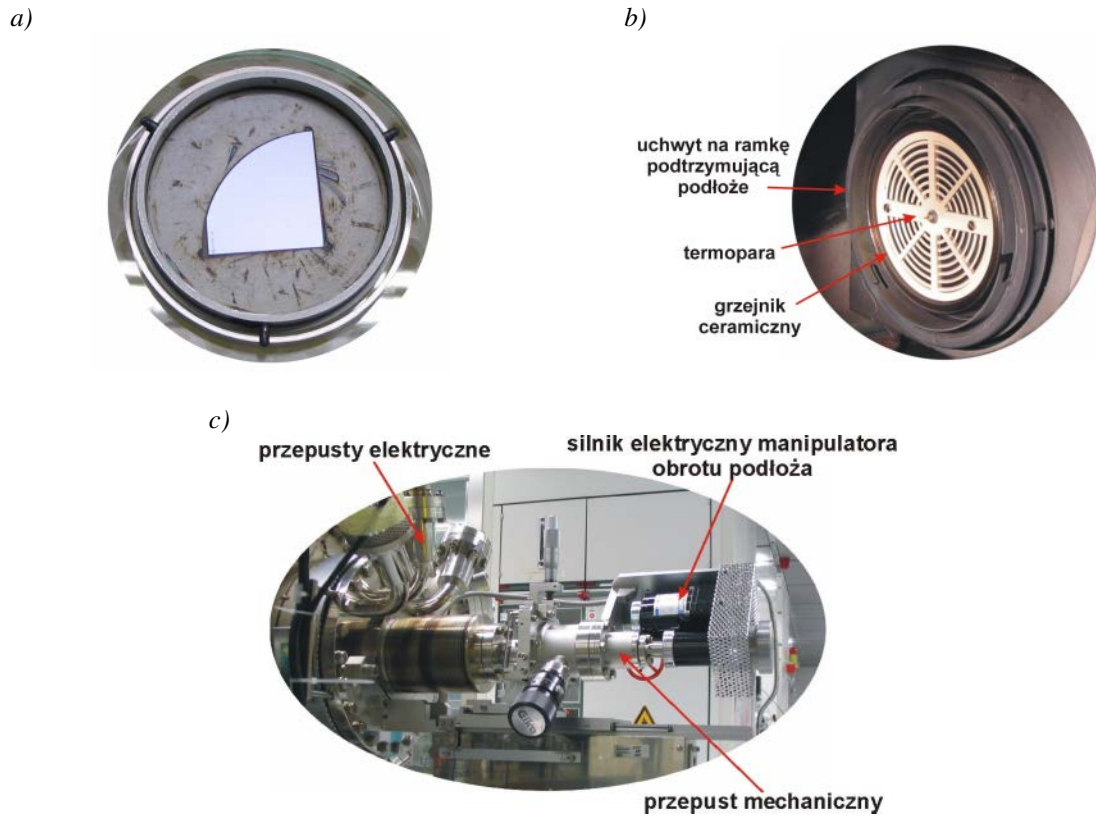
Wykonany ze stali nierdzewnej reaktor epitaksyjny Eiko 100S japońskiej firmy EIKO stanowi główną część stanowiska (rys. 93.).

Stanowisko Epitaksjalne RF-MBE



Rys. 93. Stanowisko epitaksjalne RF-MBE.

Podwójne ściany tworzą płaszcz chłodzący, przez który przepuszczany jest w trakcie procesów epitaksjalnych ciekły azot. Zapobiega to nagrzewaniu się ścian reaktora na skutek adsorpcji gorących par wykorzystywanych materiałów, a jednocześnie korzystnie wpływa na uzyskanie niskiego ciśnienia wewnątrz reaktora. Niska temperatura wewnętrznych ścian uniemożliwia z nich desorpcję zaadsorbowanych atomów. W centralnej części reaktora znajduje się manipulator z obrotowym uchwytem na ramkę podtrzymującą podłoże (rys. 94.a.) oraz jarzeniową głowicą próżniomierza. W uchwycie umieszczony jest ceramiczny grzejnik elektryczny z termoparą w jego centralnej części (rys. 94.b.). Termopara mierząca temperaturę podłoża sprzężona jest z systemem sterowania stanowiska. Uchwyt na ramkę wraz z podłożem jest wprawiany w ruch obrotowy za pomocą silnika elektrycznego umieszczonego na zewnątrz reaktora. Wszelkie mechaniczne i elektryczne połączenia są przeprowadzone przez specjalny przepust zapewniający odpowiednią szczelność (rys. 94.c.). W dolnej części reaktora znajdują się komórki efuzyjne, źródło sublimacyjne oraz pirometr.



Rys. 94. Elementy reaktora epitaksjalnego firmy EIKO: a) ramka podtrzymująca podłoże, b) manipulator z obrotowym uchwytem na ramkę podtrzymującą podłoże wewnątrz reaktora epitaksjalnego, c) zewnątrz część manipulatora.

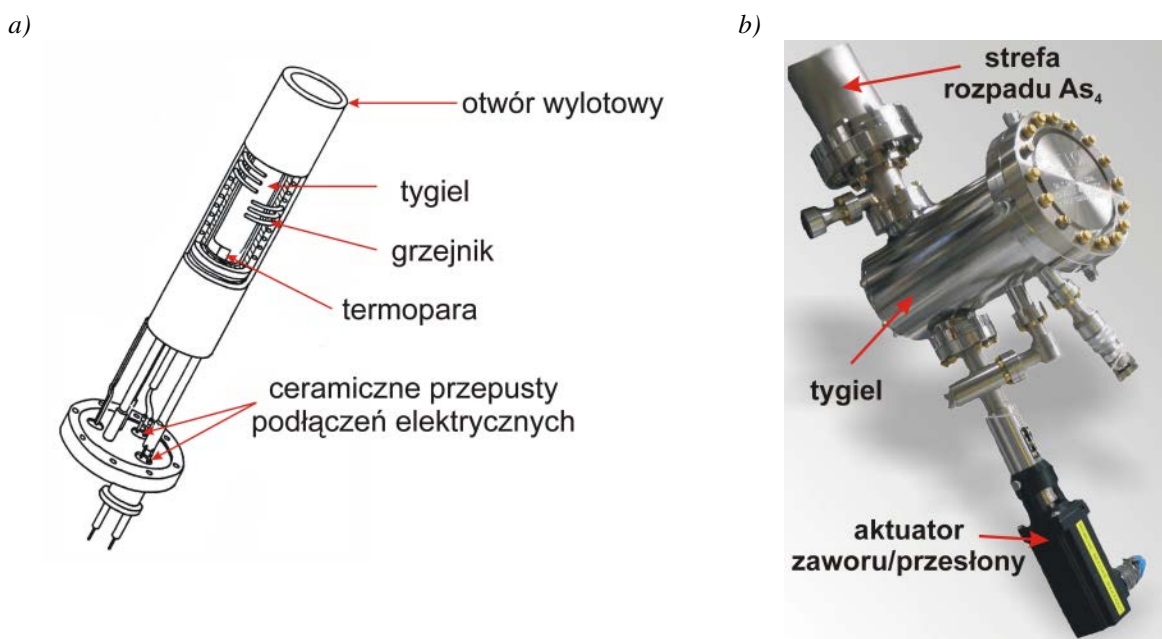
Do reaktora epitaksjalnego dołączona jest również komora załadowcza, układ pomp i komora plazmy azotowej. Wszystkie te elementy oddzielone są zaworami próżniowymi firmy VAT. Komora załadowcza w trakcie załadunku podłoży jest odcięta od reaktora epitaksjalnego, co umożliwia wymianę podłoży bez jego zapowietrzenia. Wewnątrz komory umieścić można cztery podłoża na obrotowej karuzeli z uchwytami na ramki podtrzymujące. W jednym z uchwytów znajduje się, analogicznie jak w reaktorze, ceramiczny grzejnik elektryczny z termoparą służący do wstępnego wygrzewania podłoży. Komora załadowcza posiada własny autonomiczny układ pomp próżniowych i próżniomierzy. Do komory załadowczej, naprzeciwko zaworu oddzielającego ją od reaktora epitaksjalnego, dołączone jest ramię z podajnikiem podłoży. Przesuw i obrót podajnika, umieszczonego wewnątrz szczelnie podłączonej rury ramienia, odbywa się dzięki magnetycznie sprzęgniętego z podajnikiem manipulatora. Na rys. 93. przedstawiono opisane stanowisko.

5.2.2. Źródła materiałów

Na stanowisku MBE materiałami stosowanymi do osadzania struktur są: metaliczny gal, arsen (As_4), ind oraz glin. Cząsteczkowy azot uzyskuje się w wyniku rozpadu N_2 w plazmie. Krzem stanowi źródło domieszki typu n , a węgiel domieszki typu p . Materiały te, z wyjątkiem azotu, umieszczone są w komórkach efuzyjnych Knudsena lub, jak to jest w przypadku węgla, w źródle sublimacyjnym.

Komórki efuzyjne

Odparowywanie materiałów potrzebnych do wzrostu struktury odbywa się w komórkach efuzyjnych Knudsena. Schemat komórki efuzyjnej przedstawiono na rys. 95.a.



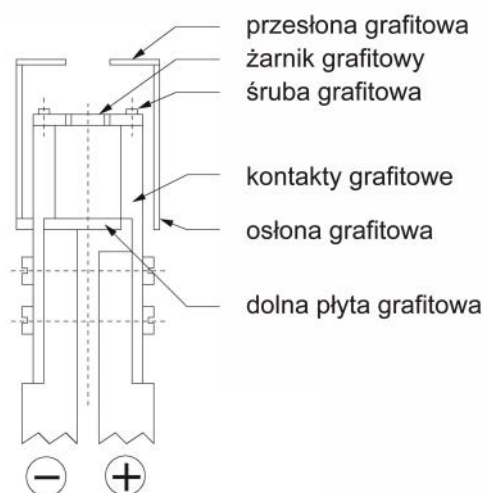
Rys. 95. Komórki efuzyjne: a) budowa komórki efuzyjnej Knudsena [126], b) komórka efuzyjna arsenu z regulacją zaworu wylotowego oraz podgrzewaną strefą rozpadu As_4 EPI-500V-As firmy Veeco [Instrukcja obsługi Arsenic Valved Cracking Effusion Cell EPI-500V-As].

Materiał znajduje się w bornitowym pyrolitycznym tyglu. Tygiel podgrzewany jest żarnikiem elektrycznym do wymaganej temperatury, która kontrolowana jest termoparą. Ponieważ gal w stanie ciekłym charakteryzuje się dużą lepkością zastosowano technikę „hot lip”. W górnej części komórki efuzyjnej, w okolicach otworu wylotowego, znajduje się dodatkowy grzejnik. Umożliwia on podgrzanie ścianek komórki efuzyjnej do wyższej temperatury niż tygiel, co zapobiega osadzaniu się galu u wyjścia komórki. Glin umieszczony

jest w tyglu o podwójnych ściankach. Ma to zapobiec ewentualnemu wylaniu się materiału w przypadku uszkodzenia tygla. Wyjaśnić należy, że glin bardzo dobrze zwilża ceramiczną powierzchnię tygla, wypełniając kapilary w jego rozbudowanej powierzchni ścianek. W wyniku zaniku prądu i/lub zbyt szybkiego studzenia tygla z glinem dochodzi często do zniszczenia tygla. W skład komórki efuzyjnej arsenu (rys. 95.b.) wchodzi, oprócz podgrzewanego tygla, system sterowania zaworem (przesłona) oraz umieszczona w części wylotowej dodatkowa strefa grzejna. Ilością doprowadzanych do podłoża atomów arsenu nie steruje się temperaturą tygla, lecz stopniem otwarcia zaworu wylotowego (pozycją zaworu) przy stałej temperaturze materiału źródłowego. W dodatkowej strefie grzewczej dochodzi do rozpadu cząsteczkowego arsenu As_4 do postaci As_2 .

Źródło sublimacyjne

Domieszka typu p dostarczana jest ze źródła sublimacyjnego SUKO-35 firmy MBE KOMPONENT, którego schemat przedstawiono na rys. 96. Sublimacja węgla zachodzi z grafitowego żarnika podgrzewanego w wyniku przepływu prądu. Przepuszczenie przez żarnik maksymalnego prądu rzędu 75 A pozwala na podgrzanie go do temperatury około 2000 °C, co w konsekwencji umożliwia otrzymanie warstw o wysokiej koncentracji domieszki rzędu $1 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^{-3}$. Wszystkie elementy wewnątrz źródła sublimacyjnego, wyszczególnione na rys. 96., wykonane zostały z grafitu pyrolitycznego, co zdecydowanie ogranicza źródła niepożądanych zanieczyszczeń. Zewnętrzną część źródła chłodzono podczas pracy wodą.



Rys. 96. Schemat źródła sublimacyjnego [127].

Komora plazmy azotowej

Źródłem atomowego azotu jest plazma azotowa wytwarzana w komorze UNI-Bulb RF Plasma source firmy VEECO, która oddzielona jest od reaktora epitaksjalnego zaworem próżniowym. Do komory dostarczany jest cząsteczkowy azot (N_2), o czystości 6N. Źródłem zasilania jest generator napięcia o częstotliwości radiowej RF (ang. Radio Frequency) 13,56 MHz. Regulując mocą generatora wywołujemy wyładowanie jarzeniowe wewnątrz komory uzyskując tym samym plazmę azotową. Komora plazmy oraz generator, podobnie jak źródło sublimacyjne węgla, są chłodzone wodą. Oddzielenie zaworem źródła azotu od reaktora epitaksjalnego umożliwia optymalizację parametrów plazmy, przed procesem osadzania warstw zawierających azot, niezależnie od warunków panujących w reaktorze.

5.2.3. Układ pomp próżniowych

Jak wspomniano wcześniej, zarówno do reaktora epitaksjalnego jak i komory załadowniczej dołączone są układy pomp próżniowych. W reaktorze epitaksjalnym końcowe ciśnienie rzędu 10^{-5} Pa Tora uzyskiwane jest dzięki układowi trzech pomp: wstępnej membranowej pompy próżniowej, turbomolekularnej TMP (ang. TurboMolecular Pump) oraz getterowej pompy jonowej IGP (ang. Ion Getter Pump). Po schłodzeniu reaktora ciekłym azotem można otrzymać ciśnienie nawet 10^{-7} Pa. Do komory załadowniczej, w której bez chłodzenia można otrzymać ciśnienie 10^{-5} Pa, dołączona jest pompa turbomolekularna z membranową pompą próżni wstępną. Identyczny układ odpompowuje komorę plazmy azotowej, gdzie typowe ciśnienie wynosi $5 \cdot 10^{-5}$ Pa.

5.2.4. System sterowania i zasilania stanowiska RF-MBE

Podobnie jak w przypadku stanowiska MOVPE, interfejsem użytkownika jest komputer klasy PC z zainstalowanym programem do kontroli i sterowania parametrami procesu. Zdefiniowane wcześniej, w programie procesu, temperatury źródeł materiałów i temperatura podłoża przesyłane są do regulatorów temperatury. Te z kolei sprzężone z termoparami w komórkach efuzyjnych i reaktorze epitaksjalnym regulują prądy zasilaczy tak, aby uzyskać odpowiednie temperatury. Komputer steruje również elektromagnetycznymi zaworami pneumatycznymi, które odcinają lub dołączają wysokie ciśnienie do pneumatycznych aktuatorów przesłan przed komórkami efuzyjnymi. Na monitorze wyświetlane są na bieżąco

zadane i odczytywane z termopar temperatury. Moc wyładowania potrzebnego do uzyskania plazmy azotowej, jak i stopień otwarcia zaworu źródła arsenu ustala się ręcznie bezpośrednio przed procesem osadzania.

VI. BADANIE WARUNKÓW WZROSTU HETEROSTRUKTUR $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x/\text{GAAS}$

Technologia osadzania warstw $(\text{In,Ga})(\text{As,N})$ jest o wiele bardziej skomplikowana w porównaniu do stosowanych od wielu lat stopów $(\text{Al,Ga})\text{As}$ czy $(\text{In,Ga})\text{As}$. Mimo tego pseudomorficzne warstwy $(\text{In,Ga})(\text{As,N})$ znalazły zastosowanie w konstrukcjach wielu przyrządów półprzewodnikowych. Nawiązując do wcześniejszych rozważań przypomnieć należy, że podczas procesu wzrostu półprzewodników zawierających azot w warstwach tych powstaje wiele defektów mających znaczący wpływ na właściwości strukturalne, optyczne oraz elektryczne. Przyczyną powstawania części defektów jest sama obecność azotu w strukturze i z tego powodu nie mogą one zostać całkowicie wyeliminowane w wyniku optymalizacji procesów epitaksjalnych. Niezbędne jest jednak prowadzenie badań mających na celu optymalizowanie parametrów procesów wzrostu oraz wytworzenie warstw o jak najmniejszej koncentracji defektów i/lub zanieczyszczeń. Wspomniano również, że poszczególne defekty są typowe dla materiałów $(\text{In,Ga})(\text{As,N})$, wytwarzanych różnymi technikami epitaksjalnymi (MOVPE, MBE). Powszechnie uważa się, że warstwy półprzewodników wytwarzanych na stanowiskach MBE charakteryzują się lepszymi parametrami, zarówno strukturalnymi jak i optycznymi, w porównaniu do warstw osadzanych technikami MOVPE. W wyniku wzrostu stopów półprzewodnikowych metodami MOVPE przy wyższych ciśnieniach otrzymuje się materiały o porównywalnych, lecz nieco gorszych właściwościach. Podstawowymi jednak zaletami technik LP-MOVPE oraz AP-MOVPE, w porównaniu do MBE, jest ich duża wydajność, stosunkowo niskie koszty utrzymania oraz produkcji. W praktyce pozwala to na wykorzystanie powyższych technik na szeroką skalę w przemyśle półprzewodnikowym.

Wytworzenie warstw półprzewodnikowych z roztworów stałych $\text{Ga}(\text{As,N})$ oraz $(\text{In,Ga})(\text{As,N})$ metodą AP-MOVPE, o parametrach porównywalnych z materiałami osadzonymi technikami MBE, jest możliwe jedynie w wyniku optymalizacji procesów epitaksji ze związków metaloorganicznych. Poważnym utrudnieniem w przypadku epitaksji z fazy gazowej jest wysokie ciśnienie wewnątrz reaktora, na które składają się ciśnienia cząstkowe substancji będących źródłami zanieczyszczeń oraz gazu nośnego. Niezależnie od wybranej techniki epitaksjalnej (MBE, MOVPE) osadzenie warstw $\text{Ga}(\text{As,N})$ oraz $(\text{In,Ga})(\text{As,N})$ z kilkuprocentową zawartością azotu związane jest z pokonaniem wielu trudności technologicznych takich jak: niejednorodność warstw, segregacja faz,

wbudowywanie się zanieczyszczeń po obniżeniu temperatury wzrostu. Z powodu wymienionych trudności dotyczących obu technologii trudno jest otrzymać warstwy o zadawalających właściwościach, przede wszystkim optycznych.

W trakcie osadzania warstw zawierających azot bardzo ważna jest dokładna, na poziomie ułamków procenta, kontrola składu krystalizującego materiału. W rozdziale 3.3. wspomniano, że dla półprzewodników Ga(As,N) i (In,Ga)(As,N) współczynnik ugięcia pasm b przyjmuje stosunkowo duże wartości. Wobec powyższego stopy te wykazują znaczną zmianę szerokości przerwy energetycznej przy niewielkiej zmianie składu materiału. W wyniku segregacji faz zachodzącej podczas procesu wzrostu warstw z zawartością azotu trudno jest osadzić warstwy rozcieńczonych azotków jednorodnych pod względem składu. Niewielkie fluktuacje zawartości azotu w obrębie warstw epitaksjalnych są przyczyną znacznego poszerzenia widm PL, PR oraz krawędzi absorpcji warstw Ga(As,N) oraz (In,Ga)(As,N).

6.1. Podstawowe aspekty epitaksjalnego wzrostu warstw

$\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$

W celu osadzenia warstw wieloskładnikowych półprzewodnikowych roztworów stałych, różniących się składami, niezbędne są zmiany parametrów procesów osadzania. Niezależnie od rodzaju technologii, na kinetykę wzrostu osadzanych warstw mają wpływ warunki osadzania, którymi są:

- skład atmosfery gazowej
- ciśnienia cząstkowe poszczególnych reagentów
- temperatura podłoża
- prędkość liniowa całkowitego strumienia gazów
- ciśnienie całkowite w reaktorze.

Nie bez znaczenia pozostają również:

- geometria reaktora
- sposób wprowadzania i mieszania gazów technologicznych
- skuteczność odprowadzania produktów reakcji.

6.1.1. Kinetyka wzrostu

W technologii warstw (In,Ga)(As,N), na stanowiskach epitaksjalnych MOVPE najczęściej stosowanymi związkami źródłowymi są: trójmetylek galu (TMGa), trójmetylek indu (TMIn), asymetryczna dimetylohydrazyna (uDMHy) oraz arsenowodór (AsH_3). W przypadku MBE źródłami pierwiastków: In, Ga, As są ciała stałe tych materiałów. Atomowy azot otrzymuje się w wyniku rozpadu N_2 w komorze plazmy azotowej. Pomimo, iż w trakcie osadzania warstw rozcieńczonych azotków techniką MOVPE zachodzi szereg reakcji chemicznych, w wyniku których ze związków źródłowych otrzymuje się wolne atomy budujące kryształ półprzewodnika, w obu technologiach MOVPE oraz MBE na powierzchni podłoża zachodzą takie same reakcje fizyko-chemiczne. Rozpatrując kinetykę wzrostu warstw zakłada się, że [128]:

- (i) powierzchnia podłoża jest homogeniczna
- (ii) atomy arsenu i azotu dążą do zajęcia tej samej pozycji węzłowej w sieci krystalicznej
- (iii) ilość dostępnych miejsc w węzłach sieci jest równa liczbie adsorbowanych atomów
- (iv) atomy związków źródłowych nie biorą udziału w reakcjach chemicznych przed procesem adsorpcji powierzchniowej
- (v) uDMHy ulega całkowitej pirolizie – w przeciwieństwie do AsH_3 (dot. MOVPE)
- (vi) w osadzonej warstwie nie występują naprężenia.

Podczas procesu wzrostu na powierzchni podłoża występują trzy podstawowe zjawiska fizyczne: migracja atomów po powierzchni, adsorpcja oraz desorpcja. Zgodnie z teorią kinetyki gazów, szybkość adsorpcji R_{ad} określana jest zależnością:

$$d\Theta_V / dV = R_{ad} = K_{ad} \cdot P_g \cdot (1 - \Theta_V), \quad (6.1)$$

gdzie: K_{ad} – zależna od temperatury, opisana zależnością Arrheniusa $K_{ad} = K_0 \exp(-E_{ad}/kT)$ stała szybkości adsorpcji dla zerowego stopnia pokrycia powierzchni, P_g – ciśnienie cząstkowe, Θ_V – stopień pokrycia powierzchni atomami grupy V, K_0 – współczynnik przedwykładniczy równania Arrheniusa.

Szybkość desorpcji R_d jest funkcją stałej szybkości desorpcji $K_d = K_0 \exp(-E_d/kT)$:

$$d\Theta_V / dV = R_d = K_d \cdot \Theta_V. \quad (6.2)$$

Szybkość wbudowywania się R_{incorp} obu pierwiastków grupy V w powstającą warstwę $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ lub $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ jest zależna od wyjaśnionych wyżej procesów i została opisana równaniem:

$$R_{incorp} = R_{ad} - R_d = K_{ad} \cdot P_g (1 - \Theta_V) - K_d \cdot \Theta_V, \quad (6.3)$$

w którym stopień pokrycia powierzchni Θ_V przez atomy grupy V definiuje się w następujący sposób:

$$\Theta_V = \frac{(n_N + n_{As})}{n_V}, \quad (6.4)$$

gdzie: n_N – ilość miejsc sieciowych dostępnych na powierzchni wzrostu obsadzonych przez atomy azotu, n_{As} – ilość miejsc obsadzonych przez atomy As, n_V – całkowita ilość miejsc sieciowych dostępna na powierzchni wzrostu przeznaczona dla atomów grupy V.

Podczas procesu epitaksji ze związków metaloorganicznych z jednej cząsteczki związku źródłowego uDMHy otrzymujemy dwa atomy azotu, a ciśnienie cząstkowe N nie zależy od temperatury wzrostu (założenie v.). Stopień pokrycia powierzchni atomami N oraz As zależy od szybkości ich adsorpcji. Korzystając z zależności (6.1) oraz (6.4) stopień pokrycia powierzchni atomami grupy V można opisać w następujący sposób:

$$\Theta_N = \frac{K_N P_N}{(1 + K_N P_N + K_{As} P_{As})} \quad (6.5)$$

$$\Theta_{As} = \frac{K_{As} P_{As}}{(1 + K_N P_N + K_{As} P_{As})}, \quad (6.6)$$

gdzie $K_N, K_{As} = \frac{K_{ad}}{K_d}$ stosunki stałej adsorpcji do stałej desorpcji odpowiednio atomów azotu oraz arsenu, P_N – ciśnienie cząstkowe związku źródłowego azotu, P_{As} – ciśnienie cząstkowe AsH_3 [128].

Dla stosunkowo niskich temperatur wzrostu, $510 \div 560$ °C, szybkość adsorpcji atomów azotu jest o wiele większa od szybkości ich desorpcji:

$$K_d \cdot \Theta_V \ll K_{ad} \cdot P_g \cdot (1 - \Theta_V) \quad (6.7)$$

zatem zawartość azotu w warstwie $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ można przybliżyć zależnością:

$$\frac{(1-x)}{x} = C \cdot \frac{(1 - X_g)}{X_g}, \quad (6.8)$$

w której X_g określa stosunek ilości atomów azotu do sumarycznej ilości pierwiastków grupy V w atmosferze gazowej, zaś parametr C określa efektywność wbudowywania się azotu

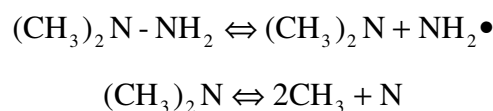
$$X_g = \frac{2 \cdot F_{uDMHy}}{2 \cdot F_{uDMHy} + F_{AsH3}}, \quad (6.9)$$

gdzie F_{uDMHy} oraz F_{AsH3} oznaczają szybkość dostarczania do reaktora molekuł dimetylohydrazyny oraz arsenowodoru. Zawartość azotu w osadzonej warstwie można również szacować z zależności:

$$x [\%] = \frac{R_{incorp}^N}{(R_{incorp}^N + R_{incorp}^{As})}, \quad (6.10)$$

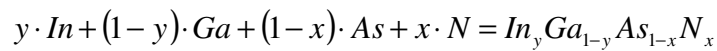
w której szybkości wbudowywania się atomów N oraz As definiuje wzór (6.3). Istotne jest również, że stałe szybkości adsorpcji K_{ad} oraz desorpcji K_d poszczególnych atomów na i z podłoża zależne są od składu mieszaniny gazów w reaktorze. Stałe te, a więc i same szybkości adsorpcji R_{ad} i desorpcji R_d , przyjmują inne wartości, kiedy jako gaz nośny stosuje się wodór, a inne kiedy gazem nośnym jest azot [128].

Badania nad rozkładem uDMHy wykazały, że piroliza uDMHy zachodzi dwuetapowo [129]:

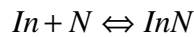
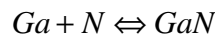
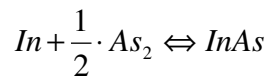
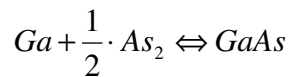


a tworzące się po częściowej pirolizie kompleksy N-N oraz N-H ulegają rozpadowi w temperaturze powyżej 127 °C. Wykazano również, że podczas epitaksji w fazie gazowej znajdują się cząsteczki amoniaku NH₃, azotu N₂ oraz dimetyloaminy (CH₃)₂NH. Produkty dekompozycji uDMHy mogą być substratami reakcji powstawania cząsteczek N₂ oraz NH₃, które ze względu na wysoką temperaturę pirolizy (>1000 °C) nie stanowią użytecznych źródeł azotu. Rozpadowi nie ulegają również wiązania C-N i C-H [128].

Podstawową reakcję opisującą powstawanie roztworu In_yGa_{1-y}As_{1-x}N_x:



można zapisać jako cztery reakcje, których wynikami są związki binarne:



Na potrzeby technologii MBE definiuje się również współczynnik η , określający efektywność wbudowywania atomów azotu w osadzaną warstwę. Jest to stosunek strumienia atomów azotu zaadsorbowanych na powierzchni podłoża do strumienia atomów azotu skierowanego ze źródła na podłoże [130]:

$$\eta = \frac{F_N^0 - F_N}{F_N^0}, \quad (6.11)$$

gdzie F_N^0 jest strumieniem atomów azotu skierowanym ze źródła na podłoże, F_N to strumień atomów azotu ulegających desorpcji z powierzchni podłoża. Zawartość azotu w warstwie osadzonej metodą MBE jest powiązana z doprowadzonymi do podłoża strumieniami arsenu i azotu [130]:

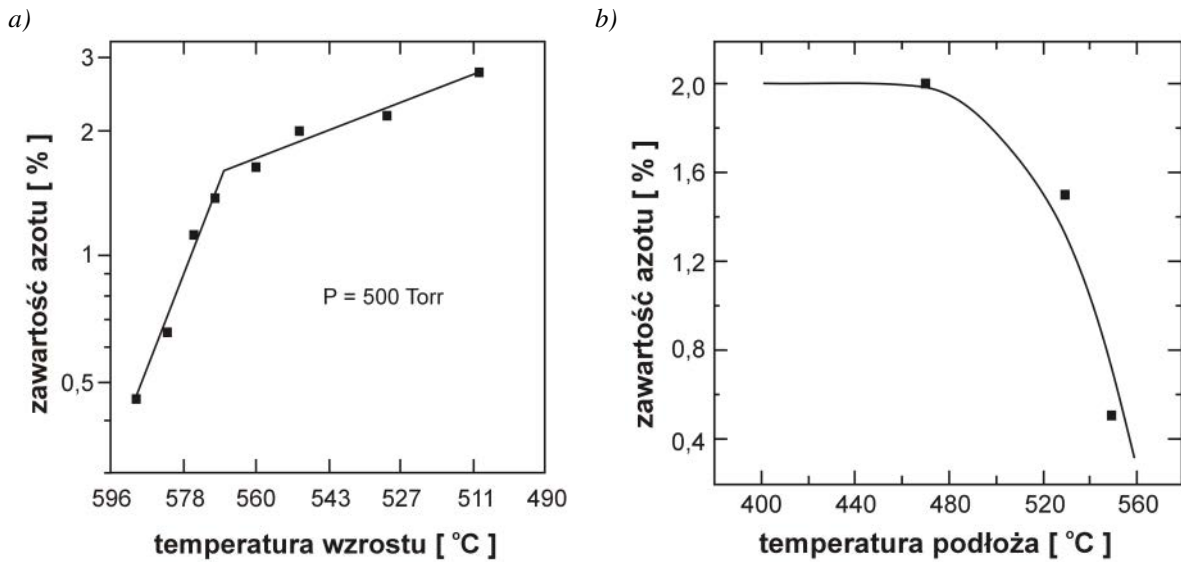
$$\frac{x}{1-x} = \frac{F_N^0 - F_N}{2(F_{As_2}^0 - F_{As_2})}. \quad (6.12)$$

Korzystając z równań (6.11) oraz (6.12) efektywność wbudowywania się atomów azotu η w osadzaną warstwę zapisać można w następujący sposób [130]:

$$\eta = \frac{2}{F_N^0} \cdot \frac{x}{1-x} \cdot (F_{As_2}^0 - F_{As_2}). \quad (6.13)$$

6.1.2. Temperatura wzrostu

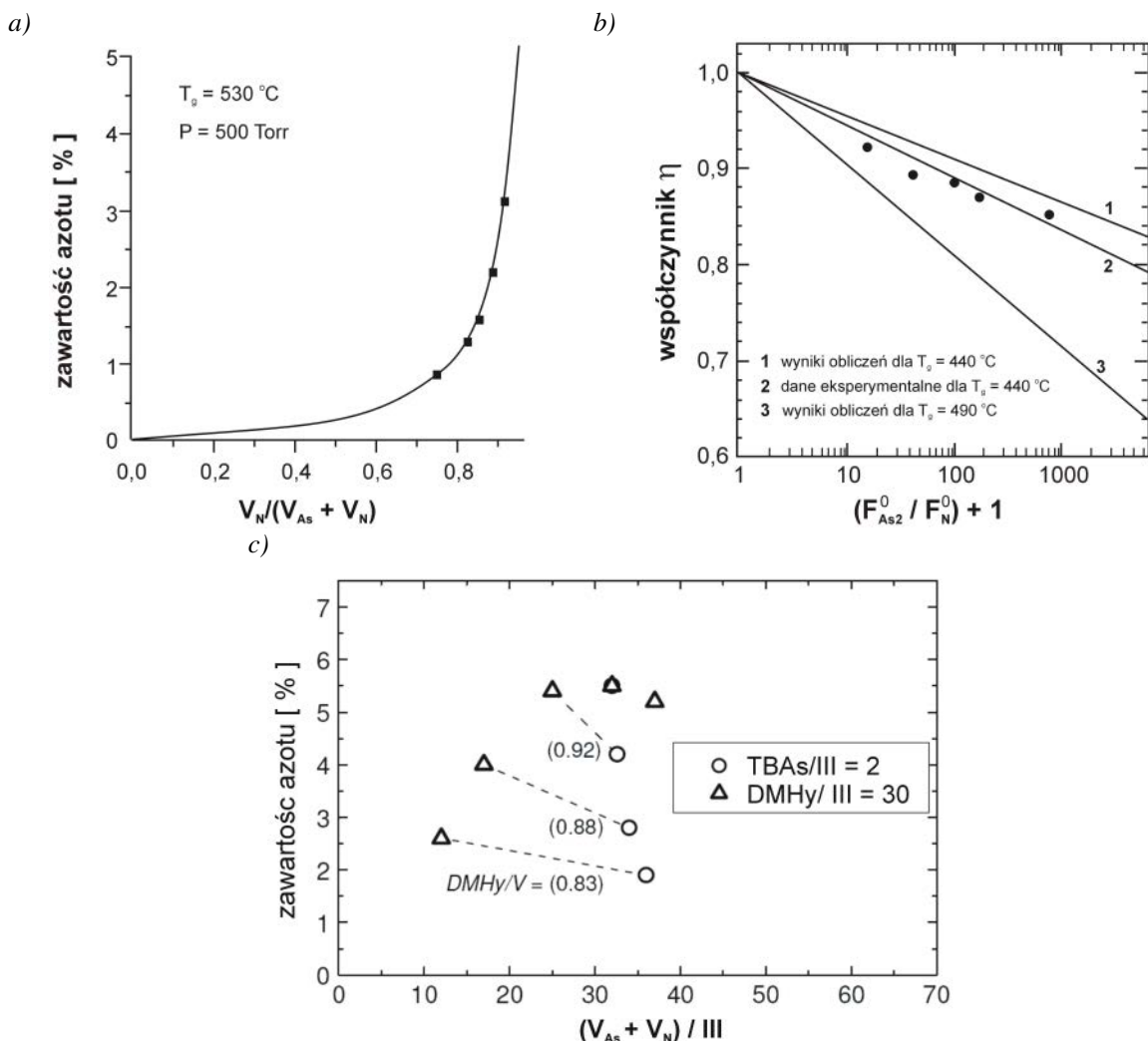
Zawartość azotu w osadzanych warstwach Ga(As,N) oraz (In,Ga)(As,N) zależy przede wszystkim od temperatury wzrostu kryształu. Zarówno w technologii MOVPE jak i MBE wraz ze wzrostem temperatury wzrostu T_{gr} (temperatury podłoża) maleje zawartość azotu w osadzonym materiale. Zmiany te podyktowane są zależnością temperaturową szybkości adsorpcji oraz desorpcji – wzór (6.1) oraz (6.2). Zależności składu warstw $GaAs_{1-x}N_x$ osadzanych technikami MOVPE oraz MBE od temperatury wzrostu przedstawiono na rys. 97.



Rys. 97. Zależność zawartości azotu w stopie $GaAs_{1-x}N_x$ od temperatury wzrostu a) dla warstw wykonanych techniką MOVPE przy użyciu AsH_3 oraz $DMHy$ [128]; b) dla warstw wykonanych techniką MBE [130].

6.1.3. Skład atmosfery gazowej wewnątrz reaktora epitaksjalnego

Dla określonych stałych parametrów epitaksji Ga(As,N) lub (In,Ga)(As,N) wraz ze wzrostem temperatury osadzania maleje zawartość azotu w otrzymanych warstwach. Dla wyższych temperatur rośnie szybkość desorpcji atomów grupy V, a przede wszystkim azotu. W zakresie temperatur wzrostu omawianych półprzewodnikowych roztworów wzrost szybkości desorpcji atomów grupy III spowodowany wzrostem T_{gr} jest pomijalnie mały. W celu zwiększenia koncentracji azotu w osadzanych warstwach zwiększa się ilość dostarczanych do powierzchni podłoża atomów N przez zmianę składu atmosfery w reaktorze (rys. 98.).

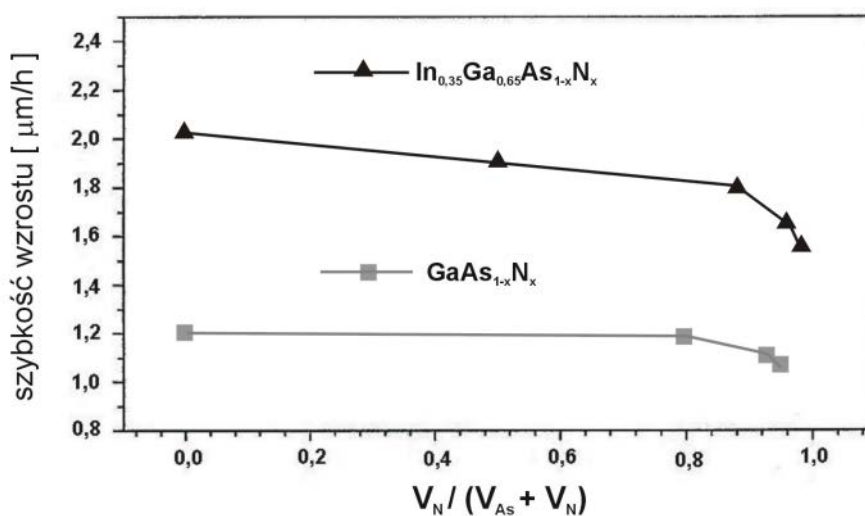


Rys. 98. Zależność zawartości azotu w stopie $GaAs_{1-x}N_x$ oraz współczynnika efektywności wbudowywania się azotu od: a) stosunku molowego $V_N / (V_{As} + V_N)$ dla struktur wykonanych techniką MOVPE, przy użyciu AsH_3 oraz DMHy [128]; b) stosunku strumieni $(F_{As_2}^0 / F_N^0) + 1$ dla warstw wykonanych techniką MBE [130]; c) stosunków molowych $(V_{As} + V_N) / III$ oraz $V_N / (V_{As} + V_N)$ dla struktur wykonanych techniką MOVPE, przy użyciu TBA oraz DMHy [73].

Wraz ze zmianą ilości dostarczanych do reaktora cząstek związku źródłowego atomów azotu (MOVPE) lub azotu atomowego (MBE) zmianie ulegają ułamki molowe pierwiastków grupy III i V w atmosferze reaktora epitaksjalnego. Zmienia się zatem zarówno stosunek ilości atomów azotu do ilości wszystkich atomów V grupy – $V_N/(V_{As} + V_N)$ jak i całkowita ilość atomów grupy V w stosunku do atomów grupy III – $(V_{As} + V_N)/III$. Zważywszy na kinetykę zachodzących na powierzchni podłoża zjawisk fizykochemicznych, w celu osadzenia warstw Ga(As,N) lub (In,Ga)(As,N) z kilkuprocentową zawartością azotu konieczne jest dostarczenie do powierzchni podłoża dostatecznie dużej ilości atomów N. Z tego powodu głównym składnikiem atmosfery wewnątrz reaktora są atomy azotu cząsteczkowego lub cząsteczki związku źródłowego azotu. Wartości ułamków $V_N/(V_{As} + V_N)$ oraz $(V_{As} + V_N)/III$ przyjmują zatem wartości odpowiednio bliskie jedności oraz dużo powyżej stu. Zależności składu warstw rozcieńczonych azotków od wymienionych ułamków molowych pokazane zostały na rys. 98 [128, 130, 73].

6.1.4. Szybkość wzrostu

Skład fazy gazowej wewnątrz reaktora ma wpływ nie tylko na stechiometrię warstw rozcieńczonych azotków, ale również na szybkość ich wzrostu. Zwiększenie zawartości uDMHy w mieszaninie gazów dostarczanych do reaktora powoduje zmniejszenie szybkości wzrostu (rys. 99.) [73].

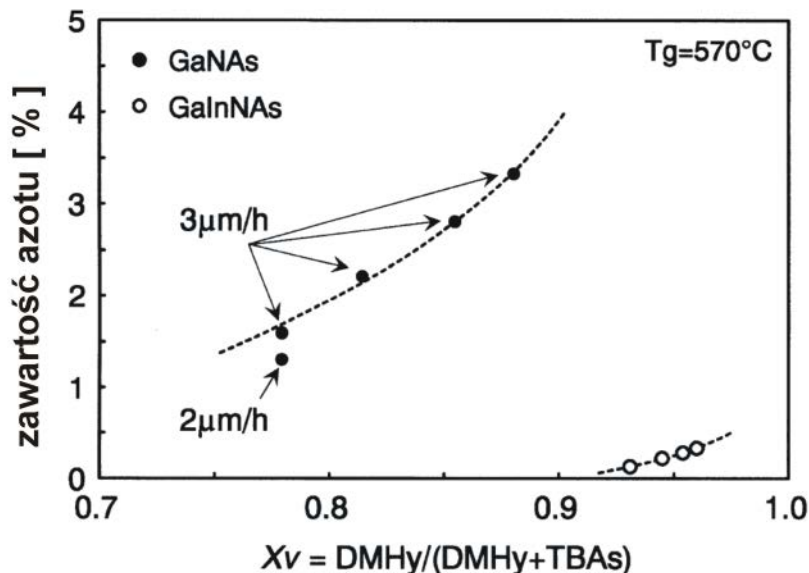


Rys. 99. Zależność szybkości wzrostu warstw $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ oraz $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ od stosunku ułamka $V_N/(V_{As} + V_N)$ [73].

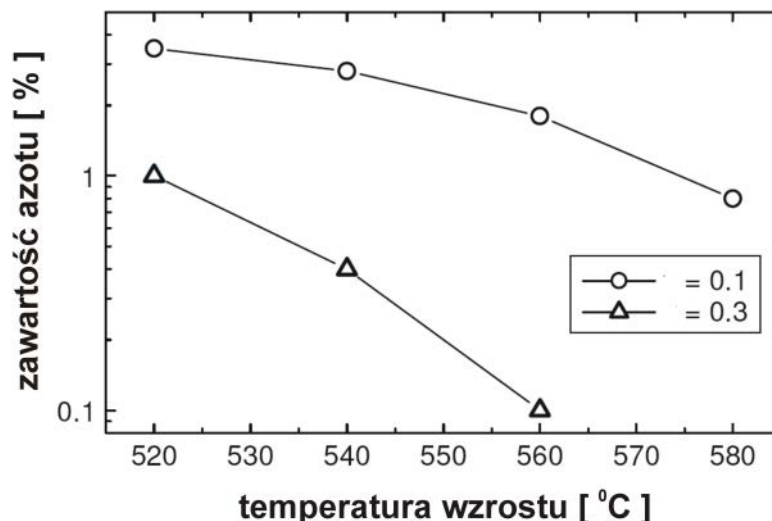
Autor pracy [73] wykazał, że zawartość azotu w osadzanych warstwach rośnie wraz ze zwiększaniem szybkości wzrostu. Tłumaczy się to redukcją czasu desorpcji atomów azotu z powierzchni podłoża. Duże szybkości osadzania warstw powodują niestety skrócenie czasu migracji atomów na powierzchni materiału, skutkiem czego jest pogorszenie jakości osadzanych warstw.

6.1.5. Wpływ obecności atomów In

Kolejnym czynnikiem wpływającym na efektywność wbudowywania się azotu w strukturę osadzanych stopów jest obecność atomów indu. Efektywność ta maleje wraz ze wzrostem zawartości atomów In w osadzonej warstwie (In,Ga)(As,N) [131, 73, 132, 11]. Ograniczenie wbudowywania atomów azotu w strukturę kryształu (In,Ga)(As,N) w znacznym stopniu utrudnia osadzanie warstw tego materiału z kilkuprocentową zawartością azotu. Konieczne jest w tym przypadku stosowanie większych ułamków molowych $V_N/(V_{As} + V_N)$ oraz $(V_{As} + V_N)/III$. Zależności pokazane na rys. 100. i rys. 101. obrazują w jakim stopniu ind ogranicza efektywność wbudowywania się azotu w warstwy (In,Ga)(As,N) [132, 73].



Rys. 100. Zawartości azotu w warstwach $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ oraz $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ w funkcji ułamka $X_v = \text{DMHy}/(\text{DMHy} + \text{TBAs})$ [132].



Rys. 101. Zależność zawartości azotu w warstwach $In_yGa_{1-y}As_{1-x}N_x$ od temperatury wzrostu dla dwóch zawartości In ($y = 0,1$ oraz $y = 0,3$) [73].

6.2. Optymalizacja warunków wzrostu heterostruktur $GaAs_{1-x}N_x/GaAs$ osadzanych techniką AP-MOVPE

Badania dotyczące epitaksjalnego wzrostu heterostruktur $Ga(As,N)/GaAs$ prowadzono w Laboratorium Nanotechnologii i Struktur Półprzewodnikowych na opisanym wcześniej (patrz rozdział 5.1.) stanowisku AP-MOVPE. Autor pracy dokonał szeregu zmian w budowie systemu epitaksjalnego w celu dołączenia do stanowiska źródła atomów azotu (saturator z uDMHy), co zostało przedstawione we wcześniejszej części pracy.

Cele badań realizowanych na stanowisku AP-MOVPE były następujące:

- zbadanie korelacji pomiędzy warunkami wzrostu a właściwościami heterostruktur $Ga(As,N)/GaAs$
- zbadanie wpływu stężenia związku źródłowego azotu na skład oraz kinetykę wzrostu warstw $Ga(As,N)$ osadzanych techniką AP-MOVPE
- określenie zakresów parametrów technologicznych wytwarzania heterostruktur $Ga(As,N)/GaAs$ techniką AP-MOVPE.

Wspomnieć należy, że ograniczeniami epitaksji warstw $Ga(As,N)$ ze związków metaloorganicznych prowadzonej przy ciśnieniu atmosferycznym są:

- stosunkowo wysokie temperatury wzrostu kryształów podyktowane ciśnieniem atmosferycznym wewnątrz reaktora (500°C - 700°C)
- mała efektywność wbudowywania się azotu przy wysokich temperaturach wzrostu
- otrzymywanie niejednorodnych pod względem składu warstw w wyniku dużej powierzchniowej ruchliwości atomów azotu – segregacja faz
- silna zależność zawartości azotu w $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ od ułamka zawartości atomów azotu w atmosferze wewnątrz reaktora
- zwiększenie koncentracji defektów strukturalnych i zanieczyszczeń w wyniku zwiększenia stężenia organicznego związku źródłowego atomów azotu
- powstawanie w strukturze kompleksów C-N w wyniku wbudowywania się produktów rozpadu związków organicznych
- pogorszenie jakości strukturalnej osadzanych warstw wraz z obniżeniem temperatury wzrostu
- zanieczyszczenie osadzanych warstw atomami desorbującymi z materiałów, które skryształizowały na ścianach reaktora w wyniku prowadzonych wcześniej procesów epitaksji.

Podstawowym założeniem, w trakcie prowadzonych badań, było osadzenie warstw $\text{Ga}(\text{As},\text{N})$ z kilkuprocentową zawartością azotu o parametrach optycznych i elektrycznych spełniających założenia konstrukcji fotodetektorów oraz wykazanie, że pomimo wymienionych wcześniej ograniczeń technologicznych jest to możliwe w wyniku optymalizacji parametrów wzrostu heterostruktur $\text{Ga}(\text{As},\text{N})/\text{GaAs}$ techniką MOVPE przy ciśnieniu atmosferycznym.

6.2.1. Parametry wzrostu

Podczas prowadzonych badań dotyczących wzrostu heterostruktur $\text{Ga}(\text{As},\text{N})/\text{GaAs}$ wykorzystywano następujące materiały źródłowe pierwiastków:

- trójmetylek galu (TMGa) – źródło atomów Ga
- niesymetryczna dimetylohydrazyna (uDMHy) – źródło atomów N
- roztwór arsenowodoru w wodorze ($\text{AsH}_3:\text{H}_2$ w proporcji 1:10) – źródło pierwiastków As.

W wyniku wcześniej prowadzonych prac badawczych określono optymalne parametry wzrostu warstw GaAs na wykorzystywanym stanowisku AP-MOVPE:

- $T_{gr} = 670 \text{ }^{\circ}\text{C}$
- $T_{TMGa} = -10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (temperatura TMGa w saturatorze)
- $V_{H2/TMGa} = 10 \text{ ml/min}$ (przepływ wodoru przez saturator z TMGa)
- $V_{AsH3} = 300 \text{ ml/min}$ (przepływ roztworu arsenowodoru przez reaktor)
- $V_{H2run} \approx 11 \text{ l/min}$ (całkowity przepływ gazów reakcyjnych przez reaktor).

Wstępne badania dotyczące kinetyki wzrostu heterostruktur Ga(As,N)/GaAs autor prowadził dla stałych wartości wymienionych wyżej parametrów. Jednak w wyniku znacznego ograniczenia efektywności wbudowywania się azotu w warstwy Ga(As,N) konieczna była zmiana zarówno przepływu wodoru przez saturator z TMGa, przepływu roztworu $AsH_3:H_2$ przez reaktor, jak i temperatury osadzania. W tabeli 6. zebrano wszystkie parametry technologiczne mające wpływ na skład oraz właściwości osadzanych warstw Ga(As,N). Przedstawiono jednocześnie zakresy zmian wskazanych parametrów, dla których prowadzono badania nad optymalizacją warunków wzrostu omawianych heterostruktur metodą MOVPE przy ciśnieniu atmosferycznym, gdzie

- $V_{H2/uDMHy}$ – przepływ wodoru przez saturator z uDMHy
- T_{uDMHy} – temperatura uDMHy w saturatorze
- $(V_{As} + V_N)/III$ – ułamek określający całkowitą ilość atomów grupy V w stosunku do ilości atomów grupy III
- $V_N/(V_{As} + V_N) = X_g$ – ułamek ilości atomów azotu w stosunku do wszystkich atomów V grupy.

Tabela 6. Parametry technologiczne mające wpływ na skład oraz właściwości osadzanych warstw Ga(As,N). Ujęto również stosowane w trakcie badań zakresy zmian przedstawionych parametrów.

	$T_g \text{ [}^{\circ}\text{C]}$	$V_{H2/TMGa}$ [ml/min] $T_{TMGa} = 10^{\circ}\text{C}$	$V_{H2/uDMHy}$ [ml/min]	T_{uDMHy} [$^{\circ}\text{C}$]	V_{AsH3} [ml/min]	$(V_{As} + V_N)/III$	$V_N/(V_{As} + V_N)$
<i>min</i>	540	5	100	20	50	129,79	0,58
<i>max</i>	670	10	1100	30	300	1530,98	0,994

Do obliczeń ułamków określających skład atmosfery wewnątrz reaktora niezbędne było wyznaczenie ilości związków F_{uDMHy} , F_{TMGa} oraz F_{AsH3} dostarczanych do reaktora. Ilości związków metaloorganicznego (TMGa) i organicznego (uDMHy) (równoznacznych z prędkością ich przepływu) wyznaczono z zależności [133]:

$$F = \frac{V_{H_2/\dot{z}r} \cdot p_m}{(p_s - p_m)}, \quad (6.14)$$

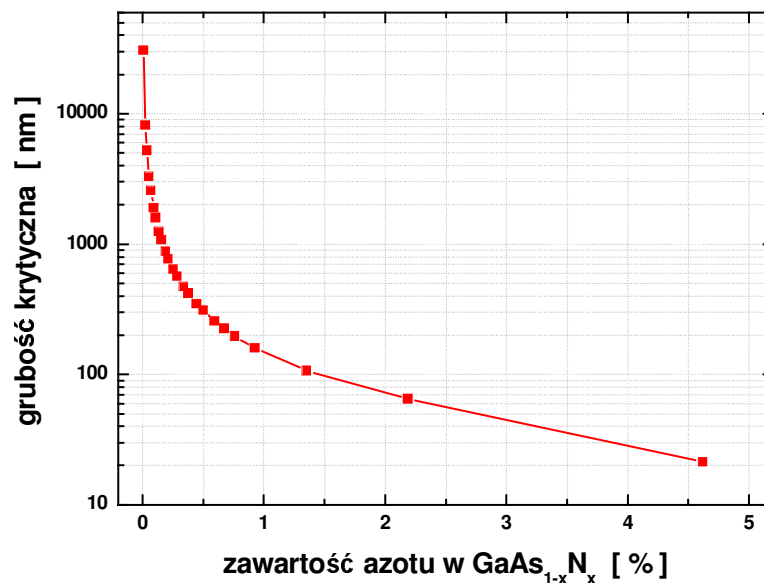
gdzie: $V_{H_2/\dot{z}r}$ – prędkość przepływu gazu nośnego (H_2) przez saturator z materiałem źródłowym, p_s – ciśnienie panujące w systemie MOVPE, p_m – ciśnienie cząstkowe materiału źródłowego. Ciśnienia cząstkowe TMGa oraz uDMHy wyznaczono z zależności ciśnienia cząstkowego w funkcji temperatury $T(K)$ materiału, w której A i B to stałe gazowe:

$$\log p_m = B - \frac{A}{T(K)}. \quad (6.15)$$

Stałe gazowe dla trójmetylku galu i niesymetrycznej dimetylohydrazyny wynoszą [134]:

- TMGa – $A = 1703$, $B = 8,07$
- uDMHy – $A = 1780$, $B = 8,19$

W celu uniknięcia degradacji struktury osadzonej warstwy Ga(As,N), będącej wynikiem relaksacji naprężeń po przekroczeniu grubości krytycznej d_{cr} , niezbędne było określenie czasu osadzania $t_{Ga(As,N)}$ warstw Ga(As,N). Istotnymi informacjami, niezbędnymi do zaprojektowania każdego procesu epitaksji struktur testowych były: szybkości wzrostu, składy i grubości warstw Ga(As,N) wcześniej osadzanych struktur testowych. Grubość krytyczną warstw Ga(As,N) wynikającą z niedopasowania stałych sieci względem GaAs wyznaczono na podstawie zależności 3.14 (rys. 102.).



Rys. 102. Zależność grubości krytycznej warstwy GaAs_{1-x}N_x w funkcji zawartości azotu w warstwie.

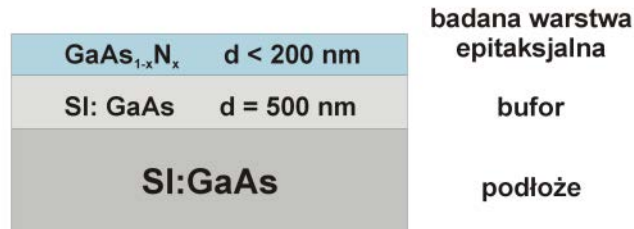
6.2.2. Osadzane heterostrukтуры

Celami badań realizowanych na stanowisku AP-MOVPE było zbadanie korelacji pomiędzy warunkami osadzania a właściwościami osadzanych warstw zawierających azot. Grubości warstw GaAs_{1-x}N_x w osadzanych strukturach testowych określone były między innymi wymaganiami stosowanych technik pomiarowych:

- PVS – spektroskopia fotowoltaiczna (ang. Photo-Voltaic Spectroscopy),
- PR – spektroskopia fotoodbiciowa
- HRXRD – wysokorozdzielcza dyfrakcja rentgenowska (ang. High Resolution X-Ray Diffraction)
- C-V – zmiennoczęstotliwościowa spektroskopia pojemnościowo-napięciowa.

Uwzględniając powyższe, heterostrukтуры GaAs_{1-x}N_x/GaAs osadzano na półizolacyjnych podłożach GaAs o orientacji krystalograficznej (100). Struktury testowe zawierały niedomieszkowane buforowe warstwy GaAs o grubościach 500 nm oraz niedomieszkowane warstwy GaAs_{1-x}N_x z różną zawartością azotu, których grubości nie przekraczały 200 nm (rys. 103.). Temperatury wzrostu osadzanych heterostruktur były stałe dla obu warstw (GaAs oraz Ga(As,N)). Osadzone heterostrukтуры GaAs_{1-x}N_x/GaAs nie zawierały przykrywających warstw (tzw. ang. cap-layer). Taka konstrukcja struktury testowej

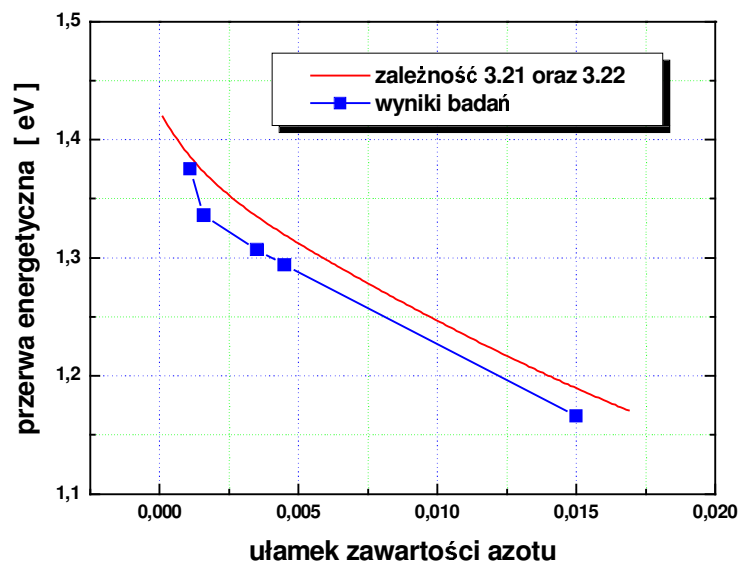
umożliwiła wykonanie szeregu pomiarów parametrów optycznych, elektrycznych i strukturalnych krystalizowanych warstw Ga(As,N).



Rys. 103. Przekrój struktur testowych z warstwą Ga(As,N) osadzanych techniką AP-MOVPE.

6.2.3. Zawartość azotu w osadzanych warstwach

Zawartości azotu w osadzanych warstwach autor wyznaczał z liniowej ważonej interpolacji przerwy energetycznej uwzględniającej zależny od składu współczynnik ugięcia pasm $b(x)$ (zależności 3.21 i 3.22) (rys. 104.). Przyjmowane do obliczeń wartości E_g osadzonego półprzewodnikowego roztworu stałego Ga(As,N) wyznaczano ze zmierzonych widm PR oraz zróżniczkowanych widm PVS. Taki sposób wyznaczania składu osadzonego materiału przyjęto z uwagi na pomijalne różnice między modelami BAC oraz wykorzystanej liniowej ważonej interpolacji w zakresie zawartości N do 3 % (patrz rys. 15.).



Rys.104. Porównanie zależności $E_g = f(x)$ obliczonej z liniowej ważonej interpolacji uwzględniającej zależny od składu współczynnik ugięcia pasm z zależnością $E_g = f(x)$ uzyskaną w trakcie prowadzonych badań.

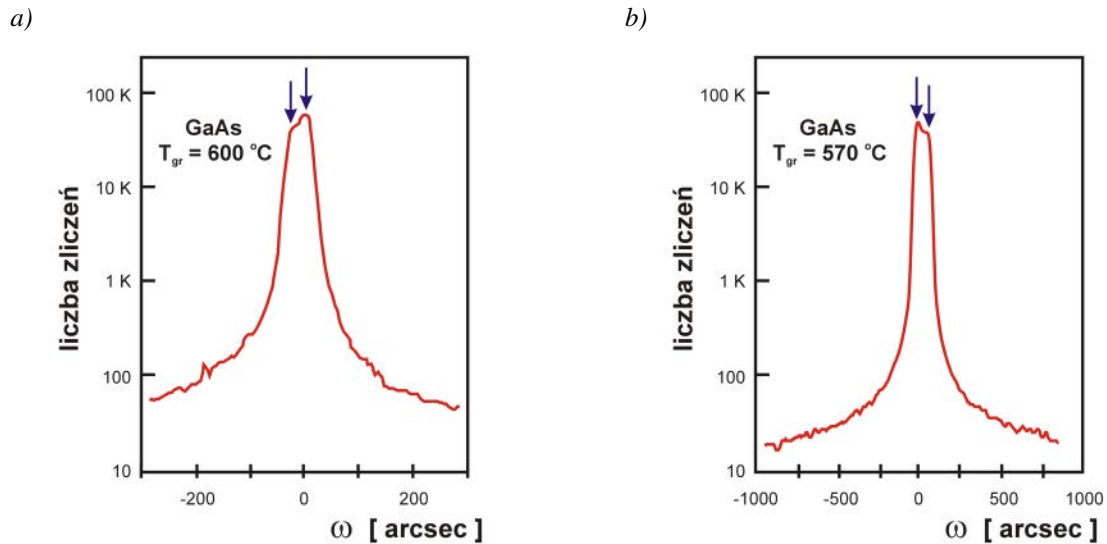
Zgodnie z danymi literaturowymi, oba modele w omawianym zakresie składu, charakteryzują się bardzo dobrą zbieżnością z danymi pomiarowymi. W późniejszym etapie badań autor zweryfikował poprawność sposobu wyznaczania składu. Na rys. 104. porównano zależności $E_g = f(x)$ otrzymane z zastosowanej liniowej interpolacji oraz w wyniku prowadzonych badań. Skład osadzanych warstw wyznaczono na podstawie pomiarów HRXRD. Biorąc pod uwagę duże niepewności pomiarów wynikające z charakteru wbudowywania się azotu w strukturę materiału (o czym była mowa w rozdziale 3.2.) autor uważa, że uzyskano dobrą zgodność z wybranym modelem.

6.2.4. Niskotemperaturowy GaAs

Analizując warunki wzrostu warstw zawierających azot (patrz rozdział 6.1.) spodziewano się bardzo małej efektywności wbudowywania się azotu w strukturę Ga(As,N) przy temperaturze wzrostu optymalnej do osadzania GaAs (760 °C). Zwiększenie efektywności wbudowywania się azotu w osadzane warstwy uzyskano w wyniku obniżenia temperatury wzrostu. Jak wielokrotnie podkreślano, obniżenie temperatury osadzania wpływa niekorzystnie na właściwości krystalizujących materiałów. Wraz z obniżeniem T_{gr} rośnie efektywność wbudowywania się atomów i/lub molekuł będących składnikami atmosfery gazowej wewnątrz reaktora. Prowadzi to do wzrostu koncentracji defektów, a tym samym pogorszenia właściwości optycznych i elektrycznych. Konieczna okazała się więc ponowna optymalizacja warunków wzrostu warstw GaAs mająca na celu zwiększenie efektywności wbudowywania się N w takie warstwy, przy jednoczesnym zapewnieniu odpowiednich właściwości warstw epitaksjalnych. Dla technologii warstw Ga(As,N) opracowanie technologii GaAs dla zupełnie innych zakresów parametrów technologicznych okazało się kluczowym zagadnieniem.

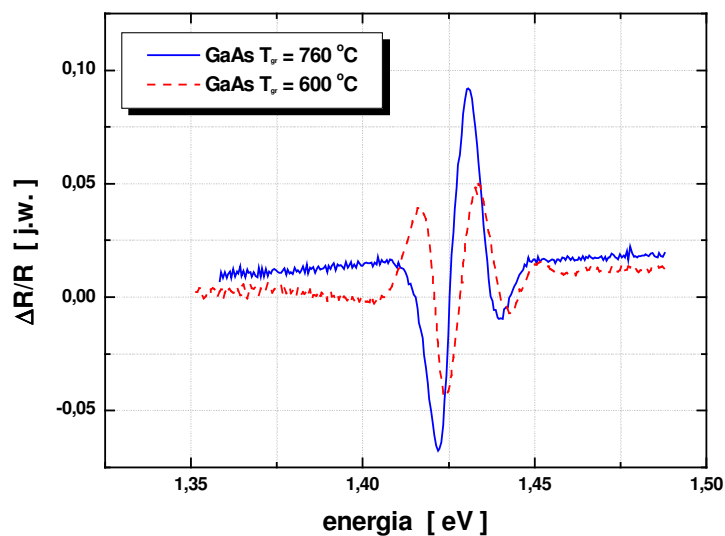
We wstępnej fazie badań przeanalizowano wpływ temperatury osadzania na właściwości warstw GaAs. Osadzono struktury GaAs/GaAs zawierające niskotemperaturowe warstwy GaAs o grubościach 0,5 μm . Zmierzono widma fotoodbicia i krzywe odbić wykonanych struktur. Tym samym potwierdzono pogorszenie właściwości strukturalnych i optycznych warstw GaAs osadzanych w niższych temperaturach. Na prezentowanych krzywych odbić struktur z warstwami GaAs osadzonymi w temperaturach: $T_{gr} = 600$ °C oraz $T_{gr} = 570$ °C widać poszerzenie otrzymanego od GaAs refleksu (rys. 105.). Poszerzenie to jest

wynikiem nałożenia się dwóch refleksów: pochodzącego od podłoża oraz niskotemperaturowej warstwy epitaksjalnej.



Rys.105. Krzywe odbić struktur GaAs/GaAs z warstwami GaAs osadzonymi w temperaturach: a) $T_{gr} = 600\text{ °C}$, b) $T_{gr} = 570\text{ °C}$ (strzałkami zaznaczono nakładające się refleksy).

Struktura z niskotemperaturową warstwą GaAs charakteryzuje się gorszymi właściwościami optycznymi (poszerzenie oscylacji na widmie PR). Na rys. 106. porównano widmo PR struktur z warstwami GaAs osadzonymi w temperaturach: 760 °C i 600 °C . Poszerzenie widma PR struktury z niskotemperaturową warstwą GaAs jest wynikiem mierzonego sygnału od podłoża i warstwy epitaksjalnej.



Rys.106. Widma PR struktur GaAs/GaAs z warstwami GaAs osadzonymi w optymalnych warunkach oraz w temperaturze 600 °C .

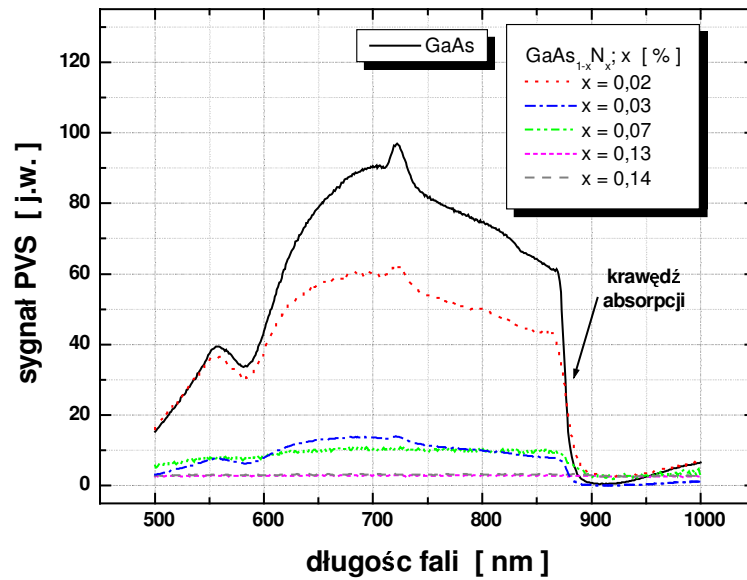
6.2.5. Wzrost i charakteryzacja heterostruktur $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}$

Tak jak wspomniano, wstępne badania dotyczące wzrostu heterostruktur $\text{Ga}(\text{As},\text{N})/\text{GaAs}$ autor prowadził przy stałych optymalnych dla wzrostu GaAs parametrach procesu epitaksji. Zachowując stały całkowity przepływ gazów reakcyjnych przez reaktor ($V_{\text{H}_2\text{run}} = \text{const} \approx 11 \text{ l/min}$) do mieszaniny gazów reakcyjnych doprowadzanych do reaktora dodano wodór nasycony parami związku źródłowego azotu. Pierwszą serię procesów epitaksjalnych autor przeprowadził dla $V_{\text{H}_2/\text{uDMHy}} = 100 \text{ ml/min}$. W celu zwiększenia efektywności wbudowywania się azotu obniżano temperaturę osadzania T_{gr} . Dla temperatur osadzania z zakresu od $670 \text{ }^\circ\text{C}$ do $570 \text{ }^\circ\text{C}$ oraz stałych następujących parametrów wzrostu:

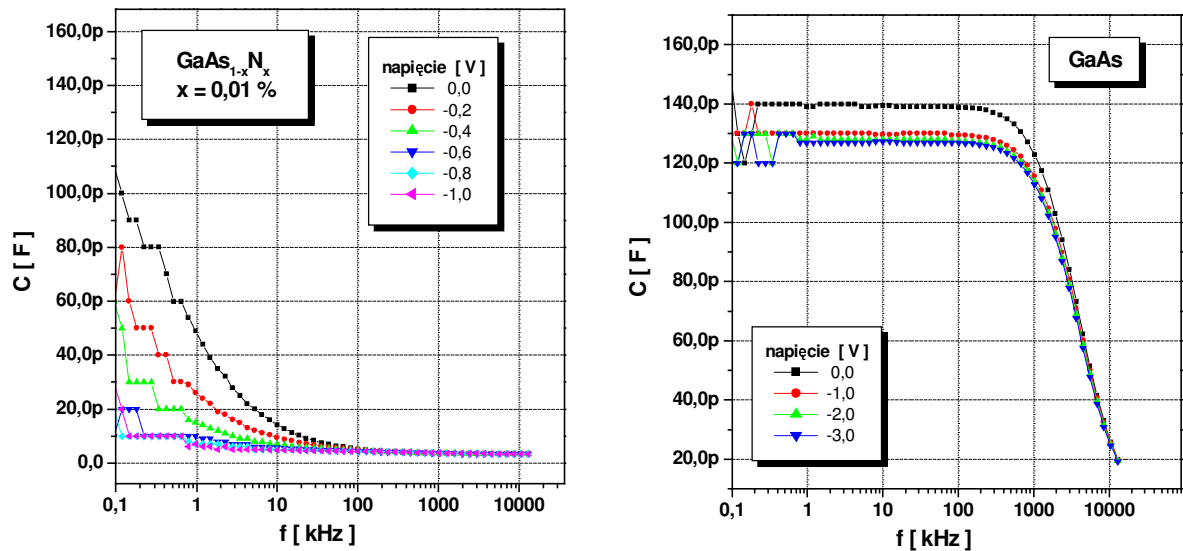
- $V_{\text{H}_2/\text{uDMHy}} = 100 \text{ ml/min}$
- $T_{\text{uDMHy}} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$
- $V_{\text{H}_2/\text{TMGa}} = 10 \text{ ml/min}$
- $T_{\text{TMGa}} = 10 \text{ }^\circ\text{C}$
- $V_{\text{AsH}_3} = 300 \text{ ml/min}$
- $V_{\text{H}_2\text{run}} \approx 11 \text{ l/min}$
- $V_{\text{N}}/(V_{\text{N}}+V_{\text{As}}) = 0,58$
- $(V_{\text{N}}+V_{\text{As}})/\text{III} = 129$

otrzymano niewielkie, nie przekraczające $0,15 \%$, zawartości azotu w osadzanych warstwach. Dla wykonanych struktur, wraz z niewielkim przesunięciem długofalowego progu absorpcji, zaobserwowano znaczne osłabienie sygnału PVS (rys. 107.) wraz ze wzrostem ilości wbudowanego azotu w osadzaną warstwę $\text{Ga}(\text{As},\text{N})$. Pomiarы pojemnościowo-częstotliwościowe, złącza Shottky'ego $\text{Ga}(\text{As},\text{N})/\text{rtęć}$, dla różnych napięć polaryzujących wykazały pogorszenie właściwości elektrycznych wykonanych warstw $\text{Ga}(\text{As},\text{N})$ w porównaniu do warstw GaAs . Na rys. 108. pokazano charakterystyki pojemnościowo-częstotliwościowe złącz Shottky'ego utworzonych w połączeniu rtęci z $\text{Ga}(\text{As},\text{N})$ o zawartości azotu około $0,01 \%$ oraz warstwą, w przypadku której nie stwierdzono obecności wbudowanego azotu. Pojemności obu złącz są zależne nie tylko od częstotliwości, ale również od wartości przyłożonego napięcia. Wspomnieć należy, że dla dobrej jakości warstw GaAs , osadzanych w optymalnych warunkach, pojemność ta jest niezależna od częstotliwości (w przedstawianym zakresie częstotliwości) oraz wartości napięcia i wynosi około 3 pF . Zmiana mierzonej pojemności złącza wskazuje na silne zdefektowanie powierzchniowej warstwy epitaksjalnej. W wyniku zdefektowania struktury półprzewodnika w obrębie pasma zabronionego powstają stany pułapkowe. Energia tych stanów zależna jest od charakteru

defektów. Zmianę pojemności złącza przy zmianie częstotliwości pomiarowej otrzymujemy w wyniku zapełniania się i zwalniania stanów pułapkowych o różnych energiach.



Rys. 107. Widma PVS heterostruktur z warstwami epitaksjalnymi Ga(As,N) o różnej zawartości azotu.

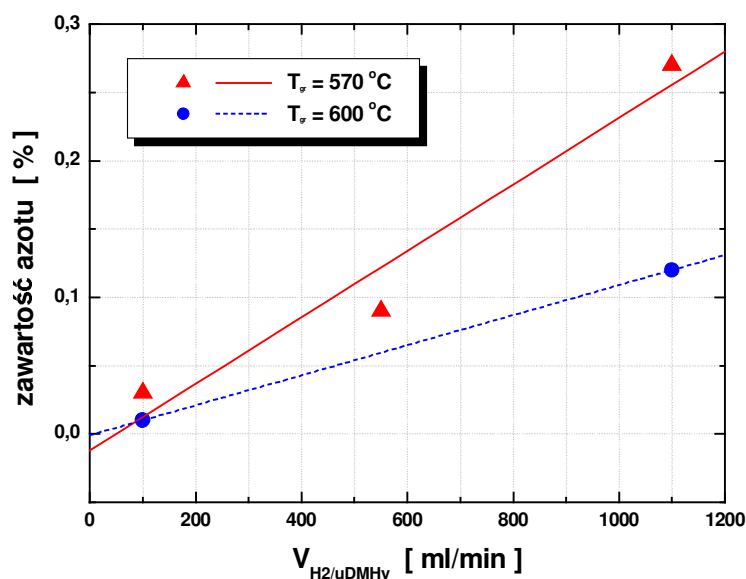


Rys. 108. Zmiana pojemności złącza Shottky'ego: Ga(As,N)/Hg oraz GaAs/Hg w funkcji częstotliwości dla różnych napięć polaryzujących złącze.

W wyniku prowadzonych badań dla ustalonych parametrów technologicznych:

- $T_{gr} = 600 \text{ }^{\circ}\text{C}$
- $T_{uDMHy} = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$
- $V_{H_2/TMGa} = 10 \text{ ml/min}$
- $T_{TMGa} = 10 \text{ }^{\circ}\text{C}$
- $V_{AsH_3} = 300 \text{ ml/min}$
- $V_{H_2run} \approx 11 \text{ l/min}$

zwiększając ilość dostarczanego do reaktora materiału źródłowego uDMHy ze 100 ml/min do 1100 ml/min nie uzyskano znacznego zwiększenia zawartości azotu w osadzanych warstwach. Wraz ze wzrostem przepływu $V_{H_2/uDMHy}$ zmianie uległy wartości ułamków $V_N/(V_N+V_{As})$ oraz $(V_N+V_{As})/III$ z 0,58 do 0,938 oraz ze 130 do 882 odpowiednio. Większe zmiany zawartości azotu w osadzanych warstwach przy zmianach przepływu $V_{H_2/uDMHy}$ otrzymano po obniżeniu temperatury osadzania do $570 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Zmiany zawartości azotu w osadzanych warstwach Ga(As,N), dla wymienionych dwóch temperatur osadzania T_{gr} , od szybkości przepływu wodoru przez saturator z uDMHy pokazano na rysunku 109.



Rys. 109. Zmiany zawartości azotu w warstwach Ga(As,N) od szybkości przepływu wodoru przez saturator z uDMHy) dla temperatur osadzania $T_{gr} = 570 \text{ }^{\circ}\text{C}$ oraz $T_{gr} = 600 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

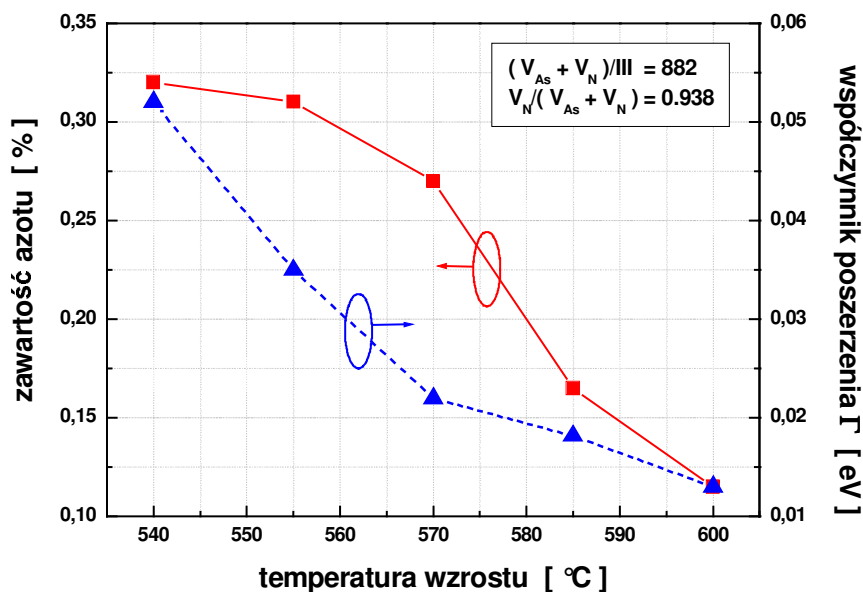
Znaczące zwiększenie zawartości azotu w warstwach Ga(As,N), osadzanych techniką MOVPE przy ciśnieniu atmosferycznym, autor uzyskał po zwiększeniu przepływu wodoru przez saturator z niesymetryczną dimetylohydrazyną i obniżeniu temperatury osadzania. Dla następujących stałych parametrów:

- $V_{H_2/uDMHy} = 1100 \text{ ml/min}$
- $T_{uDMHy} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$
- $V_{H_2/TMGa} = 10 \text{ ml/min}$
- $T_{TMGa} = 10 \text{ }^\circ\text{C}$
- $V_{AsH_3} = 300 \text{ ml/min}$
- $V_{H_2run} \approx 11 \text{ l/min}$

w wyniku których zapewniono ułamki molowe:

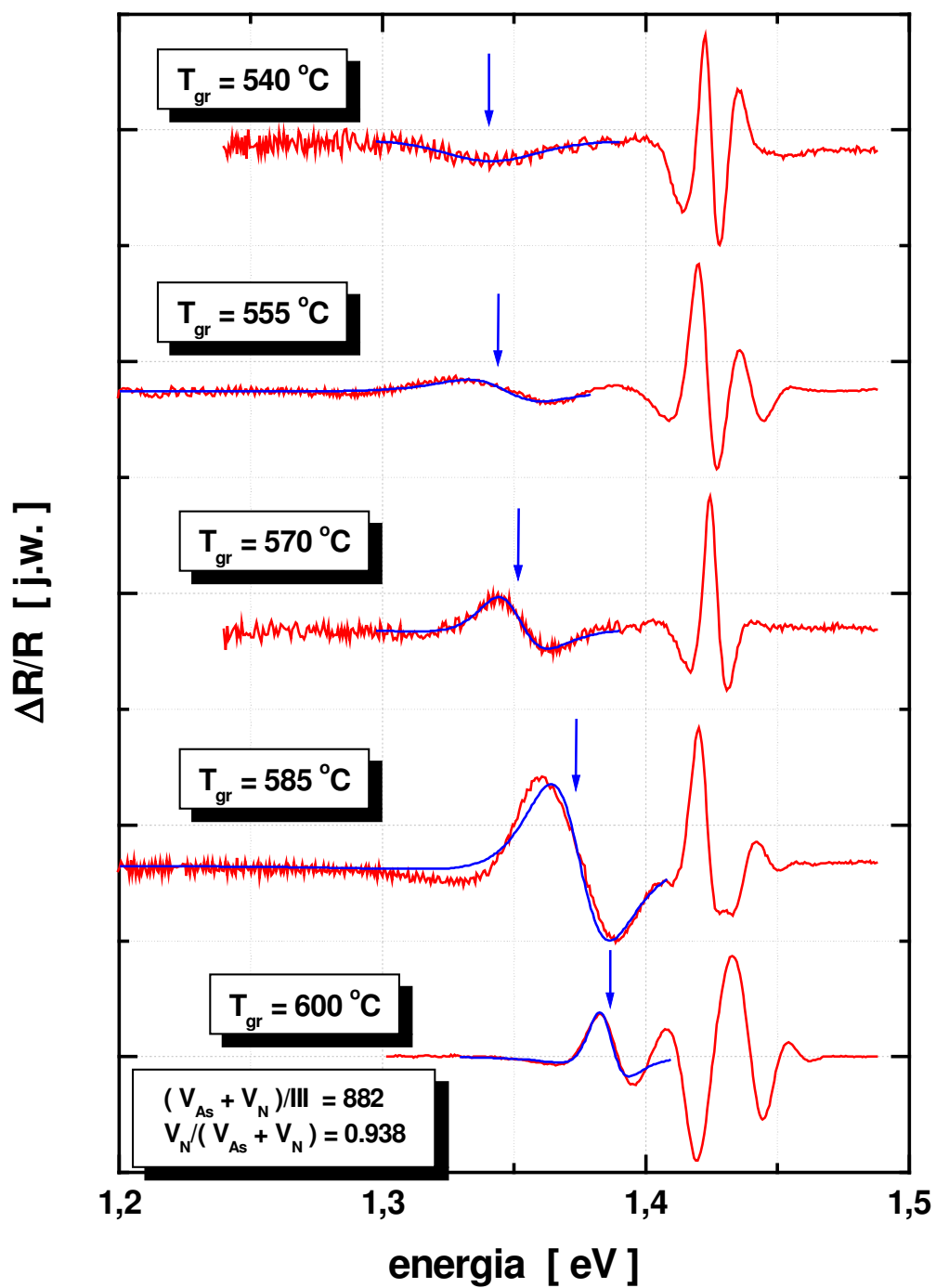
- $V_N/(V_N+V_{As}) = 0,938$
- $(V_N+V_{As})/III = 882$

autor wykonał serię struktur testowych, które osadzano w różnych temperaturach z zakresu od $540 \text{ }^\circ\text{C}$ do $600 \text{ }^\circ\text{C}$. W rezultacie otrzymano warstwy Ga(As,N) z zawartościami azotu od $0,12 \%$ do $0,32 \%$ (rys. 110.).



Rys. 110. Zależność zawartości azotu w warstwach Ga(As,N) oraz współczynnika poszerzenia odpowiadającej warstwie Ga(As,N) oscylacji na widmie PR od temperatury osadzania.

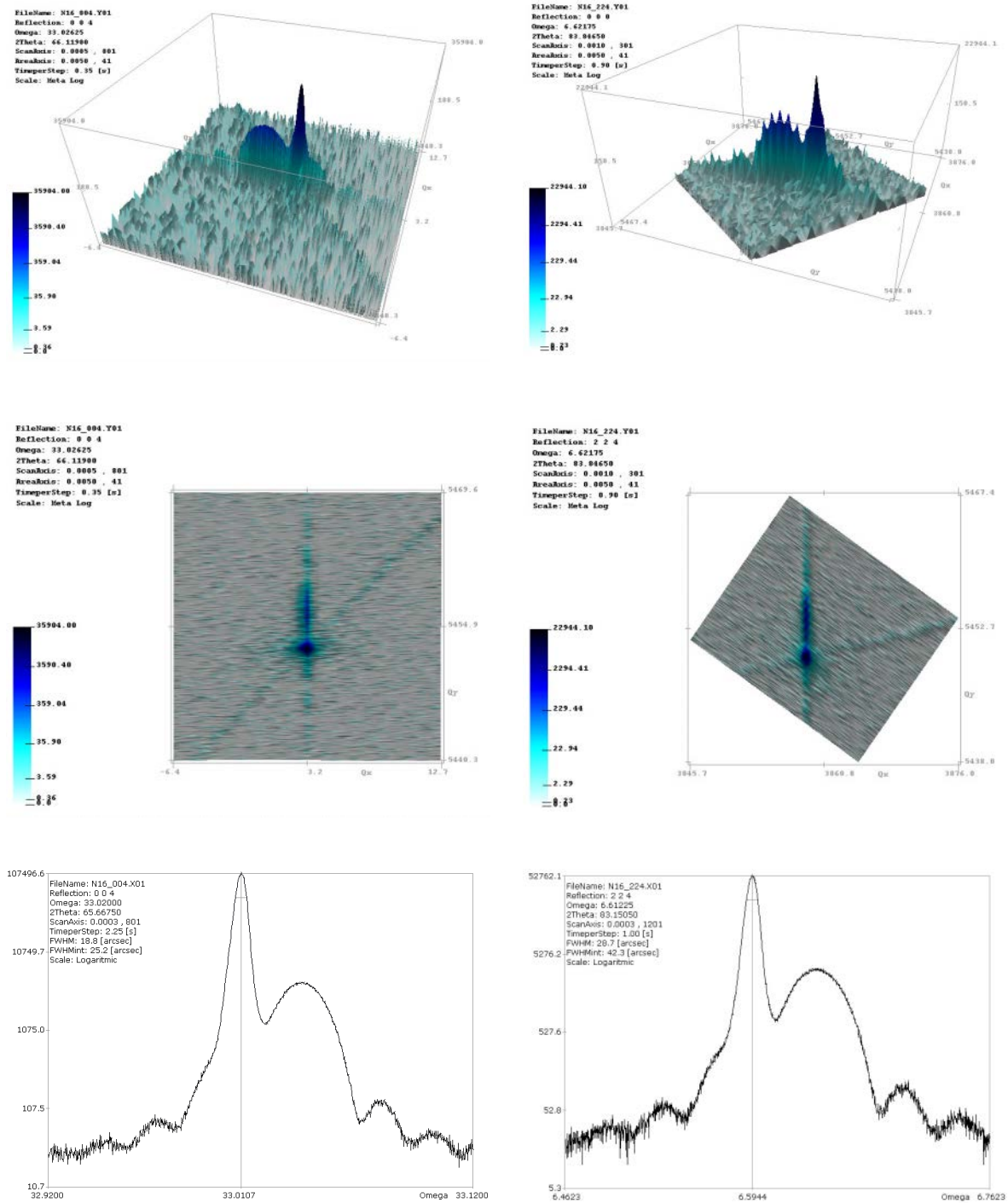
Na rysunku 111. pokazano widma PR osadzonych heterostruktur. Wraz ze wzrostem zawartości azotu w Ga(As,N) obserwujemy przesunięcie oscylacji w kierunku mniejszych energii, poszerzenie oscylacji Γ oraz zmniejszenie amplitudy obserwowanej oscylacji. Dwa ostatnie potwierdzają pogorszenie właściwości optycznych warstw Ga(As,N) przy wzroście zawartości azotu w strukturze.



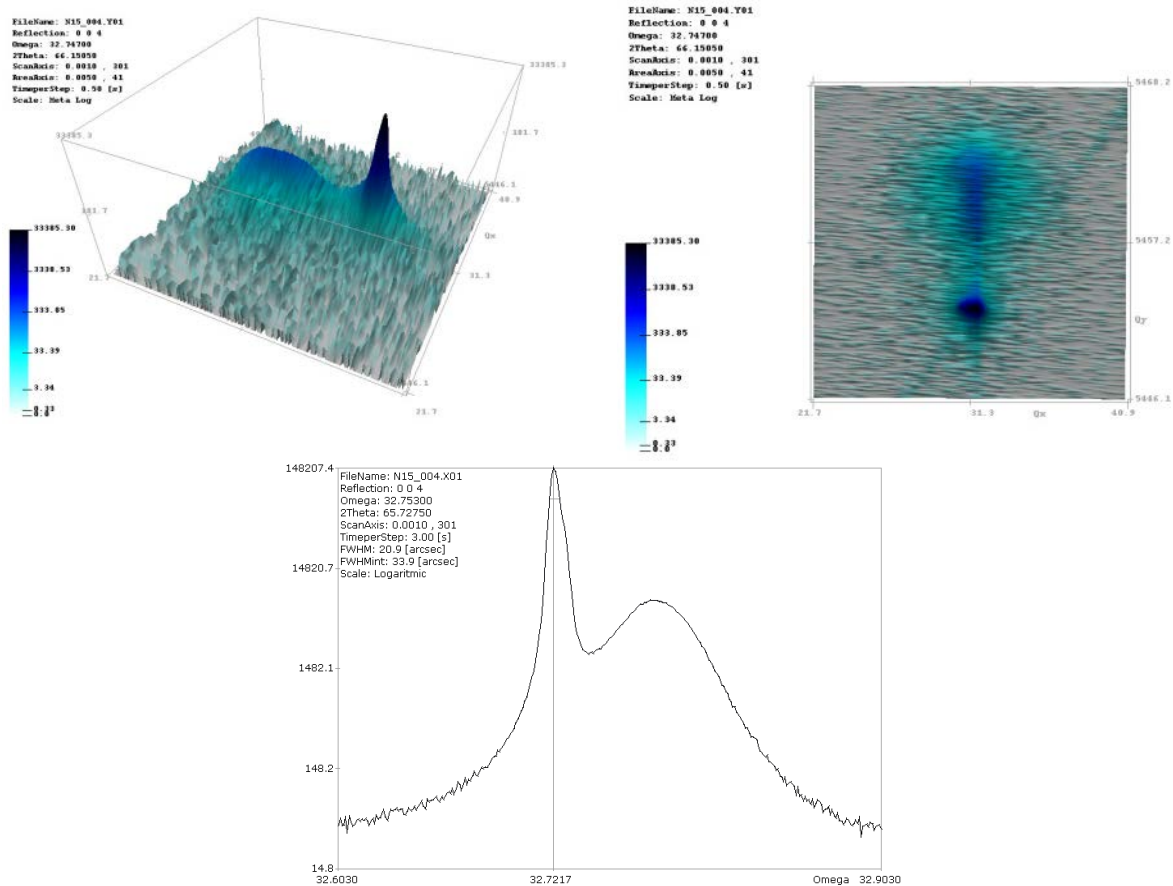
Rys. 111. Widma PR heterostruktur Ga(As,N)/GaAs osadzanych w różnych temperaturach z zakresu 540 °C ÷ 600 °C.

Na potrzeby analizy jakości krystalograficznej warstw Ga(As,N) przeprowadzono pomiary krzywych odbić i map sieci odwrotnych osadzanych heterostruktur. Pomiary te pozwoliły na bieżącą kontrolę i weryfikację techniki wzrostu heterostruktur Ga(As,N)/GaAs. Wzrost odległości kątowej pomiędzy pikami podłożowym i warstwy Ga(As,N) świadczy o zmniejszeniu parametru sieciowego epitaksjalnej warstwy zawierającej azot, w stosunku do parametru sieciowego GaAs, będącego wynikiem obecności azotu w warstwie Ga(As,N). Wyjaśnienia wymaga, że obecność oscylacji interferencyjnych (Pendellösung'a) jest wynikiem dobrej jakości strukturalnej osadzanych heterostruktur, a przede wszystkim granic rozdziału. Dla warstw zdefektowanych oscylacje te nie są obserwowane, a refleksy ulegają poszerzeniu. Pomiary map sieci odwrotnej dają pełniejszą informację o jakości strukturalnej osadzonego materiału w porównaniu do pomiarów krzywych odbić. Na ich podstawie uzyskać można informacje o stopniu mozaikowatości warstw, defektach, naprężeniach oraz stopniu zrelaksowania warstw. Położenie węzłów sieci odwrotnej warstwy i podłoża na jednej linii równoległej do osi Y oraz brak poszerzenia tych węzłów w kierunku równoległym do osi X, świadczy o całkowitym naprężeniu warstwy Ga(As,N) i jej wysokiej jakości strukturalnej.

Dla omawianych struktur epitaksjalnych, przy zachowaniu stałego czasu osadzania warstw Ga(As,N) zaobserwowano relaksację naprężeń w warstwach o większej zawartości azotu. Na rys. 112. oraz rys. 113. pokazano mapy sieci odwrotnych oraz krzywe odbić heterostruktur z warstwami Ga(As,N) z zawartościami azotu równymi 0,17 % oraz 0,31 % odpowiednio. Na krzywej odbicia oraz mapach sieci odwrotnej, heterostruktury z warstwą Ga(As,N) zawierającą 0,31 % azotu, oscylacje interferencyjne nie są obserwowane. Dodatkowo, na mapie sieci odwrotnej (rys. 113.) widać poszerzenie refleksów (0 0 4) GaAs oraz Ga(As,N). Wskazuje to na częściową relaksację naprężeń i pogorszenie jakości strukturalnej omawianej heterostruktury w stosunku do heterostruktury z 0,17 % zawartością azotu w warstwie Ga(As,N).



Rys. 112. Krzywe odbić oraz mapy sieci odwrotnej heterostruktury Ga(As,N)/GaAs zawierającej warstwę Ga(As,N) z zawartością azotu równą 0,17 %. Po lewej stronie przedstawiono wyniki pomiarów dla refleksu 0 0 4, po prawej dla refleksu (2 2 4).

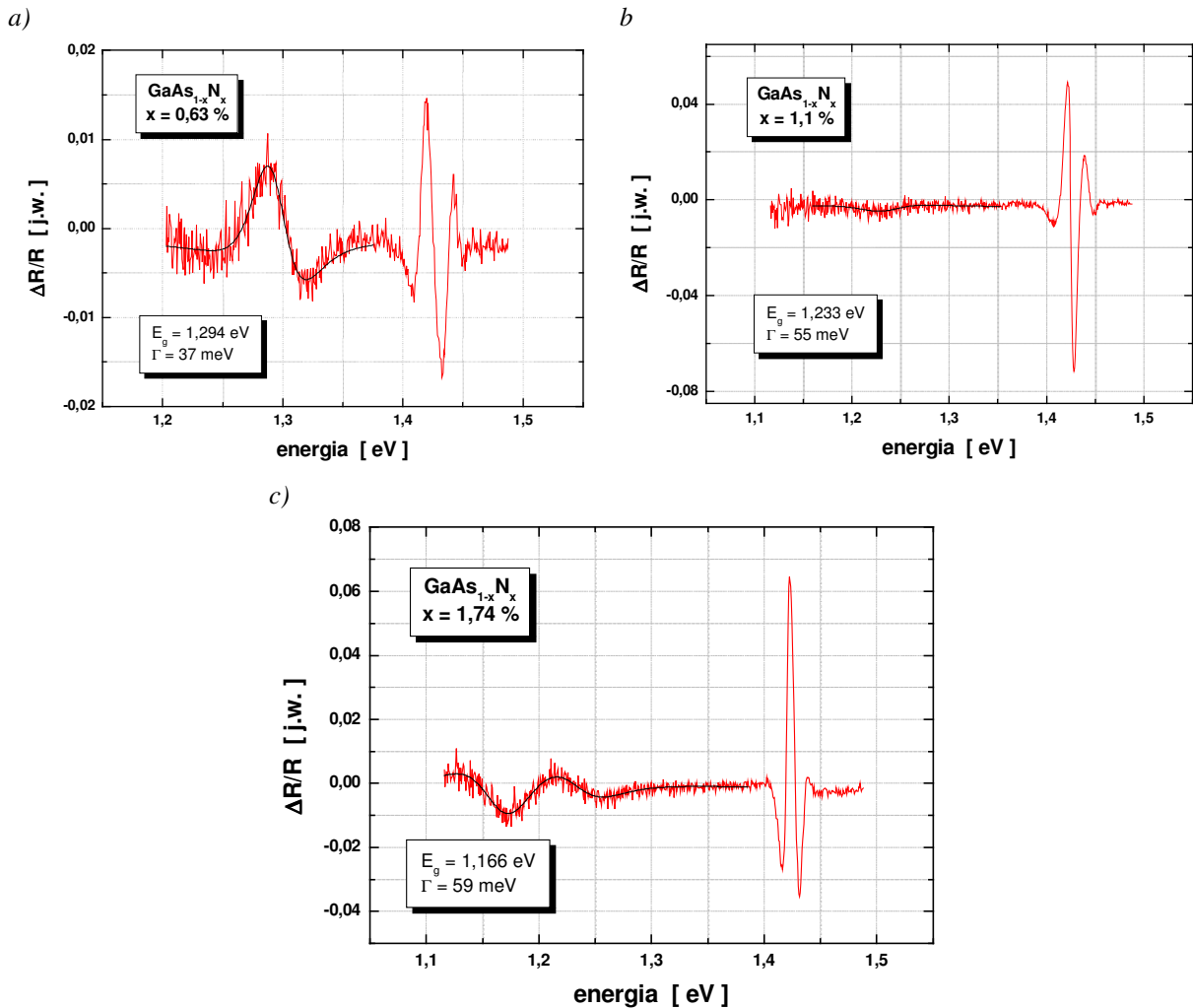


Rys. 113. Krzywa odbicia oraz mapy sieci odwrotnej (dla refleksu (0 0 4)) heterostruktury Ga(As,N)/GaAs zawierającej warstwę Ga(As,N) z zawartością azotu równą 0,31 %.

Z omówionych wyżej wyników badań jasno wynika, że wzrost zawartość azotu w osadzanych warstwach Ga(As,N) uzyskuje się zwiększając ilość materiału źródłowego azotu w mieszaninie gazów doprowadzanych do reaktora. Obniżenie temperatury wzrostu także zwiększa efektywność wbudowywania się azotu w strukturę osadzanego materiału. Zbyt niska temperatura wzrostu powoduje jednak znaczne pogorszenie jakości osadzanych warstw. W celu zwiększenia ilości cząsteczek dimetylohydrazyny doprowadzanych do reaktora zwiększono temperaturę materiału źródłowego azotu. W wyniku zmiany T_{uDMHy} możliwe było zwiększenie wartości ułamków $V_N/(V_N+V_{As})$ oraz $(V_N+V_{As})/III$ określających skład atmosfery gazowej w reaktorze. Kolejną serię struktur testowych osadzono w warunkach określonych następującymi stałymi parametrami:

- $T_{gr} = 575 \text{ }^\circ\text{C}$
- $T_{uDMHy} = 30 \text{ }^\circ\text{C}$
- $V_{H_2/TMGa} = 10 \text{ ml/min}$
- $T_{TMGa} = 10 \text{ }^\circ\text{C}$
- $V_{H_2run} \approx 11 \text{ l/min}$
- $(V_N+V_{As})/III = 1462$

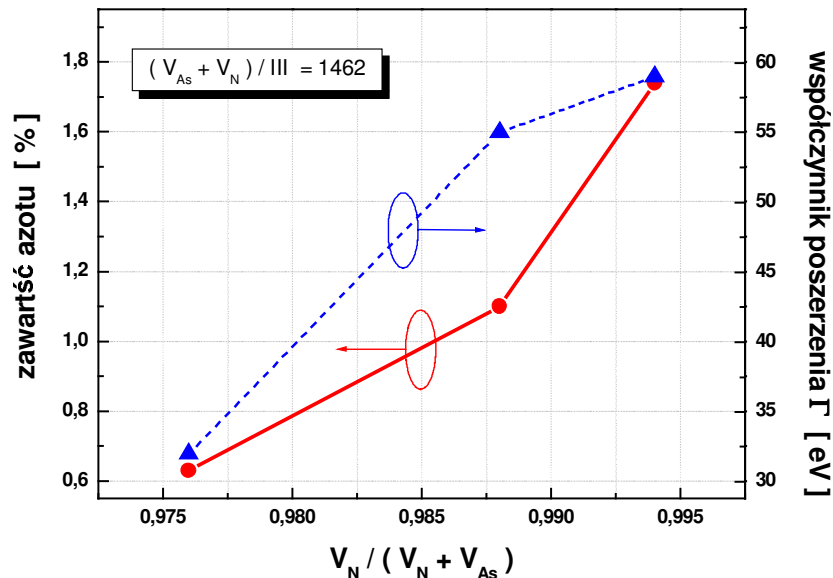
Przy tak dobranych parametrach procesów epitaksjalnych, dla różnych proporcji atomów azotu w stosunku do całkowitej ilości atomów grupy V w atmosferze gazowej, osadzono warstwy Ga(As,N) zawierające od 0,63 % do 1,74 % azotu. Widma PR heterostruktur Ga(As,N)/GaAs z warstwami $\text{GaAs}_{0,9937}\text{N}_{0,0063}$, $\text{GaAs}_{0,989}\text{N}_{0,011}$ oraz $\text{GaAs}_{0,9826}\text{N}_{0,0174}$ pokazano na rys. 114.



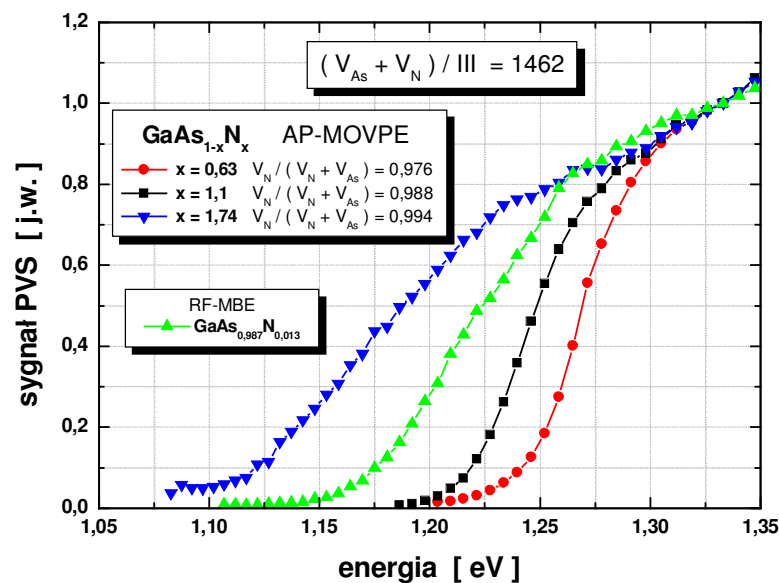
Rys. 114. Widma PR heterostruktur Ga(As,N)/GaAs z warstwami: a) $\text{GaAs}_{0,9937}\text{N}_{0,0063}$, b) $\text{GaAs}_{0,989}\text{N}_{0,011}$, c) $\text{GaAs}_{0,9826}\text{N}_{0,0174}$.

Autor przeanalizował wpływ wartości ułamka $V_N/(V_N+V_{As})$, przy $(V_N+V_{As})/III = \text{const}$, na zawartość azotu w osadzanych warstwach oraz na jakość optyczną osadzonych warstw (rys. 115.). Wraz ze wzrostem zawartości azotu w stopie Ga(As,N) zwiększa się współczynnik poszerzenia Γ . Z pomiarów PVS otrzymano zbieżne do pomiarów PR wyniki dotyczące jakości optycznej warstw Ga(As,N). Warstwy z większą zawartością azotu charakteryzują się większym rozmyciem krawędzi absorpcji, co daje informację analogiczną

do współczynnika poszerzenia. Widma PVS heterostruktur Ga(As,N)/GaAs z warstwami GaAs_{0,9937}N_{0,0063}, GaAs_{0,989}N_{0,011} oraz GaAs_{0,9826}N_{0,0174} pokazano na rys. 116. Dla porównania właściwości optycznych warstw osadzanych różnymi technikami (AP-MOVPE, RF-MBE) pokazano również widmo PVS heterostruktury GaAs_{0,987}N_{0,013}/GaAs osadzonej techniką epitaksji z wiązek molekularnych z zastosowaniem plazmy azotowej.

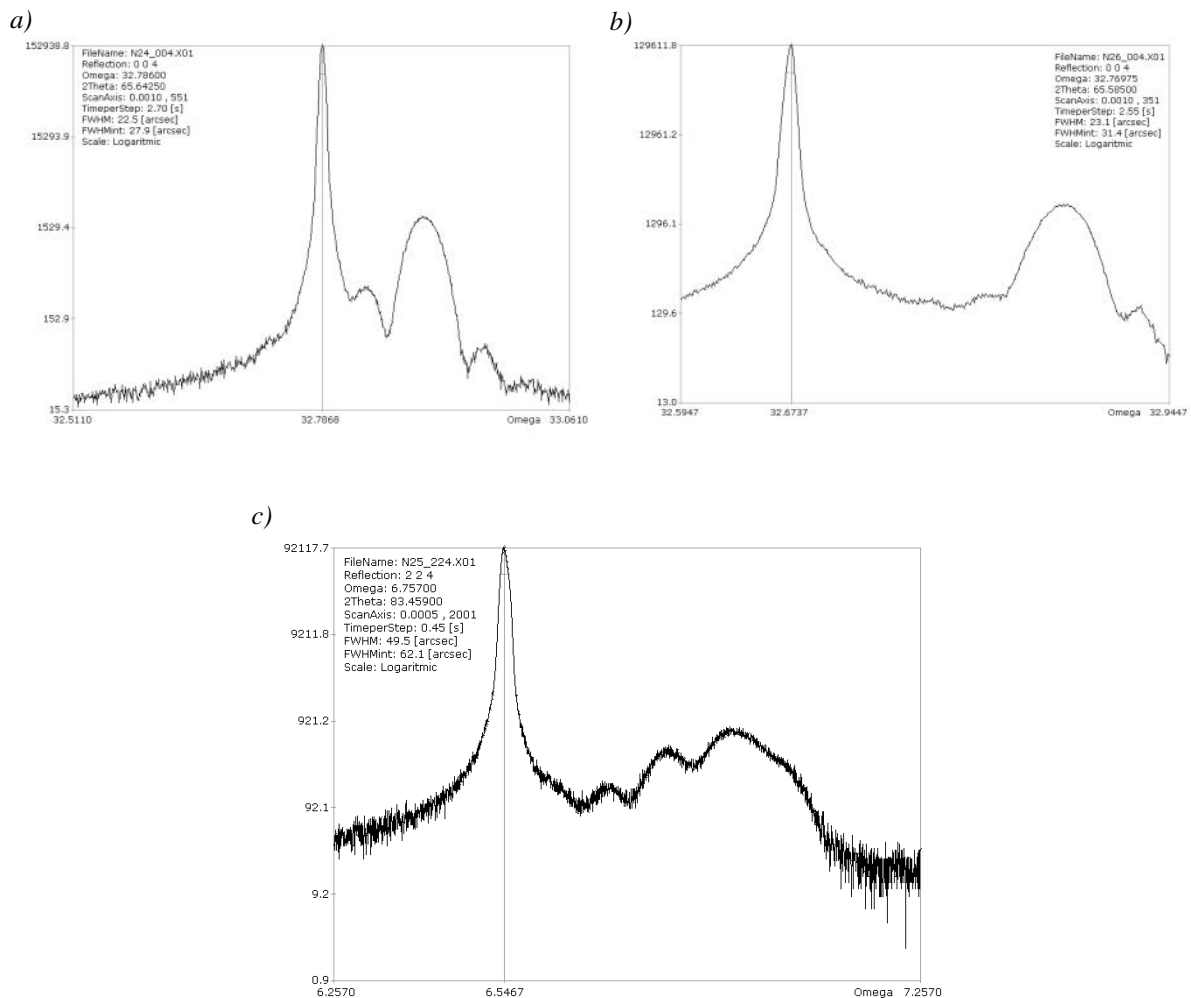


Rys. 115. Zmiana zawartości azotu w warstwach Ga(As,N) oraz współczynnika poszerzenia w funkcji ułamka $V_N/(V_N+V_{As})$, przy $(V_N+V_{As})/III = 1462 = const.$

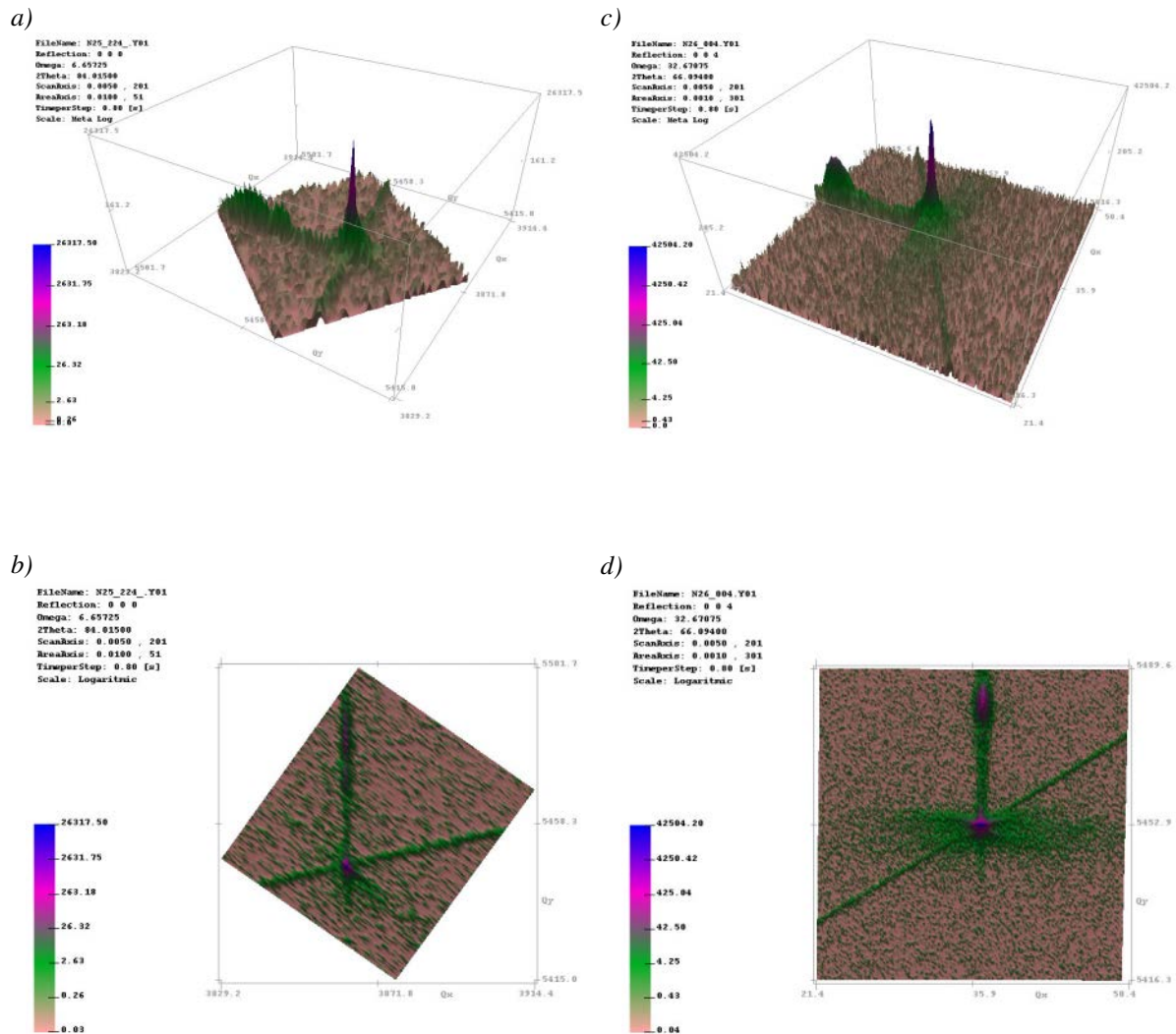


Rys. 116. Widma PVS heterostruktur Ga(As,N)/GaAs z warstwami GaAs_{0,9937}N_{0,0063}, GaAs_{0,989}N_{0,011} oraz GaAs_{0,9826}N_{0,0174}.

Pomiary krzywych odbić wykazały bardzo dobrą jakość strukturalną osadzonych heterostruktur Ga(As,N)/GaAs z warstwami GaAs_{0,9937}N_{0,0063}, GaAs_{0,989}N_{0,011} oraz GaAs_{0,9826}N_{0,0174}. Wszystkie otrzymane krzywe odbić charakteryzowały się obecnością oscylacji interferencyjnych, co potwierdza wysoką jakość strukturalną osadzonych warstw (rys. 117.). Wyniki te zostały potwierdzone przez pomiary map sieci odwrotnej (rys. 118.), które wykazały całkowite naprężenie warstw Ga(As,N).

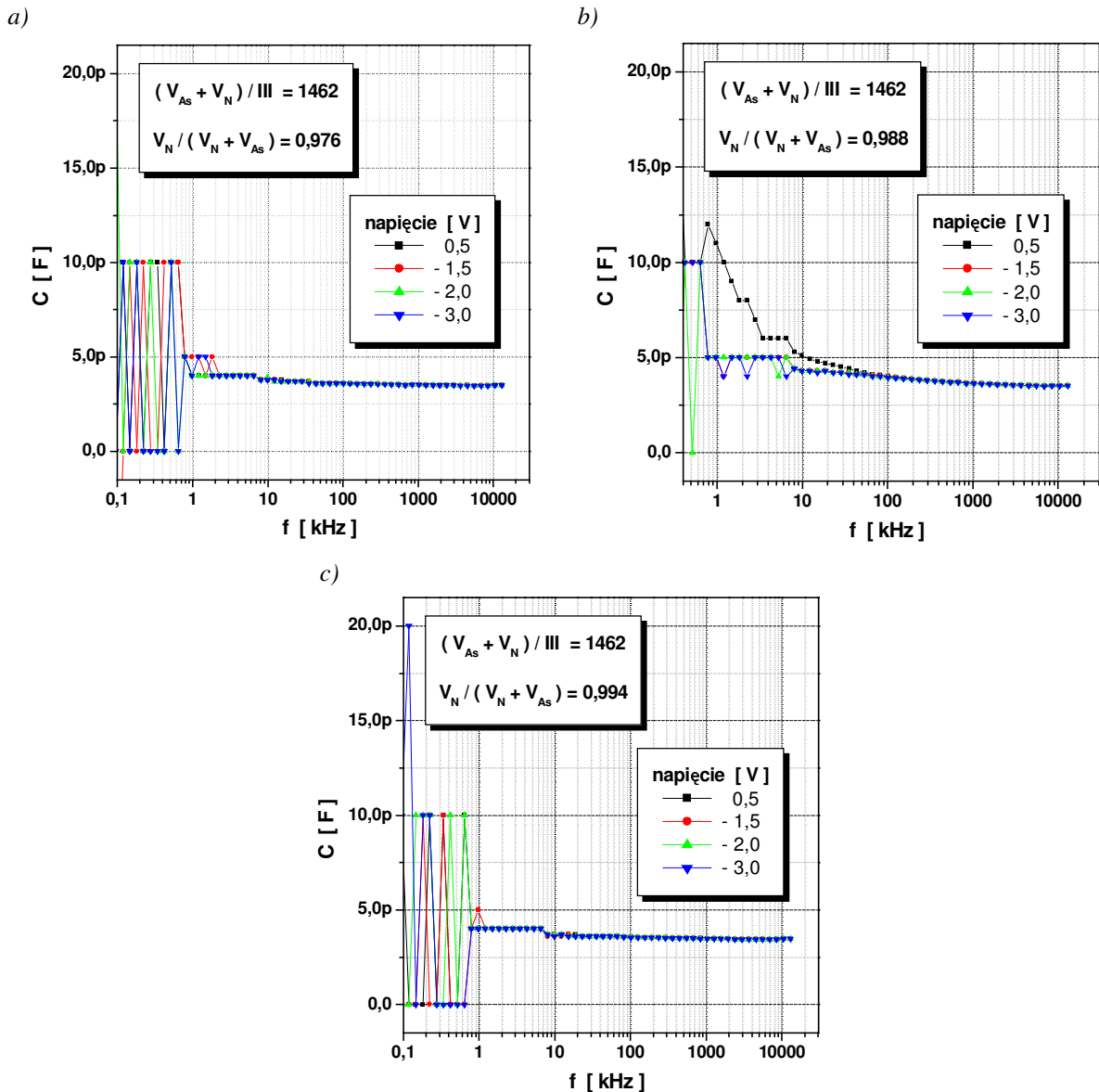


Rys. 117. Krzywe odbić (mierzone względem refleksu (0 0 4) lub (2 2 4) GaAs) heterostruktur Ga(As,N)/GaAs zawierających warstwy Ga(As,N) z zawartościami azotu równymi: a) 0,63 % - względem refleksu (0 0 4), b) 1,1 % - względem refleksu (0 0 4), c) 1,74 % - względem refleksu (2 2 4).



Rys. 118. Mapy sieci odwrotnej (mierzone względem refleksu (0 0 4) lub (2 2 4) GaAs) heterostruktur Ga(As,N)/GaAs zawierających warstwy Ga(As,N) o zawartościach azotu równych: a), b) 1,74 % (po lewej) - względem refleksu (2 2 4) oraz c), d) 1,1 % (po prawej) - względem refleksu (0 0 4).

Zwiększenie wartości ułamka $V_N/(V_N+V_{As})$ uzyskano między innymi w wyniku zmniejszenia ilości doprowadzanego do reaktora arsenowodoru V_{AsH_3} . Wraz ze zmniejszeniem przepływu AsH_3 przez reaktor uzyskano poprawę parametrów elektrycznych osadzanych warstw Ga(As,N). Warstwy $GaAs_{1-x}N_x$ z zawartościami azotu równymi $x = 0,63 \%$, $x = 1,1 \%$ oraz $x = 1,74 \%$, charakteryzują się właściwościami elektrycznymi porównywalnymi z właściwościami warstw GaAs osadzanych przy optymalnych dla GaAs parametrach procesu epitaksjalnego. Pomiaru pojemnościowo-częstotliwościowe wykazały brak wpływu napięcia i częstotliwości pomiarowej na pojemność złącza Ga(As,N)/Hg (rys. 119.). Świadczy to o małym stopniu zdefektowania epitaksjalnych warstw Ga(As,N). Niewielkie zmiany pojemności dla niskich częstotliwości pomiarowych są wynikiem ograniczeń metody pomiarowej.



Rys. 119. Zmiana pojemności złącz Shottky'ego Ga(As,N)/Hg w funkcji częstotliwości dla różnych napięć polaryzujących złącze. Wyniki pomiarów dotyczą struktur z warstwami: a) GaAs_{0,9937}N_{0,0063}, b) GaAs_{0,989}N_{0,011} oraz c) GaAs_{0,9826}N_{0,0174}.

6.2.6. Podsumowanie

W trakcie badań dotyczących wzrostu heterostruktur Ga(As,N)/GaAs techniką MOVPE przy ciśnieniu atmosferycznym autor zbadał wpływ parametrów technologicznych:

- T_{gr} – temperatury wzrostu
- $V_{H_2/TMGa}$ – przepływu wodoru przez saturator z TMGa
- V_{AsH_3} – przepływu roztworu arsenowodoru przez reaktor
- $V_{H_2/uDMHy}$ – przepływu wodoru przez saturator z uDMHy

- T_{uDMHy} – temperatury uDMHy w saturatorze
- $(V_{\text{As}} + V_{\text{N}})/\text{III}$ – ułamek określającego całkowitą ilość atomów grupy V w stosunku do ilości atomów grupy III
- $V_{\text{N}}/(V_{\text{As}} + V_{\text{N}})$ – ułamek ilości atomów azotu w stosunku do wszystkich atomów V grupy

na właściwości osadzanych heterostruktur Ga(As,N)/GaAs. W wyniku optymalizacji procesów wzrostu omawianych heterostruktur autor osadził warstwy Ga(As,N) z zawartością azotu sięgającą 1,74 %, które charakteryzują się dobrymi właściwościami krystalograficznymi, optycznymi, a przede wszystkim elektrycznymi. Dla warstwy GaAs_{0,9826}N_{0,0174} uzyskano przesunięcie progu absorpcji w kierunku dłuższych fal do ponad 1050 nm. Parametry elektryczne i optyczne warstw Ga(As,N) o zawartości od 0,5 % do 1,74 % są porównywalne z parametrami warstw GaAs. Osadzone heterostrukтуры Ga(As,N)/GaAs spełniają zatem wymagania konstrukcji fotodetektorów.

Wobec powyższego autor wykazał, że w wyniku optymalizacji parametrów procesów wzrostu warstw rozcieńczonych azotków techniką MOVPE przy ciśnieniu atmosferycznym możliwe jest osadzenie warstw Ga(As,N) o parametrach porównywalnych do GaAs, spełniających założenia konstrukcji fotodetektorów. Tym samym udowodniona została teza pracy.

6.3. Optymalizacja warunków wzrostu heterostruktur

In_yGa_{1-y}As_{1-x}N_x/GaAs osadzanych techniką RF-MBE

W ramach niniejszej rozprawy autor przeprowadził badania dotyczące wzrostu heterostruktur zawierających warstwy Ga(As,N) i/lub (In,Ga)(As,N) techniką epitaksji z wiązek molekularnych. Celem prac realizowanych na stanowisku RF-MBE była:

- optymalizacja warunków wzrostu osadzanych heterostruktur
- optymalizacja budowy obszarów aktywnych przeznaczonych do konstrukcji półprzewodnikowych laserów krawędziowych.

Podstawowym założeniem było otrzymanie emisji promieniowania o długościach fal z zakresów II-go oraz III-go okna telekomunikacyjnego.

6.3.1. Kalibracja stanowiska

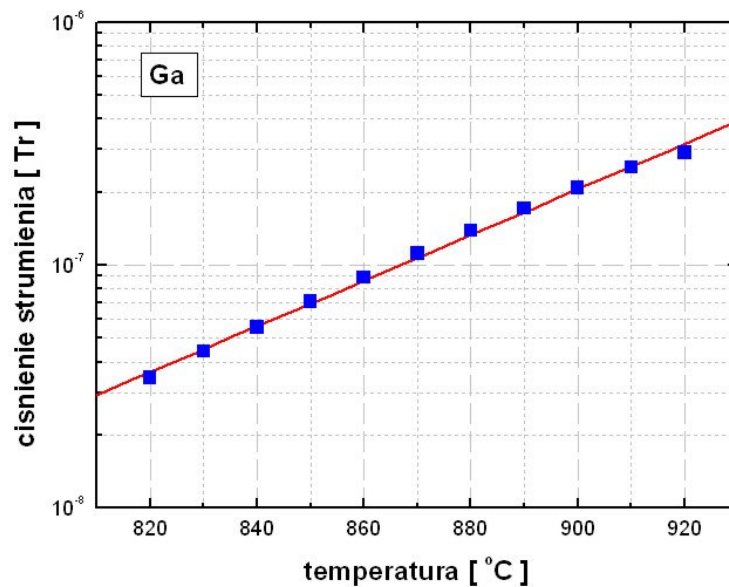
Skład osadzanych warstw, koncentracja domieszki czy szybkość wzrostu, w przypadku osadzania z wiązek molekularnych, zależy od ilości i szybkości doprowadzanych do podłoża atomów wykorzystywanych materiałów. Bardzo ważna jest zatem znajomość oraz kontrola parametrów strumieni atomów dostarczanych z komórek efuzyjnych lub sublimacyjnych do podłoża. Na stanowisku, na którym prowadzono badania parametrami kontroli procesów wzrostu są:

- $t_{(QW, QD)}$ – czasy osadzania warstw QW oraz struktur QD
- $T_{(Ga, Al, In, Si)}$ – temperatury materiałów źródłowych (w komórkach efuzyjnych)
- I_C – prąd zasilania w przypadku źródła domieszki typu p (źródła sublimacyjnego)
- P_N – moc generatora plazmy azotowej potrzebna do wywołania wyładowania jarzeniowego i uzyskania plazmy przy określonym ciśnieniu azotu w komorze plazmy azotowej
- pozycja zaworu źródła atomów As (ciśnienie strumienia atomów As p_{As} dla stałej temperatury materiału źródłowego w tyglu T_{As} oraz stałej temperatury strefy rozpadu As_4 $T_{As/roz}$)
- T_{gr} – temperatura wzrostu (podłoża).

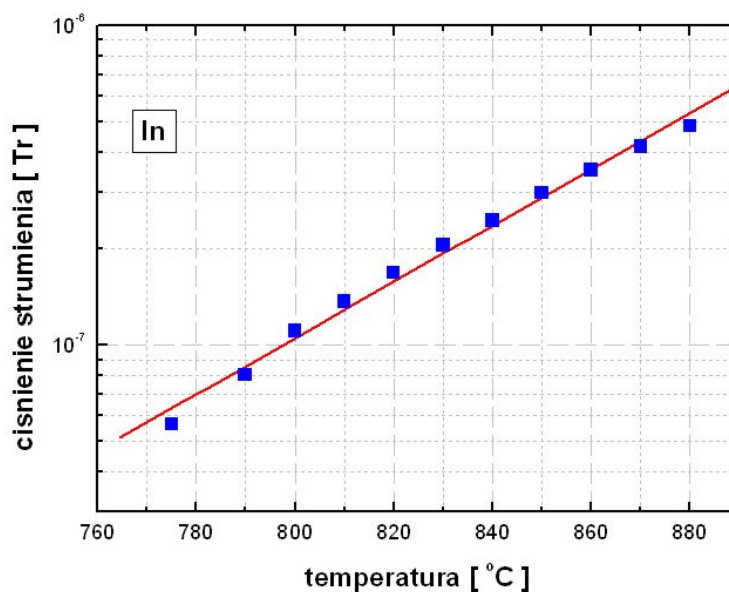
W celu określenia zależności między wymienionymi parametrami a rzeczywistymi warunkami panującymi w reaktorze co pewien czas należy dokonać kalibracji stanowiska epitaksjalnego. Zmiany parametrów strumieni atomów przy stałych warunkach zasilania są wynikiem ubytku materiałów w tyglach na skutek eksploatacji źródeł.

Pomiar ciśnień dostarczanych do podłoża strumieni umożliwia zamontowany wewnątrz reaktora, na ruchomym manipulatorze, próżniomierz jarzeniowy. Ciśnienie strumienia danego materiału określono na podstawie różnicy ciśnień zmierzonych przy otwartej przesłonie lub zaworze źródła tego materiału oraz przy zamkniętych przesłonach wszystkich materiałów (ciśnienie w reaktorze – tło). Szybka zmiana i stabilizacja temperatury źródła atomów arsenu nie jest możliwa z powodu dużej masy materiału znajdującego się w tyglu (objętość tygla 500

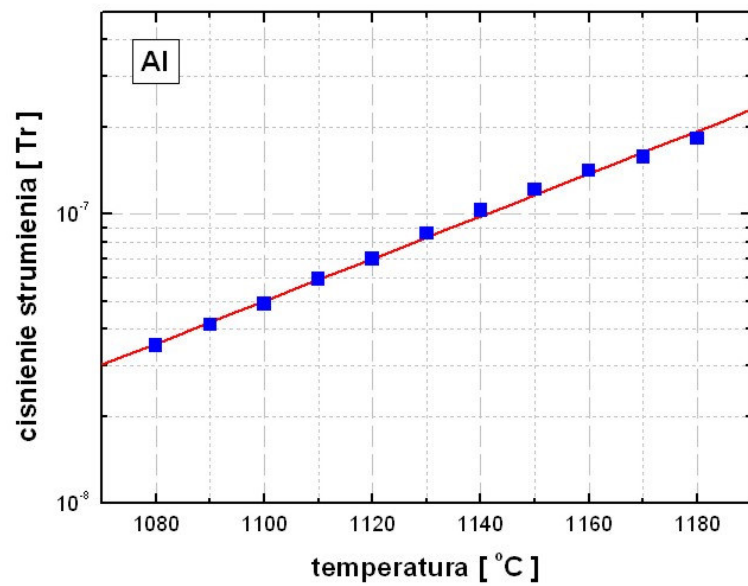
cm³, patrz rys. 95.b.). W trakcie badań nie zmieniano temperatury źródła arsenu. Prezentowana poniżej zależność ciśnienia p_{As} w funkcji położenia zaworu regulującego otrzymana została dla określonych stałych parametrów źródła: $T_{As} = 395$ °C oraz $T_{As/roz} = 580$ °C. Regulacja ciśnienia strumienia atomów arsenu p_{As} możliwa jest dzięki zapewnionej płynnej regulacji zaworu (przesłony) zamontowanego u wylotu źródła. Wyniki, przeprowadzonej przez autora, kalibracji stanowiska RF-MBE przedstawiono na rysunkach 120., 121., 122. oraz 123..



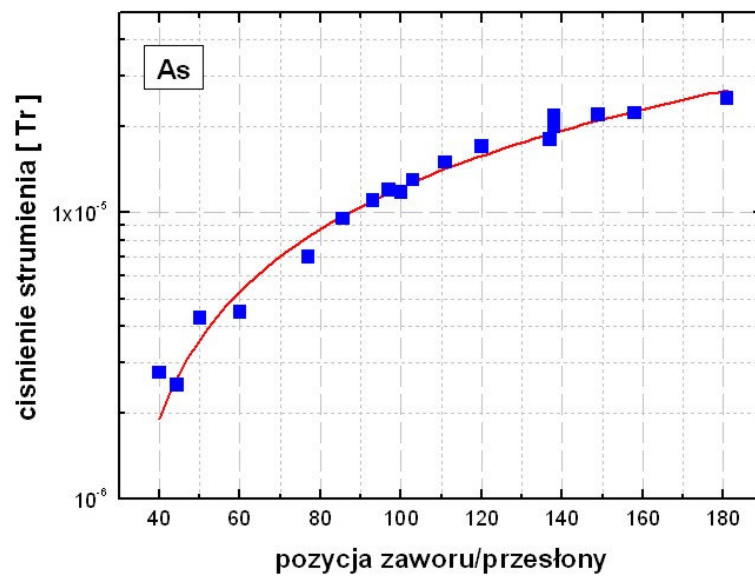
Rys. 120. Zależność ciśnienia strumienia atomów Ga od temperatury źródła.



Rys. 121. Zależność ciśnienia strumienia atomów In od temperatury źródła.

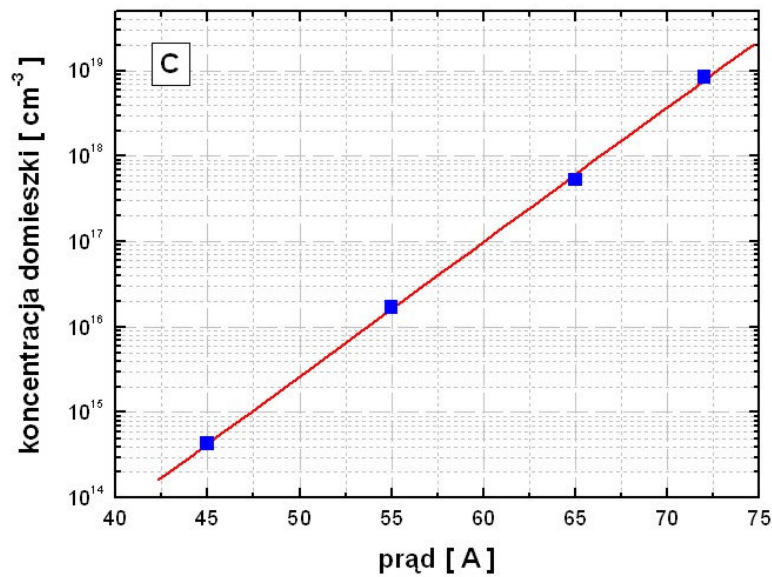


Rys. 122. Zależność ciśnienia strumienia atomów Al od temperatury źródła.

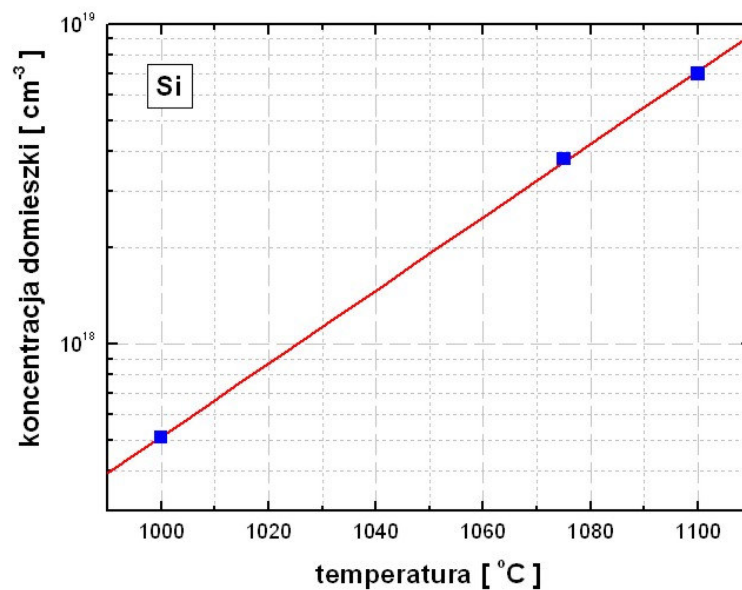


Rys. 123. Zależność ciśnienia strumienia atomów As od pozycji zaworu źródła.

Na potrzeby kalibracji źródeł atomów Si oraz C (rys. 124., 125.) wykonane zostały struktury z domieszkowanymi na typ n oraz p warstwami GaAs. Warstwy domieszkowane osadzone były w określonych stałych warunkach, dla których zmieniano prąd zasilania źródła atomów węgla ($I = 45 \text{ A}$, 55 A , 65 A oraz 74 A) lub temperaturę źródła atomów krzemu ($T = 1000 \text{ °C}$, 1075 °C oraz 1100 °C). Koncentrację domieszki w osadzonych warstwach oszacowano na podstawie zmierzonej rezystancji powierzchniowej otrzymanych warstw i zależności rezystancji powierzchniowej w funkcji koncentracji domieszki.



Rys. 124. Zależność koncentracji domieszki typu p od wartości prądu zasilania źródła atomów C.



Rys. 125. Zależność koncentracji domieszki typu n od temperatury źródła atomów Si.

Szybkość wzrostu osadzanych warstw zależy w głównej mierze od ilości doprowadzanych do podłoża atomów Ga. W trakcie prowadzonych badań, mając na celu utrzymanie stałej, ustalonej na poziomie 1 $\mu\text{m/h}$ szybkości wzrostu GaAs, konieczna była stopniowa zmiana temperatury źródła Ga z 895 °C do 904 °C. W celu skontrolowania szybkości wzrostu wykonywano struktury zawierające warstwę GaAs osadzaną przez 1800 lub 3600 sekund ograniczoną warstwami AlAs (tzw. markerami). Warstwy AlAs umożliwiły pomiar grubości warstwy GaAs wykorzystując polową mikroskopię elektronową FEM (ang. Field Electron Microscopy).

6.3.2. Osadzane heterostrukтуры

Jak wcześniej wspomniano, celem prac realizowanych na stanowisku RF-MBE była optymalizacja warunków wzrostu osadzanych heterostruktur (In,Ga)(As,N)/GaAs oraz budowy obszarów aktywnych przeznaczonych do konstrukcji półprzewodnikowych laserów krawędziowych. Na potrzeby optymalizacji autor osadzał struktury testowe zawierające jedynie warstwy tworzące obszar aktywny, co umożliwiło zminimalizowanie kosztów prowadzonych badań. Struktury testowe osadzano na niedomieszkowanych podłożach GaAs o orientacji krystalograficznej (100). Autor osadzał i optymalizował dwa rodzaje heterostruktur:

- DQW zawierające dwie studnie kwantowe
- MQW/QD zawierające 6 ÷ 7 studni kwantowych, wewnątrz których osadzono warstwy kropek kwantowych.

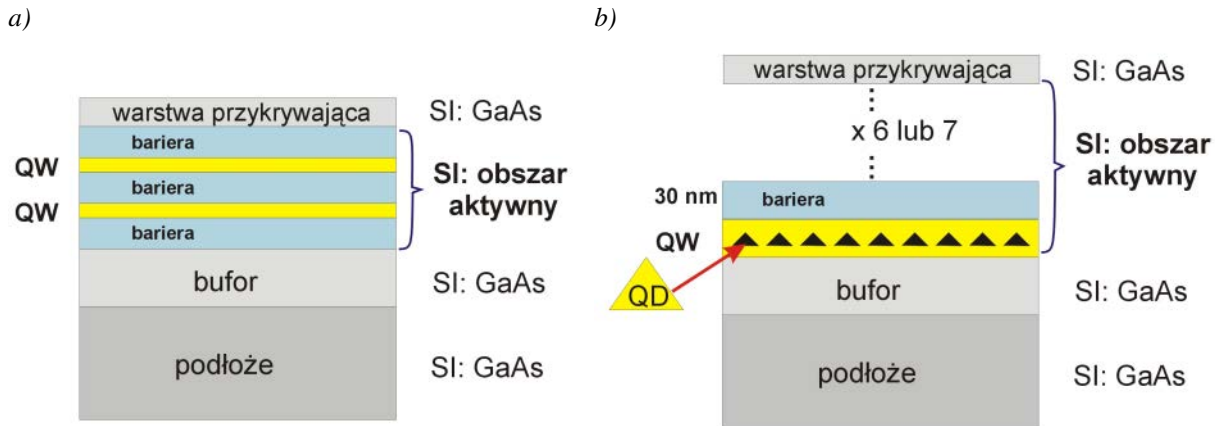
W wytworzonych strukturach warstwy pełniące rolę QD, QW oraz barier wykonane zostały z półprzewodnikowych roztworów dwu-, trój-, oraz czteroskładnikowych. Stosowane roztwory półprzewodnikowe wyszczególniono w tabeli 7.

Tabela. 7. Wykaz półprzewodnikowych roztworów stałych zastosowanych w trakcie osadzania heterostruktur DQW oraz MQW/QD.

	<i>DQW</i>	<i>MQW/QDs</i>
<i>QD</i>	-	<i>InAs, In(As,N)</i>
<i>QW</i>	<i>(In,Ga)As, (In,Ga)(As,N)</i>	<i>(In,Ga)As, (In,Ga)(As,N)</i>
<i>bariera</i>	<i>GaAs, Ga(As,N), (In,Ga)(As,N)</i>	<i>GaAs</i>

Każda struktura zawierała 100 nm przykrywającą warstwę GaAs (tzw. ang. cap-layer). W przypadku wybranych struktur MQW/QD na powierzchni warstwy przykrywającej osadzone zostały pojedyncze warstwy kropek kwantowych. W celu zbadania wpływu warunków osadzania na wymiary, zróżnicowanie wielkości, gęstość powierzchniową oraz fluktuację gęstości kropek kwantowych warstwy powierzchniowe osadzano w identycznych warunkach jak warstwy wewnątrz heterostrukтуры, a proces epitaksji kończono po etapie wzrostu QD. Obserwację oraz porównanie wytworzonych w ten sposób struktur

przeprowadzono na podstawie zdjęć wykonanych za pomocą polowego mikroskopu elektronowego. Dokładny przekrój osadzanych struktur testowych pokazano na rysunku 126.



Rys. 126. Przekrój osadzanych struktur testowych; a) struktura DQW, b) struktura MQW/QD.

Głównym założeniem w trakcie prowadzonych badań było otrzymanie emisji promieniowania o długościach fal 1300 nm oraz 1550 nm. Dlatego też najistotniejszymi informacjami dotyczącymi właściwości optycznych osadzanych heterostruktur była długość emitowanego promieniowania, intensywność sygnału PL oraz szerokość połówkowa widma fotoluminescencji. Doboru odpowiednich parametrów procesów epitaksjalnych dokonywano na podstawie porównania warunków wzrostu oraz widm PL (zmierzonych w temperaturze pokojowej) wcześniej wykonanych struktur testowych. Optymalizowanymi parametrami wzrostu heterostruktur DQW i/lub MQW/QD, mającymi wpływ na ich właściwości optyczne, były:

- t_{QW} – czas osadzania QW (szerokość studni kwantowej)
- t_{bar} – czas osadzania barier (szerokość barier)
- t_{QD} – czas osadzania QD (rozmiary, gęstość kropek kwantowych)
- $t_{1QW/QD} / t_{2QW}$ – głębokość zagrzebania QD wewnątrz QW (czas osadzania QW przed i po warstwie QD przy stałej szerokości studni kwantowej)
- T_{gr} – temperatura wzrostu obszaru aktywnego (mająca wpływ na szybkość wzrostu, skład osadzanego materiału, kształt i gęstość QD oraz jakość optyczną)
- T_{Ga} , T_{In} , P_N , pozycja zaworu źródła As – parametry źródeł wykorzystywanych atomów (mające wpływ na skład oraz jakość osadzanych materiałów)
- $t_{(In,Ga)(As,N)} / t_{Ga(As,N)}$ – czasy modulacji (sposób osadzania bariery $(In,Ga)(As,N)^*$).

W trakcie pomiarów widm fotoluminescencji wykonanych struktur autor każdorazowo dokonywał pomiaru widma PL struktury referencyjnej, której intensywność sygnału PL była wystarczająca na uzyskanie akcji laserowej w strukturze lasera paskowego. Pozwoliło to również na wyeliminowanie wpływu czynników związanych bezpośrednio ze stanowiskiem do pomiarów widm PL.

*Wyjaśnić należy, że w przypadku struktur zawierających studnie kwantowe oraz bariery wykonane z (In,Ga)(As,N) konieczne było zastosowanie modulowanego trybu osadzania. W celu otrzymania heterostruktury QW/bariera należy osadzić materiały różniące się szerokością przerwy energetycznej. Dla omawianego przypadku wiąże się to ze zmianą składu materiału. Jednak w trakcie trwania procesu wzrostu nie jest możliwa szybka zmiana parametrów źródeł wykorzystywanych materiałów (temperatury T_m lub mocy generatora plazmy azotowej i ciśnienia wewnątrz komory plazmy). Przy określonych stałych parametrach osadzania warstwy z mniejszą zawartością In uzyskano w wyniku naprzemiennie osadzanych cienkich warstw (In,Ga)(As,N) oraz Ga(As,N), które ostatecznie tworzyły warstwę z mniejszą zawartością In w stosunku do warstwy (In,Ga)(As,N) osadzanej w sposób ciągły. Czas osadzania (szerokość) bariery przed pierwszą oraz po drugiej studni kwantowej wynosił $6 \cdot (t_{(In,Ga)(As,N)} / t_{Ga(As,N)})$. Szerokość bariery potencjału pomiędzy studniami kwantowymi była wynikiem dziewięciokrotnego powtórzenia czasów modulacji $t_{(In,Ga)(As,N)} / t_{Ga(As,N)}$.

6.3.3. Struktury DQW

Badania epitaksji heterostruktur (In,Ga)(As,N)/GaAs autor rozpoczął od sprawdzenia powtarzalności otrzymywanych rezultatów. Wszelkiego rodzaju ukryte awarie urządzeń sterujących (zasilaczy, regulatorów temperatury, zaworów, przesłon komórek efuzyjnych) ograniczają płynną kontrolę procesu wzrostu. W tym celu kilkakrotnie powtórzono proces osadzania wybranej heterostruktury (In,Ga)(As,N)/Ga(As,N)/GaAs DQW. Z przeprowadzonych w temperaturze pokojowej pomiarów widm fotoluminescencji wykonanych struktur określono zmiany długości emitowanej fali, szerokości połówkowej oraz intensywności promieniowania. Dla czterech struktur różnica długości promieniowania o największej intensywności wyniosła $\Delta\lambda = 4$ nm, szerokość połówkowa widm FWHM nie przekroczyła 33 meV, przy czym najmniejsza wartość poszerzenia wyniosła 28 meV, a zmiany intensywności promieniowania sięgały zaledwie 1,7 %.

W tabeli 8. zebrano parametry procesów wzrostu heterostruktur DQW oraz zakresy tych parametrów, dla których prowadzono badania.

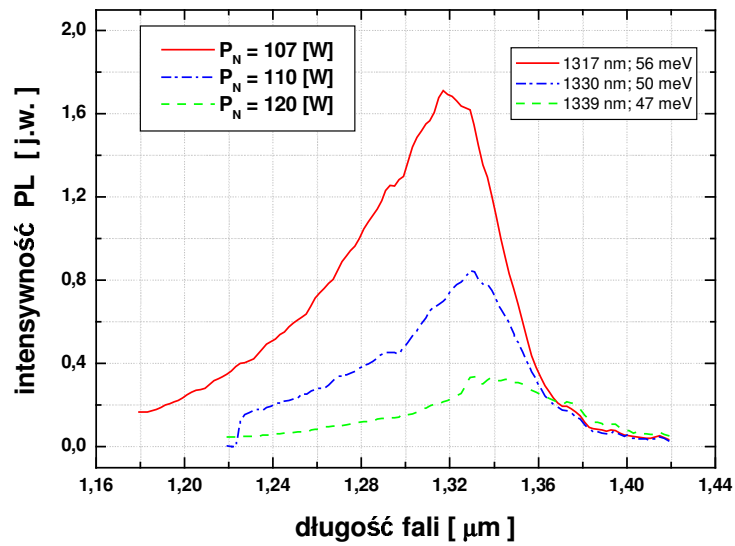
Tabela. 8. Zakresy parametrów technologicznych, dla których prowadzono badania.

parametr		czasy modulacji [s]		t_{QW} [s]	T_{gr} [°C]	T_{Ga} [°C]	T_{In} [°C]	P_N [W]	As	
		$t_{(In,Ga)(As,N)}$	$t_{Ga(As,N)}$						pozycja zaworu	p_{As} [Tr]
wartość	min	0	3	13	390	895	830	100	60	$4,5 \cdot 10^{-6}$
	max	2,5	5	15,5	520	904	850	185	191	$2,51 \cdot 10^{-5}$

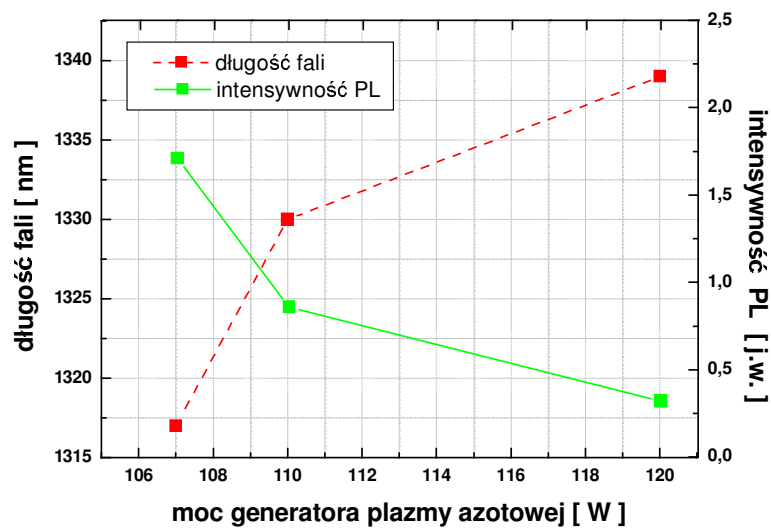
Jak wspomiano we wcześniejszych rozdziałach, emisję dłuższych fal uzyskać można przede wszystkim na drodze zmiany składu materiału tworzącego w strukturze studnię kwantową. Przerwa energetyczna czteroskładnikowego stopu (In,Ga)(As,N) zależy od ilości wbudowanych w strukturę atomów In oraz N. Zbadano zatem wpływ mocy generatora plazmy azotowej oraz temperatury źródła In, a tym samym ilości wbudowanego w warstwy (In,Ga)(As,N) azotu i indu, na długość emitowanego promieniowania oraz jakość optyczną osadzonych heterostruktur. Pierwszą serię struktur wykonano dla stałych wartości następujących parametrów technologicznych:

- $t_{QW} = 16,2$ s
- $T_{gr} = 512$ °C
- $T_{Ga} = 903$ °C
- $T_{In} = 775$ °C
- $p_{As} = \sim 1 \cdot 10^{-5}$ Tr

Moc plazmy azotowej zmieniano od wartości 107 W do 120 W. Na rysunku 127. pokazano widma PL omawianych struktur. Dla tak wykonanych struktur otrzymano wzrost długości emitowanego promieniowania wraz ze wzrostem stosowanej mocy generatora plazmy azotowej. W wyniku zwiększenia mocy P_N zwiększono koncentrację azotu w warstwach (In,Ga)(As,N), co wpłynęło na zwiększenie długości emitowanej fali lecz pogorszyło właściwości optyczne osadzonych warstw. Wynikiem tego była mniejsza intensywność PL wykonanych heterostruktur (rys. 128.).



Rys. 127. Widma PL struktur DQW osadzonych dla różnych mocy generatora plazmy azotowej.



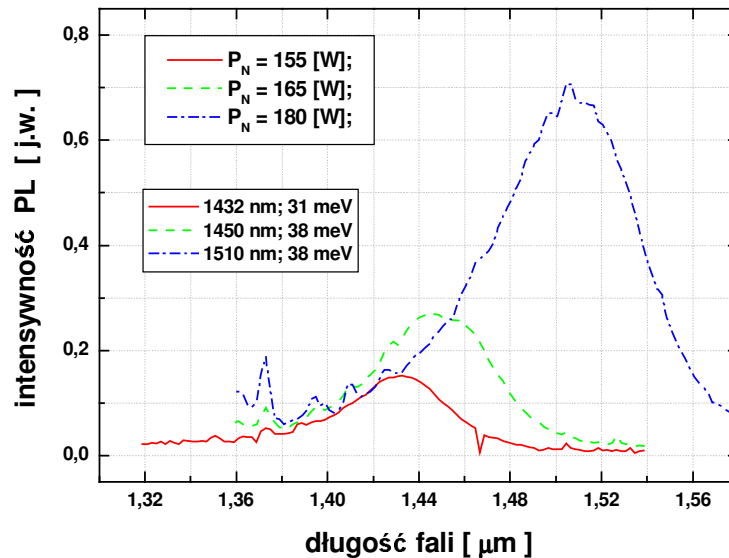
Rys. 128. Zależność długości emitowanej fali oraz intensywności PL od zastosowanej podczas procesu wzrostu wartości mocy generatora plazmy azotowej.

Drugą serię heterostruktur autor osadził w następujących warunkach:

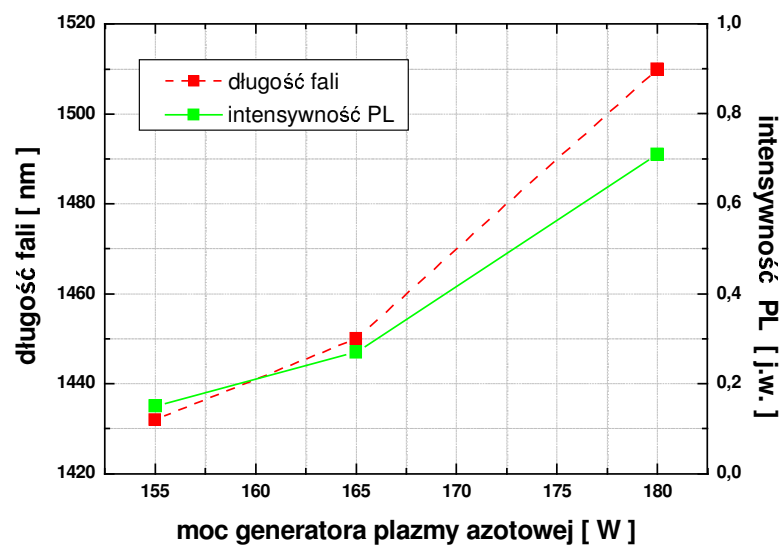
- $t_{(\text{In,Ga})(\text{As,N})}/t_{\text{Ga}(\text{As,N})} = 2 \text{ s} / 5 \text{ s}$
- $t_{\text{QW}} = 14 \text{ s}$
- $T_{\text{gr}} = 405 \text{ }^\circ\text{C}$
- $T_{\text{Ga}} = 895 \text{ }^\circ\text{C}$
- $T_{\text{In}} = 847 \text{ }^\circ\text{C}$
- $p_{\text{As}} = \sim 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ Tr}$

przy czym zastosował większe wartości mocy generatora plazmy azotowej (155 ÷ 180 W). Podobnie jak dla struktur wyżej omawianych, wraz ze wzrostem mocy P_N otrzymano

przesunięcie widma fotoluminescencji w kierunku dłuższych fal. Jednocześnie obserwowano zwiększenie intensywności świecenia (rys. 129., 130.).



Rys. 129. Widma PL struktur DQW osadzanych dla różnych mocy generatora plazmy azotowej.



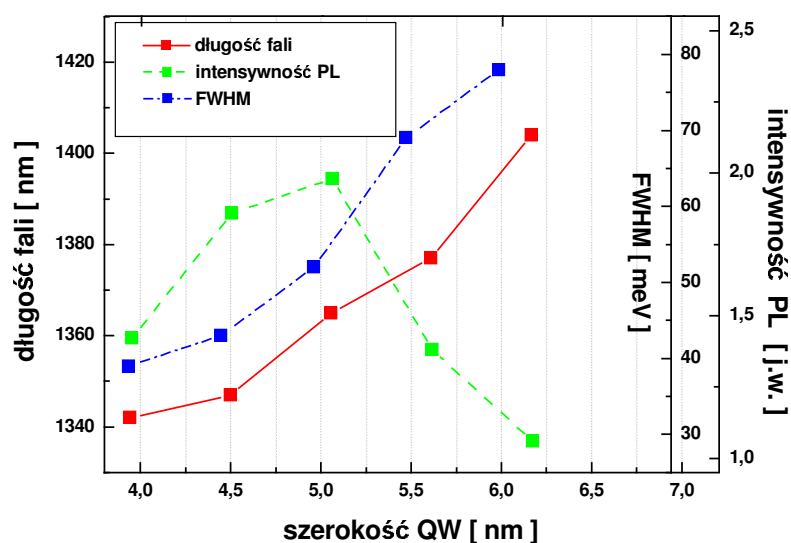
Rys. 130. Zależność długości emitowanej fali oraz intensywności PL od zastosowanej podczas procesu wzrostu wartości mocy generatora plazmy azotowej.

Porównując dwie serie wykonanych heterostruktur DQW widać, że przez obniżenie temperatury wzrostu oraz wzrost temperatury źródła In uzyskać można emisję dłuższych fal. Dla omawianych heterostruktur w wyniku zmian T_{gr} , T_{In} oraz P_N uzyskano przesunięcie widma PL z 1317 nm nawet do 1510 nm. Zmiana charakteru wpływu mocy P_N na jakość optyczną osadzonych warstw (intensywność PL) może być wynikiem zmian efektywności

rozpadu azotu cząsteczkowego na azot atomowy. Wraz ze wzrostem mocy generatora plazmy azotowej wzrasta efektywność rozpadu N_2 , w wyniku czego w osadzonej warstwie powstaje mniejsza ilość kompleksów N-N. Kompleksy te są przyczyną powstawania głębokich stanów pułpkowych będących centrami rekombinacji niepromienistej.

Długość emitowanego promieniowania rośnie wraz ze wzrostem szerokości studni kwantowej (obniżenie dna pasma przewodnictwa QW). Zwiększenie wymiarów QW wiąże się jednak z poszerzeniem widma fotoluminescencji. Nie należy zatem osadzać struktur ze zbyt szerokimi studniami kwantowymi. W trakcie prowadzonych prac zbadano wpływ szerokości studni kwantowej na długość oraz intensywność emitowanego promieniowania, a także na szerokość połówkową widma PL. Największą intensywność sygnału PL otrzymywano dla studni kwantowych, których czas osadzania wynosił 18,2 s (QW o szerokości ~ 5 nm). Wraz ze zwiększeniem szerokości studni (In,Ga)(As,N) otrzymano znaczny spadek intensywności PL oraz zwiększenie wartości parametru FWHM. Na rysunku 131. przedstawiono uzyskane zależności dotyczące heterostruktur DQW osadzanych dla następujących parametrów technologicznych:

- $t_{QW} = 14,2 \div 22,2$ s
- $T_{In} = 775$ °C
- (3,94 \div 6,17 nm)
- $P_N = 110$ W
- $T_{gr} = 512$ °C
- $p_{As} = \sim 1,1 \cdot 10^{-5}$ Tr
- $T_{Ga} = 903$ °C

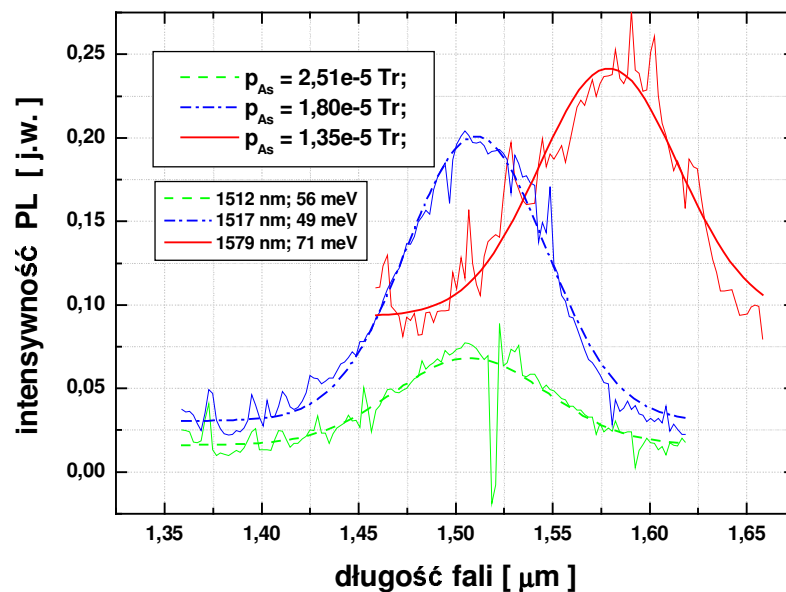


Rys. 131. Zależność długości emitowanej fali, intensywności PL oraz szerokości połówkowej widma luminescencji w funkcji szerokości QW.

W trakcie wzrostu warstw ważne jest uzyskanie odpowiednich proporcji określających skład atmosfery doprowadzanej do podłoża. Dla określonych warunków wzrostu:

- $t_{(\text{In,Ga})(\text{As,N})}/t_{\text{Ga}(\text{As,N})} = 0 \text{ s} / 3 \text{ s}$
- $T_{\text{Ga}} = 904 \text{ }^\circ\text{C}$
- $t_{\text{QW}} = 14,5 \text{ s}$
- $T_{\text{In}} = 843 \text{ }^\circ\text{C}$
- $T_{\text{gr}} = 406 \text{ }^\circ\text{C}$
- $P_{\text{N}} = 140 \text{ W}$

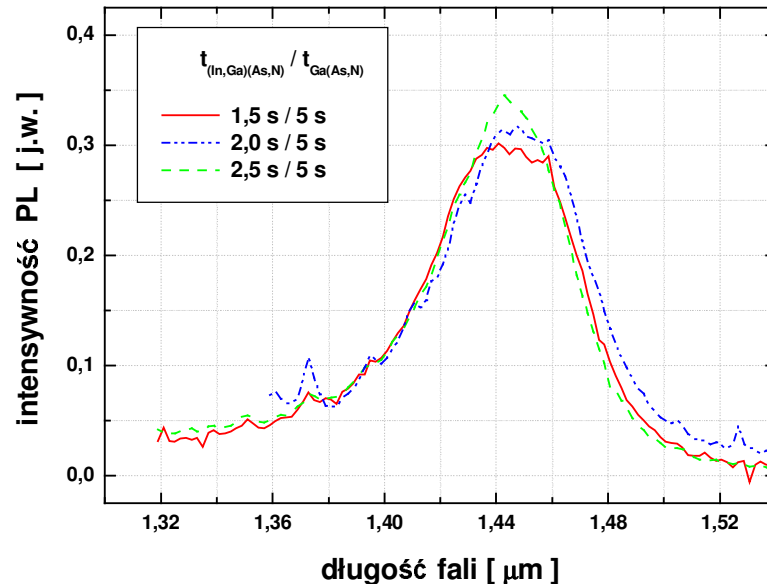
zbyt wysokie ciśnienie strumienia atomów arsenu w porównaniu do ciśnień strumieni innych pierwiastków (zwłaszcza Ga) powoduje pogorszenie jakości osadzonej warstwy (rys. 132.). Wraz ze wzrostem ciśnienia As zaobserwowano zmniejszenie długości emitowanej fali, co jest wynikiem mniejszej efektywności wbudowywania się atomów azotu w strukturę kryształu.



Rys. 132. Zależność intensywności widma PL w funkcji zastosowanego podczas procesu ciśnienia strumienia atomów As.

Autor zbadał również wpływ zmiany czasów modulacji, podczas osadzania warstw pełniących rolę barier potencjałów, na właściwości optyczne osadzanych heterostruktur. Przy stałych warunkach wzrostu, w badanym zakresie modulacji nie zaobserwowano istotnego wpływu składu warstw (In,Ga)(As,N), będących barierami, na długość i intensywność emitowanego promieniowania oraz na poszerzenie widma PL (rys. 133.). Wynika z tego, że

właściwości osadzanych heterostruktur zależą w głównej mierze od składu i wymiarów studni kwantowych z pomijalnym wpływem warstw tworzących bariery.



Rys. 133. Widma PL struktur DQW z różniącym się składem barierami (In,Ga)(As,N).

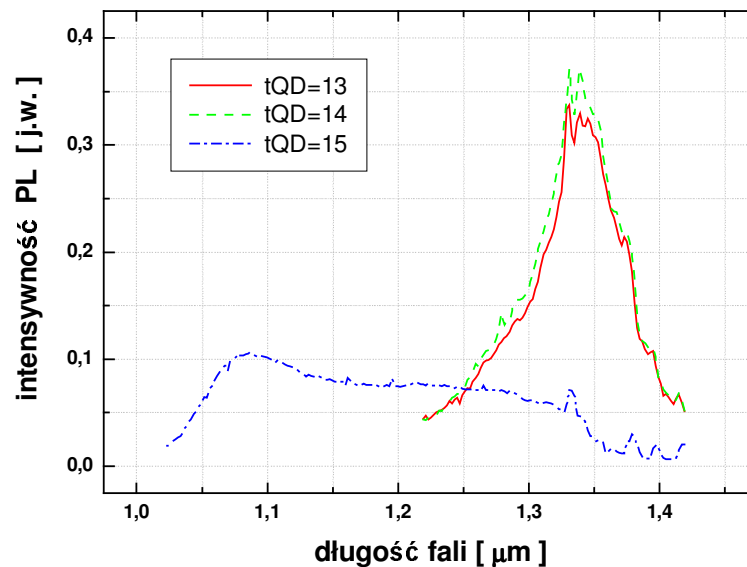
6.3.4. Struktury MQW/QD

W ramach rozprawy autor prowadził badania dotyczące struktur zawierających warstwy z kropkami kwantowymi. Przeanalizował wpływ parametrów wzrostu na właściwości optyczne osadzonych heterostruktur MQW/QD oraz na wymiary, zróżnicowanie wielkości, gęstość powierzchniową oraz fluktuację gęstości kropek kwantowych. Zbadał również relacje pomiędzy parametrami fizycznymi QD a właściwościami optycznymi heterostruktur. W tabeli 9. zebrano parametry procesów wzrostu heterostruktur MQW/QD oraz zakresy parametrów, dla których prowadzono badania.

Tabela. 9. Zakresy parametrów technologicznych, dla których prowadzono badania.

parametr	$t_{1QW}/QD / t_{2QW}$		t_{QD} [s]	T_{gr} [°C]	T_{Ga} [°C]	T_{In} [°C]	P_N [W]	p_{As} [Tr]
	t_{1QW} [s]	t_{2QW} [s]						
wartość	min	0	12,7	13	490	771	100	$7 \cdot 10^{-6}$
	max	8	22,2	15	532			

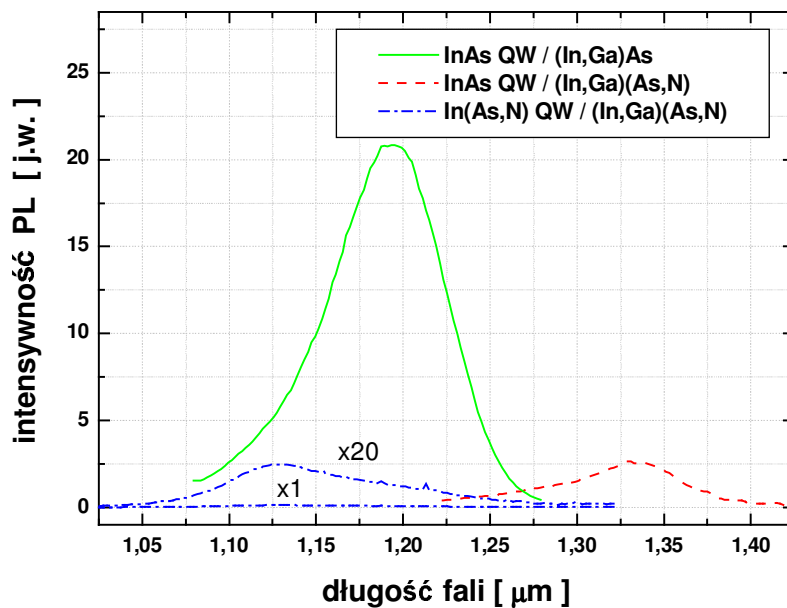
Prowadzenie procesów osadzania struktur z warstwami kropek kwantowych wymaga dużej precyzji. Niewielka zmiana czasu osadzania QD może być przyczyną formowania się na powierzchni podłoża większych nieregularnych struktur i prowadzić do znacznego poszerzenia, a nawet zaniku sygnału PL. Na rys. 134. pokazane zostały widma fotoluminescencji heterostruktur MQW/QD, których proces wzrostu różnił się czasem osadzania struktur QD.



Rys. 134. Widma PL struktur MQW/QD różniących się czasem osadzania QD.

Podobnie jak w przypadku struktur DQW obecność azotu w materiale QD oraz QW znacznie pogarsza parametry optyczne heterostruktur. Struktury z kropkami kwantowymi wykonanymi z InAs otoczone warstwą (In,Ga)As (studnią kwantową) charakteryzują się znacznie większą intensywnością emitowanego promieniowania w porównaniu ze strukturami wykonanymi z materiałów zawierających azot. Dodanie azotu do warstw tworzących QW zmniejsza intensywność PL oraz przesuną widmo w kierunku dłuższych fal. Uzyskane przesunięcie (redshift) jest wynikiem dwóch czynników: dyfuzji atomów azotu z warstw QW do materiału kropki kwantowej oraz zmianą naprężeń na granicy faz QD/QW będącą wynikiem zastosowania materiałów o innych wymiarach komórki elementarnej. Najmniejszą intensywnością charakteryzowała się struktura z kropkami kwantowymi wykonanymi z In(As,N). Na rysunku 135. przedstawiono widma PL omawianych heterostruktur:

- InAs QD / (In,Ga)As QW
- InAs QD / (In,Ga)(As,N) QW
- In(As,N) QD / (In,Ga)(As,N) QW



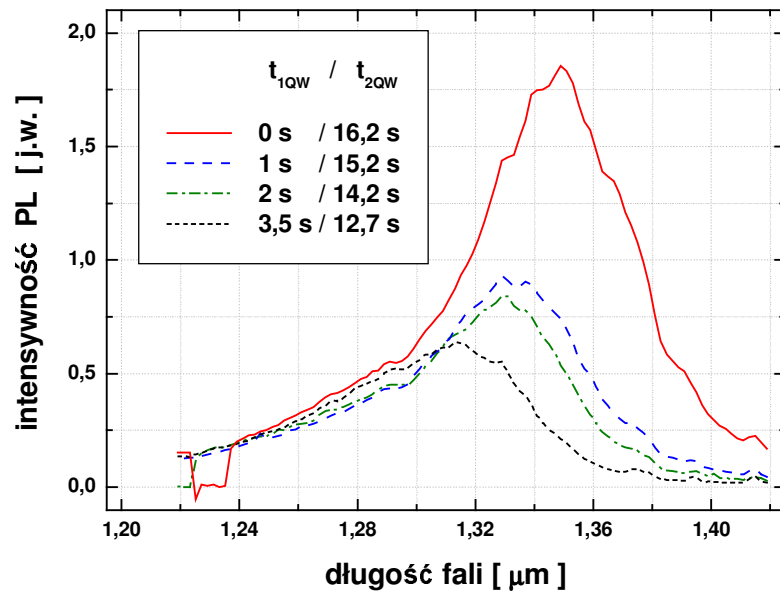
Rys. 135. Widma PL struktur MQW/QD różniących się składem materiałów tworzących QW oraz QD.

Autor zbadał wpływ głębokości zagrzebania kropek kwantowych na długość emitowanego promieniowania oraz intensywność fotoluminescencji. Osadził serię struktur dla stałych wartości następujących parametrów technologicznych:

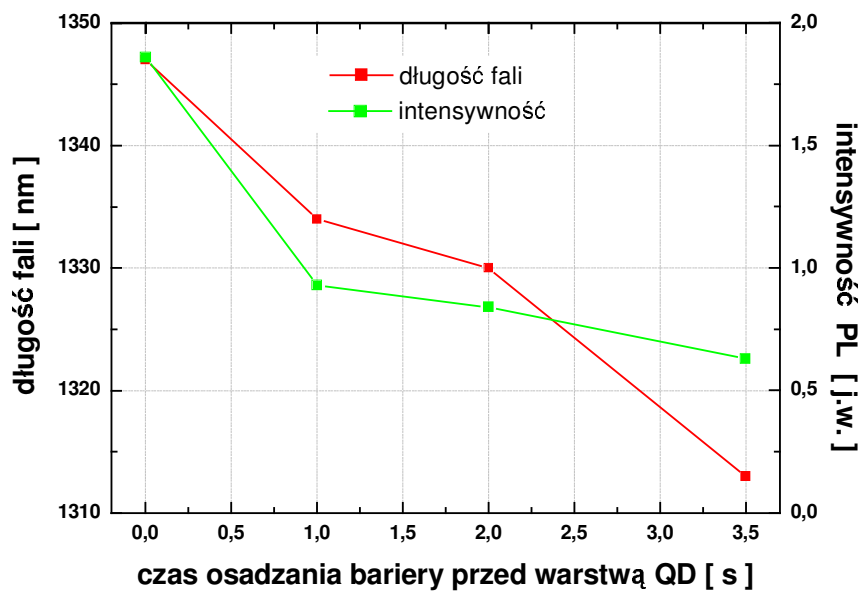
- $t_{QD} = 14$ s
- $T_{In} = 775$ °C
- $t_{1QW} + t_{2QW} = 16,2$ s
- $P_N = 110$ W
- $T_{gr} = 512$ °C
- $p_{As} = 9,5 \cdot 10^{-6}$
- $T_{Ga} = 903$ °C

zmieniając jedynie czasy t_{1QW} i t_{2QW} , zachowując jednocześnie stałą szerokość studni kwantowej ($t_{1QW} + t_{2QW} = \text{const.}$).

Z prezentowanych na rys. 136. widm PL wynika, że wraz ze wzrostem głębokości zagrzebania QD wewnątrz QW maleje długość emitowanego promieniowania oraz słabnie sygnał PL. Obserwowane zmiany dokładniej ilustrują zależności intensywności PL oraz długości emitowanych fal w funkcji czasu t_{1QW} (rys.137.).



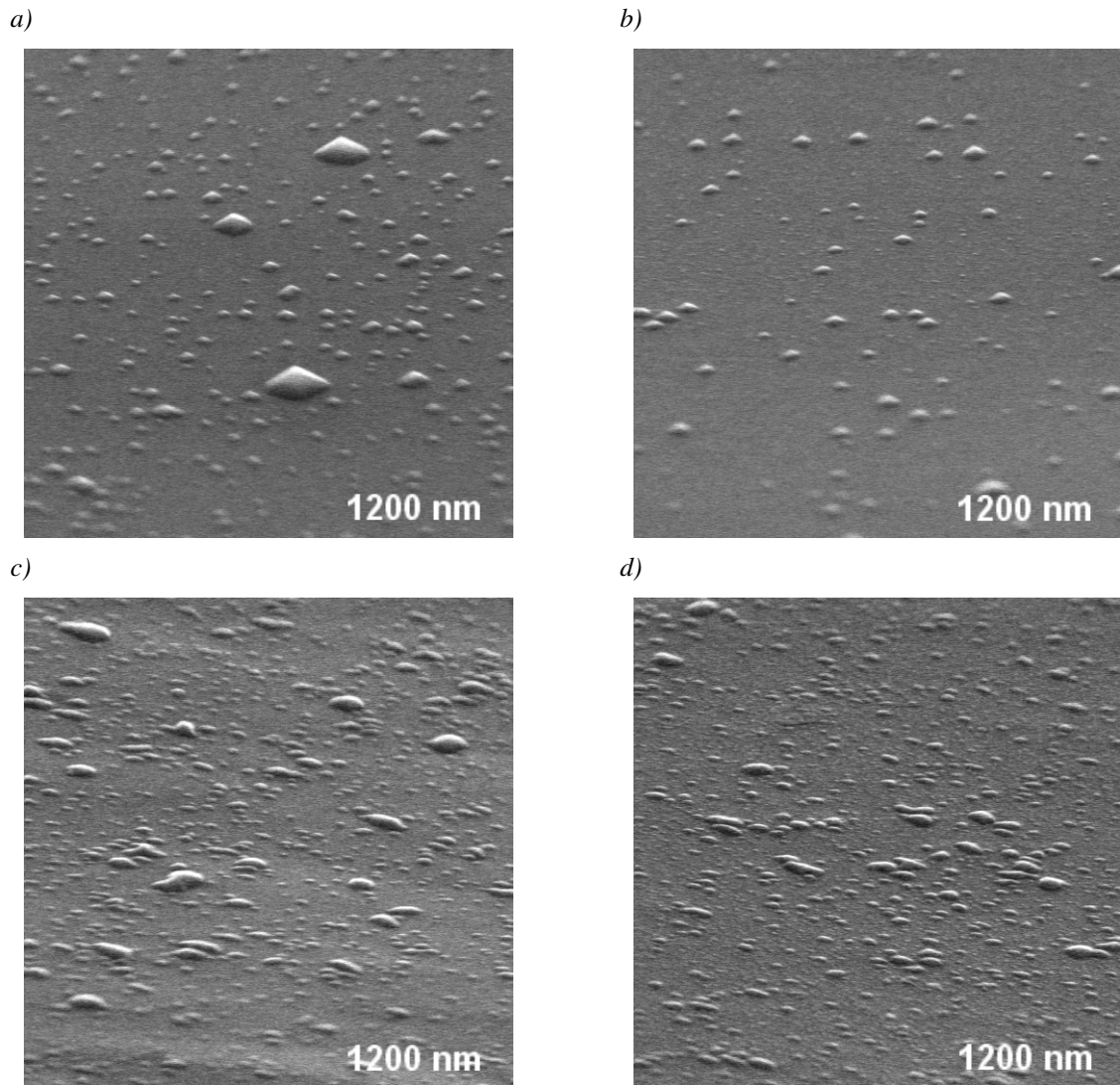
Rys. 136. Widma PL struktur MQW/QD różniących się składem materiałów tworzących QW oraz QD.



Rys. 137. Zależność intensywności PL oraz długości emitowanych fal od czasu t_{1QW} .

Autor wykazał, że właściwości optyczne osadzanych heterostruktur MQW/QD zależą od warunków wzrostu poszczególnych warstw. Dobrane parametry wzrostu kropek kwantowych mają znaczący wpływ na ich wymiary, zróżnicowanie wielkości, gęstość powierzchniową oraz fluktuację gęstości. Jakość optyczna struktur zawierających QD determinowana jest w dużym stopniu wymienionymi parametrami fizycznymi kropek kwantowych. W trakcie prowadzonych badań w wyniku osadzania heterostruktur MQW/QD

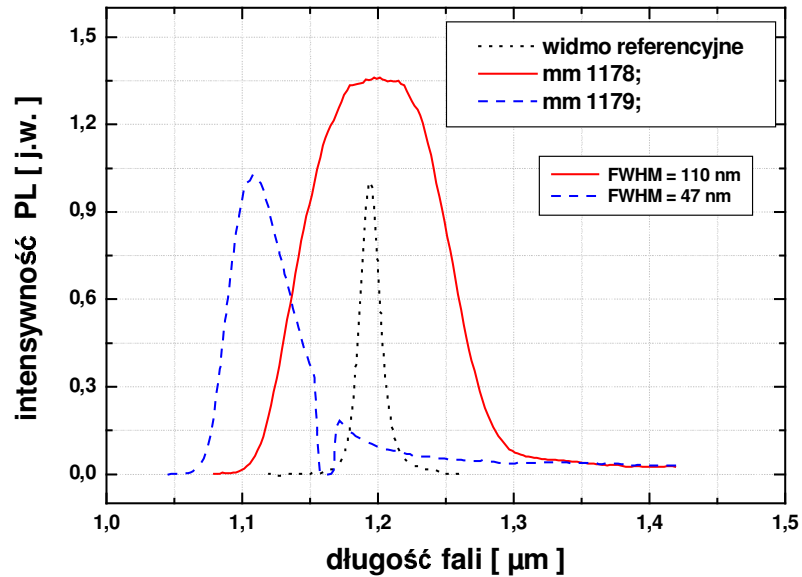
dla różnych parametrów wzrostu otrzymano zróżnicowaną strukturę kropek kwantowych. Na rys. 138. pokazano zdjęcia FEM wybranych heterostruktur z kropkami kwantowymi osadzonymi na powierzchni warstwy przykrywającej.



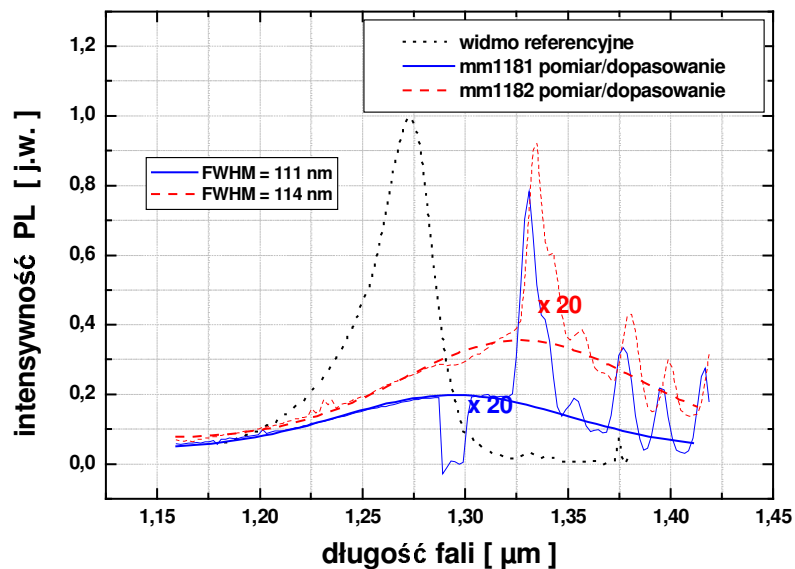
Rys. 138. Zdjęcia powierzchni wybranych heterostruktur MQW/QD: a) *mm1178*, b) *mm1179*, c) *mm1181*, oraz d) *mm1182* z osadzonymi w celach obserwacji kropkami kwantowymi.

Zbadano relację pomiędzy parametrami fizycznymi QD a właściwościami optycznymi heterostruktur. Dla struktur *mm1178* i *mm1179* otrzymano intensywność PL porównywalną z sygnałem dla struktury referencyjnej. Struktura *mm1178* o bardziej zróżnicowanej wielkości QW charakteryzuje się nieznacznie mocniejszym sygnałem PL oraz znacznym poszerzeniem emitowanego widma (rys. 139.). Dla struktur z bardziej zróżnicowanymi pod względem rozmiarów i gęstości kropkami kwantowymi zaobserwowano znaczne zmniejszenie

intensywności fotoluminescencji oraz wzrost FWHM nawet do 114 nm (rys. 140.). Nie przeprowadzono dokładnej analizy wpływu parametrów wzrostu na parametry fizyczne osadzanych kropek kwantowych, ponieważ nie było to tematem prowadzonych w ramach pracy badań.



Rys. 139. Widma PL struktur mm1178 i mm1179.



Rys. 140. Widma PL struktur mm1181 i mm1182.

6.3.5. Podsumowanie

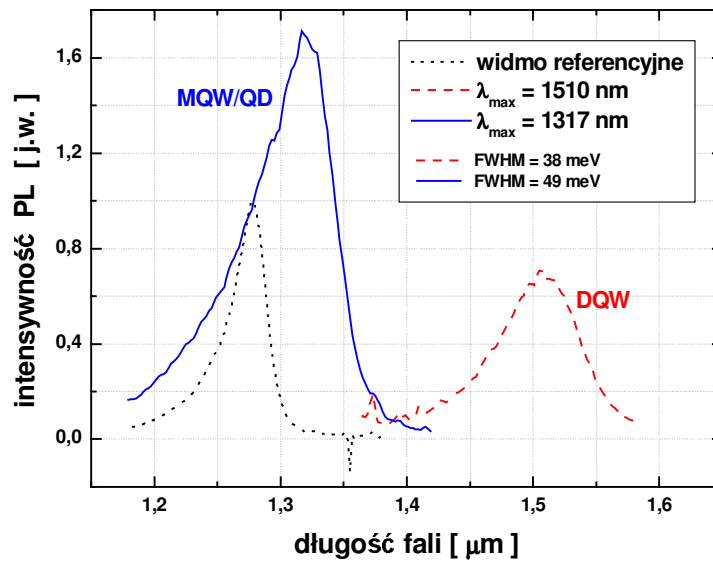
W trakcie badań wzrostu heterostruktur (In,Ga)(As,N)/GaAs DQW oraz MQW/QD autor rozprawy zbadał wpływ parametrów technologicznych:

- $T_{(\text{Ga, In})}$ – temperatury materiałów źródłowych (w komórkach efuzyjnych)
- P_N – mocy generatora plazmy azotowej potrzebnej do wywołania wyładowania jarzeniowego i uzyskania plazmy, przy określonym ciśnieniu azotu w komorze plazmy azotowej
- p_{As} – ciśnienia strumienia atomów As lub pozycji zaworu źródła atomów As
- T_{gr} – temperatury wzrostu (podłoża)

oraz konstrukcji heterostruktury:

- t_{QW} – czas osadzania QW (szerokość studni kwantowej)
- t_{bar} – czas osadzania barier (szerokość barier)
- t_{QD} – czas osadzania QD (rozmiary, gęstość kropek kwantowych)
- $t_{1\text{QW}} / \text{QD} / t_{2\text{QW}}$ – głębokość zagrzebienia QD wewnątrz QW
- $t_{(\text{In,Ga})(\text{As,N})} / t_{\text{Ga}(\text{As,N})}$ – czasy modulacji (sposób osadzania bariery (In,Ga)(As,N))

na właściwości wykonanych struktur. W wyniku optymalizacji procesów osadzania omawianych heterostruktur autor wykonał struktury emitujące promieniowanie z zakresów II-go i III-go okna telekomunikacyjnego (rys. 141.). Parametry wzrostu, dla których otrzymano heterostruktury DQW oraz MQW/QD emitujące promieniowanie o długościach odpowiednio 1510 nm oraz 1317 nm zostały przedstawione w tabeli 10.



Rys. 141. Widma PL struktur MQW/QD oraz DQW emitujących promieniowanie z zakresów II-go i III-go okna telekomunikacyjnego w porównaniu z widmem PL struktury referencyjnej.

Tabela. 10. Parametry procesów wzrostu heterostruktur DQW oraz MQW/QD emitujących promieniowanie o długości 1317 nm oraz 1510 nm.

	<i>MQW/QD</i>	<i>DQW</i>
λ_{max}	1317 nm	1510 nm
$t_{(In,Ga)(As,N)}/t_{Ga(As,N)}$		2 s / 5 s
$t_{1QW} + t_{2QW} (In,Ga)(As,N)$	2 s + 14,2 s	14 s
$t_{QD} (InAs)$	13 s	
T_{gr}	512 °C	$T_{gr} = 405$ °C
T_{Ga}	903 °C	895 °C
T_{In}	775 °C	847 °C
P_N	107 W	180 W
p_{As}	$1,2 \cdot 10^{-5}$ Tr	$2,25 \cdot 10^{-5}$ Tr

VII. TECHNOLOGIA STRUKTUR PRZYRZĄDOWYCH

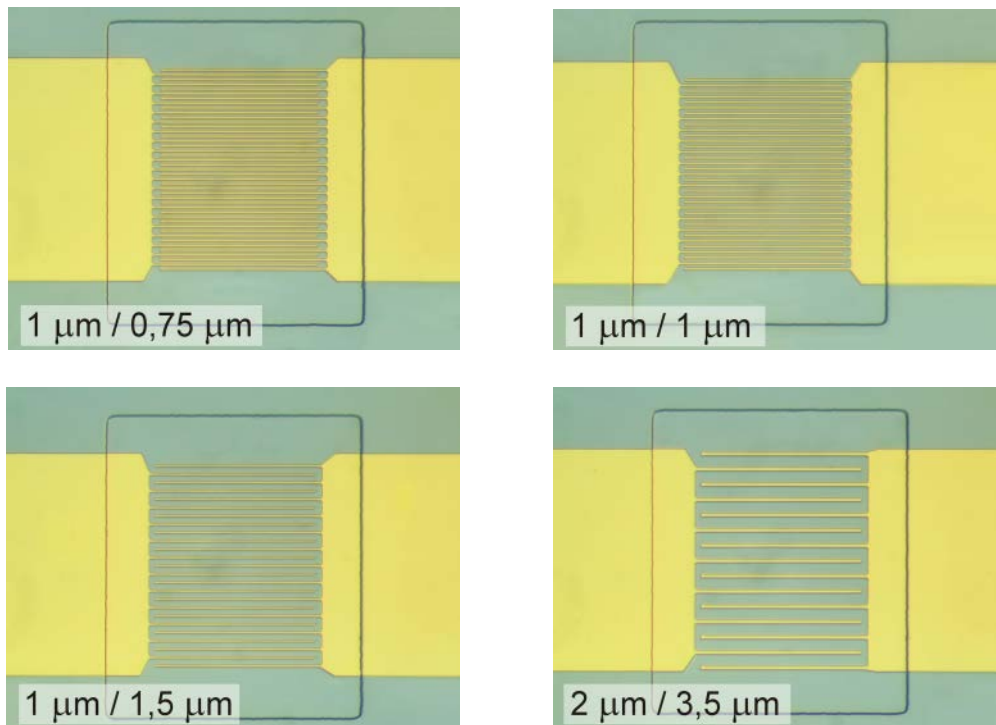
W ramach prowadzonych badań wykonano przyrządy, których obszary aktywne zawierały heterostruktury (In,Ga)(As,N)/GaAs. Poniżej przedstawiona została technologia fotodetektorów MSM z warstwami absorpcyjnymi wykonanymi z Ga(As,N) oraz laserów krawędziowych z obszarami aktywnymi typu DQW i MQW/QD zawierającymi warstwy rozcieńczonych azotków. Wykonano również szereg prac związanych z opracowaniem technologii mokrego utleniania zwierciadeł braggowskich na potrzeby wykonanych detektorów MSM. Prace te również zostały opisane w niniejszym rozdziale.

7.1. Detektory MSM z warstwą absorbującą $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$

W celu ostatecznej weryfikacji technologii warstw Ga(As,N) osadzanych techniką MOVPE przy ciśnieniu atmosferycznym wykonano fotodetektory MSM. Struktury przeznaczone do konstrukcji fotodetektorów osadzono na niedomieszkowanych podłożach GaAs o orientacji krystalograficznej (100). W przypadku każdej struktury osadzanie półizolacyjnej absorpcyjnej warstwy Ga(As,N) poprzedzono wzrostem półizolacyjnej warstwy buforowej o grubości 0,5 μm . W skład struktur epitaksjalnych, z których wykonano omawiane fotodetektory, wchodziły warstwy $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ o zawartości azotu od $x = 0,5\%$ do $x = 1,7\%$. Kontakty metalowe wykonano z warstw Ti / Pt / Au o grubościach odpowiednio 100 Å / 200 Å / 2000 Å, które zapewniły kontakt Shotky'ego do półizolacyjnych warstw zawierających azot. Warstwy zawierające azot charakteryzują się gorszą jakością strukturalną w porównaniu z GaAs. Wraz ze wzrostem zawartości azotu w warstwach degradacji ulega również powierzchnia półprzewodnika. Z tego powodu konieczne było wykonanie serii procesów próżniowego naporowania warstw metalicznych w celu określenia optymalnych warunków procesów naporowywania prowadzących do poprawienia adhezji warstw metalicznych do Ga(As,N). Wyspy o wymiarach 50 μm / 70 μm , będące obszarami fotodetektorów MSM, wykonano stosując mokre trawienie w roztworze $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}_2$ o stężeniu 1:1:40 poprzedzone procesem fotolitografii z zastosowaniem promieniowania UV. Technikę lift-of wykorzystano w procesie nanoszenia warstw metalicznych tworzących elektrody palczaste. Wykonano detektory o następujących konfiguracjach elektrod (szerokość elektrod / przestrzeń pomiędzy elektrodami):

- $1\ \mu\text{m} / 0,75\ \mu\text{m}$
- $1\ \mu\text{m} / 1\ \mu\text{m}$
- $1\ \mu\text{m} / 1,5\ \mu\text{m}$
- $2\ \mu\text{m} / 3,5\ \mu\text{m}$

których zdjęcia pokazano na rys. 142.

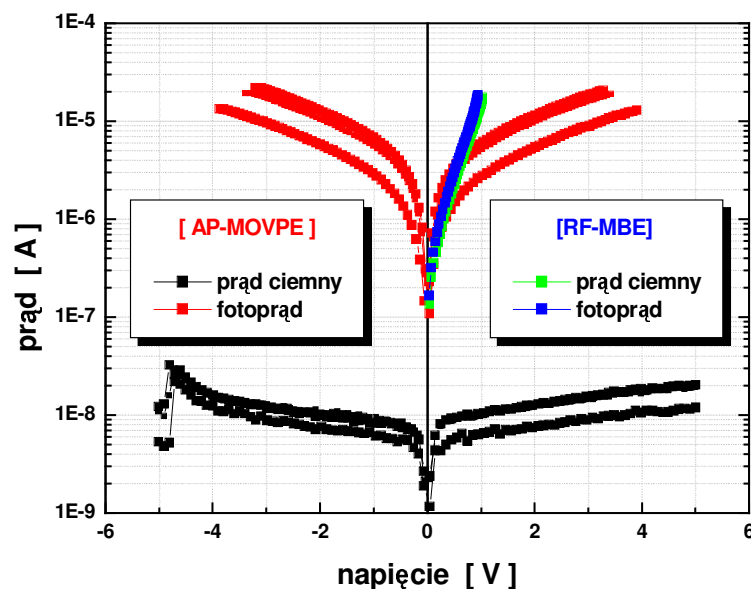


Rys. 142. Zdjęcia fotodetektorów MSM z różną konfiguracją elektrod palczastych.

Mając na celu porównanie właściwości struktur przyrządowych detektorów wykonanych różnymi technikami wzrostu wykonano detektory MSM, których struktury epitaksjalne osadzono technikami AP-MOVPE oraz RF-MBE. Obie struktury zawierały warstwy absorpcyjne wykonane z materiału $\text{GaAs}_{0,99}\text{N}_{0,01}$ o grubościach ok. 120 nm. Charakterystyki prądowo-napięciowe wykonanych detektorów MSM pokazano na rys. 143. Fotodetektory, których struktury wykonano techniką MOVPE przy ciśnieniu atmosferycznym charakteryzują się niskimi prądami ciemnymi ($4 \cdot 10^{-9} \div 2 \cdot 10^{-8}$ A) oraz o prawie trzy rzędy większymi fotoprądami. Struktury detektorów nie ulegają przebiciu nawet dla napięć zasilających równych 5 V. W przeciwieństwie do omówionych fotodetektorów wykonanych techniką AP-MOVPE fotodetektory, których struktury epitaksjalne osadzano techniką epitaksji z wiązek molekularnych z wykorzystaniem plazmy azotowej, nie wykazują zmian

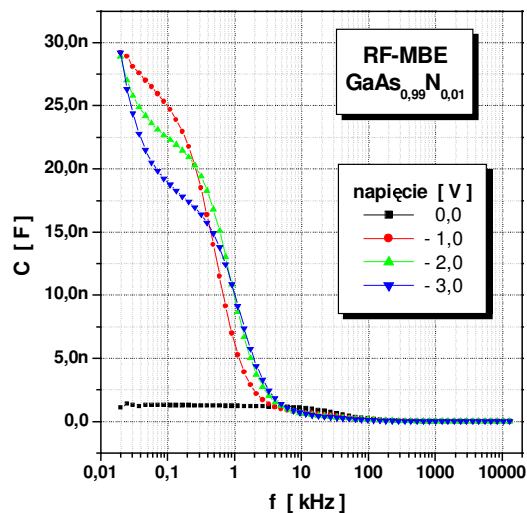
prądów po oświetleniu. Charakteryzują się jednocześnie niskim napięciem przebicia. Na rys. 143. porównano charakterystyki $I = f(U)$ fotodetektorów MSM z warstwami absorpcyjnymi wykonanymi z $\text{GaAs}_{0,99}\text{N}_{0,01}$, o konfiguracji elektrod $1\ \mu\text{m} / 1,5\ \mu\text{m}$, zmierzone dla jednakowych warunków oświetlenia.

Niskie napięcia przebicia oraz brak wpływu oświetlenia na odpowiedzi fotodetektorów MSM wykonanych techniką RF-MBE wskazują w tym przypadku na silne zdefektowanie przypowierzchniowej warstwy $\text{Ga}(\text{As},\text{N})$. Powodem silnego zdefektowania warstw $\text{Ga}(\text{As},\text{N})$ osadzonych na stanowisku RF-MBE może być formowanie się w strukturze materiału kompleksów N-N w wyniku nieefektywnego rozpadu azotu cząsteczkowego w plazmie azotowej. Tlen, będący głównym zanieczyszczeniem stosowanego do wytworzenia plazmy azotowej ciekłego azotu również może być przyczyną zwiększenia koncentracji defektów w strukturze osadzanego materiału. Po ukończeniu procesu wzrostu warstw osadzanych w warunkach niskiego ciśnienia (10^{-5} Pa) na powierzchni kryształu pozostają wolne wiązania. Jest to powodem zwiększenia gęstości stanów powierzchniowych pogarszających właściwości elektryczne przypowierzchniowych warstw. Stany te mogą mieć decydujący wpływ na parametry kontaktu utworzonego na granicy metal/półprzewodnik. W przypadku techniki AP-MOVPE powierzchnia kryształu jest pasywowana między innymi atomami wodoru, będącego głównym składnikiem atmosfery wewnątrz reaktora.



Rys. 143. Charakterystyki prądowo-napięciowe fotodetektorów MSM z warstwami absorpcyjnymi $\text{GaAs}_{0,99}\text{N}_{0,01}$, których struktury epitaksjalne wykonano technikami AP-MOVPE oraz RF-MBE.

Pomiary pojemnościowo-częstotliwościowe, z wykorzystaniem kontaktu Schottky'ego $\text{GaAs}_{0,99}\text{N}_{0,01}/\text{Hg}$, warstwy $\text{GaAs}_{0,99}\text{N}_{0,01}$ osadzonej techniką RF-MBE potwierdziły jej silne zdefektowanie. Na rys. 144. pokazano charakterystykę pojemności złącza Schottky'ego $\text{GaAs}_{0,99}\text{N}_{0,01}/\text{Hg}$ w funkcji częstotliwości dla różnych napięć polaryzujących złącze. Zwrócić należy uwagę na znacznie większe wartości pojemności złącza (do 30 nF) w porównaniu do warstw wykonanych techniką AP-MOVPE (max ≈ 150 pF), co świadczy o znacznie gorszych parametrach elektrycznych warstw wykonanych techniką RF-MBE.



Rys. 144. Zmiana pojemności złącza Schottky'ego $\text{GaAs}_{0,99}\text{N}_{0,01}/\text{Hg}$ w funkcji częstotliwości dla różnych napięć polaryzujących złącze. Pomiary dotyczą heterostruktury $\text{GaAs}_{0,99}\text{N}_{0,01}/\text{GaAs}$ osadzonej techniką RF-MBE.

7.2. Utleniane zwierciadła Bragga

Dopasowanie strukturalne rozcieńczonych azotków $\text{Ga}(\text{As},\text{N})$ oraz $(\text{In},\text{Ga})(\text{As},\text{N})$ do GaAs umożliwia w połączeniu z heterostrukturami AlAs/GaAs wytwarzanie przyrządów z pionową mikrowną rezonansową. Wykonanie fotodetektora z mikrowną rezonansową ograniczoną półprzewodnikowymi zwierciadłami Bragga DBR oraz wykorzystanie zjawiska wewnętrznego wzmocnienia optycznego RCE prowadzi do zawężenia charakterystyki widmowej oraz wzmocnienia sygnału wyjściowego fotodetektora. Zastosowanie konstrukcji z mikrowną rezonansową jest szczególnie ważne w przypadku fotodetektorów z warstwą absorpcyjną, wykonaną z półprzewodnikowych stopów zawierających azot. Konstrukcja RCE pozwala na wytwarzanie struktur przyrządowych z cieńszymi warstwami absorpcyjnymi.

Wielokrotnie wspomniano, że wykonanie stosunkowo grubych warstw rozcieńczonych azotków spełniających wymagania konstrukcji fotodetektorów jest bardzo trudne z uwagi na defekty formujące się w tego rodzaju materiałach (rozdział III). Grubość warstwy absorpcyjnej jest jednak parametrem, od którego zależy sprawność fotodetektora. Dla detektorów promieniowania z wewnętrznym rezonansowym wzmocnieniem optycznym sprawność jest funkcją między innymi grubości warstwy absorbującej oraz uzyskanego wewnątrz mikrownęki wzmocnienia [135], które z kolei jest zależne od wartości współczynników odbicia R zwierciadeł Bragga.

Parametrami, od których zależy wartość współczynnika odbicia zwierciadeł braggowskich są: ilość par warstw ćwierćfalowych tworzących zwierciadła N oraz różnica współczynników załamania światła (n_{1Bragg} , n_{2Bragg}) wykorzystanych do budowy zwierciadeł materiałów. Wartość współczynników odbicia półprzewodnikowych zwierciadeł Bragga obliczyć można z zależności [112]:

$$R = \frac{1 - \left(\frac{n_{1Bragg}}{n_{2Bragg}} \right)^{2N}}{1 + \left(\frac{n_{1Bragg}}{n_{2Bragg}} \right)^{2N}}. \quad (7.1)$$

Uzyskanie dużej, na poziomie 99 %, wartości współczynnika odbicia zwierciadła wykonanego z warstw AlAs oraz GaAs uzyskać można osadzając ponad 25 par warstw ćwierćfalowych. W ramach badań prowadzonych w Laboratorium Nanotechnologii i Struktur Półprzewodnikowych dotyczących wzrostu heterostruktur AlAs/GaAs opracowano technologię półprzewodnikowych zwierciadeł braggowskich. Wiązało się to z pokonaniem wielu trudności technologicznych związanych między innymi z dokładną kontrolą grubości szeregu osadzanych warstw oraz otrzymaniem wyraźnych, o skokowym charakterze, granic rozdziału faz AlAs/GaAs.

W celu uproszczenia technologii zwierciadeł DBR przeznaczonych do konstrukcji omawianych wcześniej detektorów MSM zawierających warstwy Ga(As,N) opracowano technologię utlenianych zwierciadeł braggowskich $Al_xO_y/GaAs$. Selektywne kontrolowane utlenienie warstw AlAs tworzących strukturę DBR ma na celu zwiększenie różnicy między współczynnikami załamania światła dwóch materiałów, z których wykonano zwierciadło. Dla przykładu, dla fali o długości 1310 nm różnica pomiędzy współczynnikami załamania światła

AlAs i GaAs wynosi 0,51. Współczynnik załamania światła Al_xO_y powstałego w wyniku utlenienia warstwy AlAs wynosi od 1,55 do 1,66 w zależności od źródła informacji [136, 137, 138, 139, 140, 141], co zwiększa różnicę między współczynnikami załamania do około 1,8. Wykonanie utlenionych zwierciadeł Bragga pozwala uzyskać wysoki współczynnik odbicia (powyżej 99 %) stosując jedynie kilka par warstw ćwierćfalowych. Upraszcza to znacznie proces wykonania zwierciadła DBR, a przede wszystkim obniża koszty wytwarzania.

Proces mokrego utleniania warstw AlAs podzielić można na trzy podstawowe etapy:

- transport utleniacza z saturatora do zewnętrznej powierzchni warstwy utlenianej (tlenku), gdzie reaguje lub jest adsorbowany
- transport utleniacza poprzez warstwę tlenku w stronę frontu utleniania
- reakcja utleniacza z utlenianym materiałem (utlenianie).

Złożoność zachodzących w trakcie utleniania procesów spowodowała w efekcie powstanie wielu modeli opisujących utlenianie warstw AlAs. Z prezentowanych w literaturze przedmiotu sposobów opisu procesu utleniania AlAs wymienić należy:

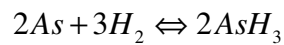
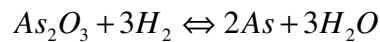
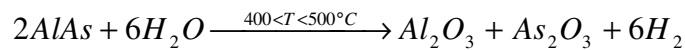
- model M. Ochai'ego, G. Giudice'a i H. Temkina [142]
- model R. L. Naone i L. A. Coldrena [143]
- model B. Koley'a i M. Dagenaisa [144, 145]
- model T. Langenfeldera, St. Schrödera i H. Grothe'a [146]
- model A. C. Alonza i X. C. Chenga [147].

Do opisu procesu utleniania warstw AlAs autorzy wymienionych prac wykorzystali model utleniania krzemu, który został szczegółowo opisany w 1965 roku przez autorów pracy [148].

Do najważniejszych cech procesu mokrego utleniania warstw AlAs należą:

- silna zależność od temperatury utleniania
- różne energie aktywacji procesów reakcyjnych i dyfuzyjnych
- nieliniowość szybkości utleniania w funkcji głębokości frontu utleniania
- zmniejszenie szybkości utleniania wraz ze zmniejszeniem grubości warstwy AlAs ograniczonej warstwami GaAs
- zależność szybkości utleniania od geometrii utlenianej struktury
- stopowanie procesu utleniania w wyniku powstania zewnętrznej warstwy tlenku ograniczającego dyfuzję utleniacza w kierunku frontu utleniania.

Podczas procesu utleniania zmienia się struktura warstw AlAs, w wyniku czego powstają dielektryczne polikrystaliczne warstwy Al_xO_y . Wpływ mokrego utleniania na strukturę oraz właściwości warstw GaAs jest pomijalny [149]. Produktem reakcji utleniania, oprócz formującego się w utlenianej strukturze tlenku, jest AsH_3 powstający z wydostających się z utlenianych warstw atomów As. W trakcie procesu utleniania warstw AlAs zachodzą następujące reakcje [149, 150]:



Prace dotyczące optymalizacji parametrów procesów mokrego utleniania heterostruktur AlAs/GaAs autor prowadził na stanowisku laboratoryjnym, w skład którego wchodzi: trzystrefowy piec oporowy firmy SOLA BASIC z kwarcowym reaktorem o średnicy 120 mm, saturator z wodą DI (ew. roztworem $H_2O:CH_3OH$) umieszczony w łaźni piaskowej, oraz dozownik gazów (rys. 145.). W trakcie badań optymalizowano następujące parametry procesu:

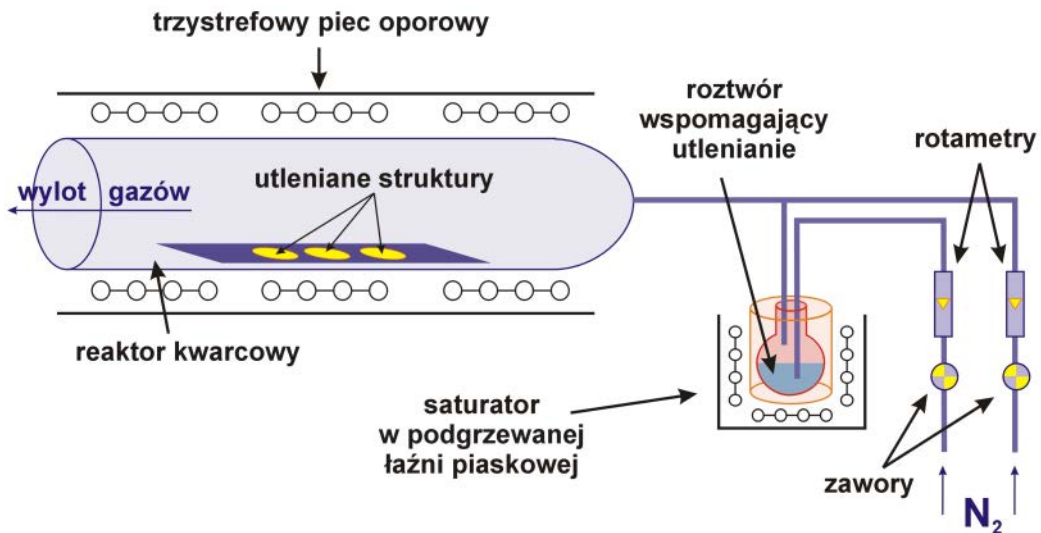
- t_{ox} – czas procesu utleniania
- T_{ox} – temperatura procesu utleniania
- T_{roz} – temperatura wody DI/roztworu w saturatorze
- stężenie roztworu $H_2O:CH_3OH$
- $V_{N/roz}$ – przepływ azotu przez saturator
- V_{tot} – całkowity przepływ azotu przez reaktor
- wygrzewanie lub brak wygrzewania przed procesem utleniania (proces wygrzewania prowadzono w temperaturze T_{ox} przez 30 min).

Do badań wykorzystano struktury AlAs/GaAs DBR wykonane w trakcie badań dotyczących wzrostu heterostruktur AlAs/GaAs. Wybrane struktury testowe AX 24 i AX 112 zawierały odpowiednio 5 i 10 par warstw ćwierćfalowych. Struktura AX 24, której maksimum współczynnika odbicia przypadało dla fali o długości 495 nm, zawierała warstwy o grubościach $d_{GaAs} = 28$ nm, oraz $d_{AlAs} = 35,6$ nm. Grubości warstw AlAs oraz GaAs w strukturze AX 112 zaprojektowanej dla fali o długości 637 nm wynosiły $d_{GaAs} = 45,5$ nm,

oraz $d_{AlAs} = 46,5$ nm. W tabeli 11. przedstawiono zakresy parametrów mokrego utleniania, dla których prowadzono badania. Procesy utleniania prowadzono w atmosferze azotowej.

Tabela 11. Zakresy parametrów mokrego utleniania heterostruktur AlAs/GaAs.

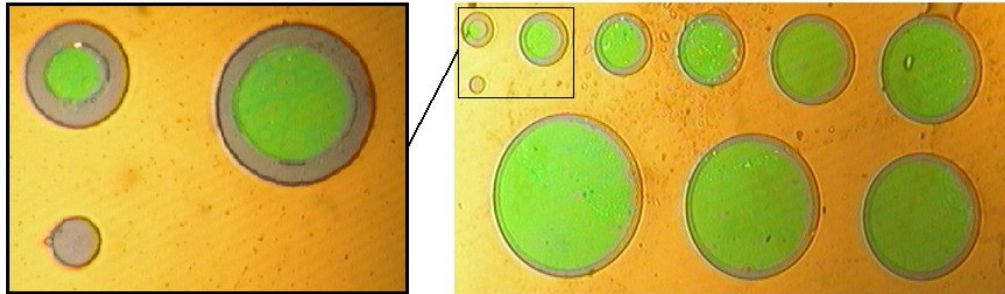
	t_{ox} [min]	T_{ox} [°C]	stężenie roztworu $H_2O:CH_3OH$	$T_{roz.}$ [°C]	$v_{N/roz.}$ [l/min]	v_{tot} [l/min]
<i>min</i>	15	400	1:0	90	1	2
<i>max</i>	1090	500	10:2	95	2	5



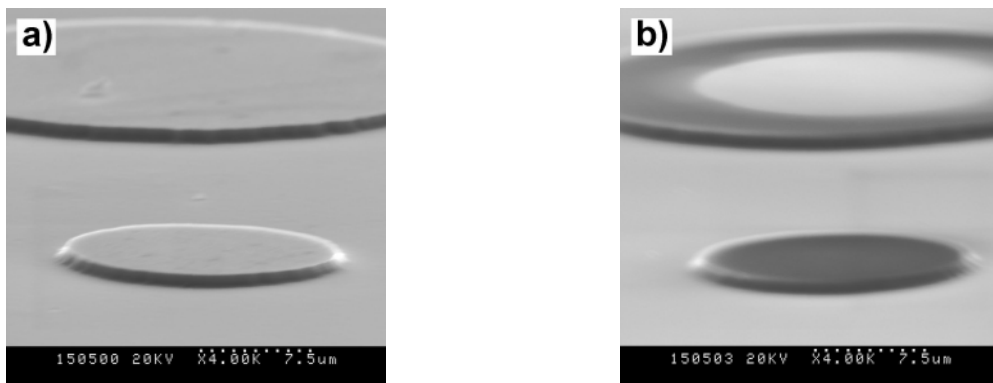
Rys. 145. Schemat stanowiska laboratoryjnego do mokrego utleniania heterostruktur AlAs/GaAs.

Podstawowym celem optymalizacji było uzyskanie głębokości utleniania wystarczającej do wykonania utlenianych zwierciadeł DBR o wymiarach wysp $50/70$ μm , które stanowią obszar detektorów MSM. Poważnym ograniczeniem okazało się niekontrolowane stopowanie procesu utleniania. Uzyskiwane we wstępnych badaniach głębokości utleniania wynosiły jedynie 10 μm . Na rys. 146. pokazano zdjęcie modułu z dziesięcioma strukturami typu mesa o średnicach od 20 μm do 180 μm . Na obrzeżach każdej wyspy widoczny jest utleniony obszar o szerokości ok. 10 μm . Zmiana koloru na utlenionej części wynika z zaburzenia struktury ćwierćfalowej (zmiana grubości oraz współczynnika załamania światła utlenionej warstwy). Na rys. 147. pokazano zdjęcia struktur testowych AX112 przed i po procesie

mokrego utleniania, wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego SEM (ang. Scanning Electron Microscopy).



Rys. 146. Zdjęcie modułu struktury testowej AX 112 po procesie mokrego utleniania.

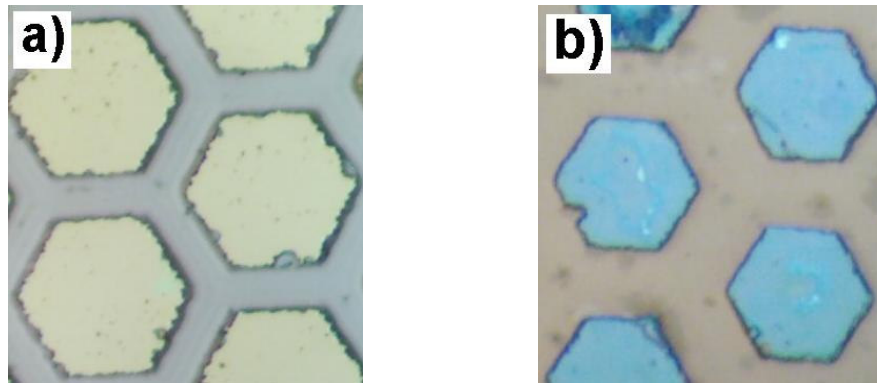


Rys. 147. Zdjęcia struktur testowych AX112 wykonane przy użyciu SEM a) przed, b) po procesie mokrego utleniania.

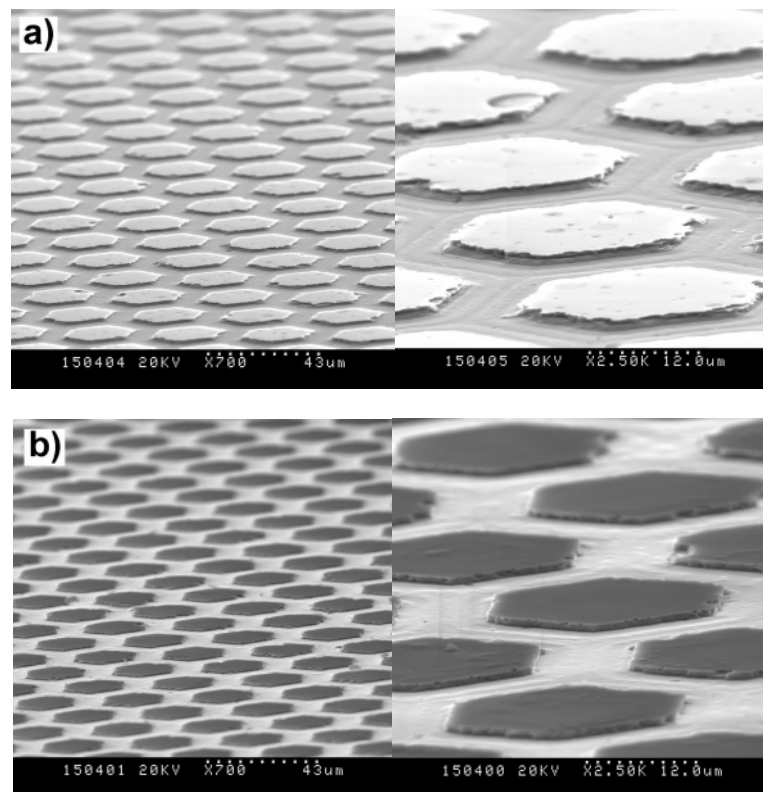
W wyniku optymalizacji dobrano parametry procesu mokrego utleniania:

- $t_{ox} = 120 \text{ min}$
- $T_{ox} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$
- $T_{roz} = 90 \text{ }^\circ\text{C}$
- $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH} = 10:1$
- $v_{N/roz} = 2 \text{ l/min}$
- $v_{tot} = 4 \text{ l/min}$

umożliwiająca całkowite utlenienie warstw AlAs w strukturach DBR o średnicach wysp sięgających $60 \mu\text{m}$. Na rys. 148. oraz 149. pokazano zdjęcia struktur testowych AX112 wykonane przed i po procesie mokrego utleniania, wykonane za pomocą optycznego oraz skaningowego mikroskopu elektronowego.



Rys. 148. Zdjęcia struktury testowej AX112 z sześciokątnymi mesami a) przed, b) po procesie mokrego utleniania.

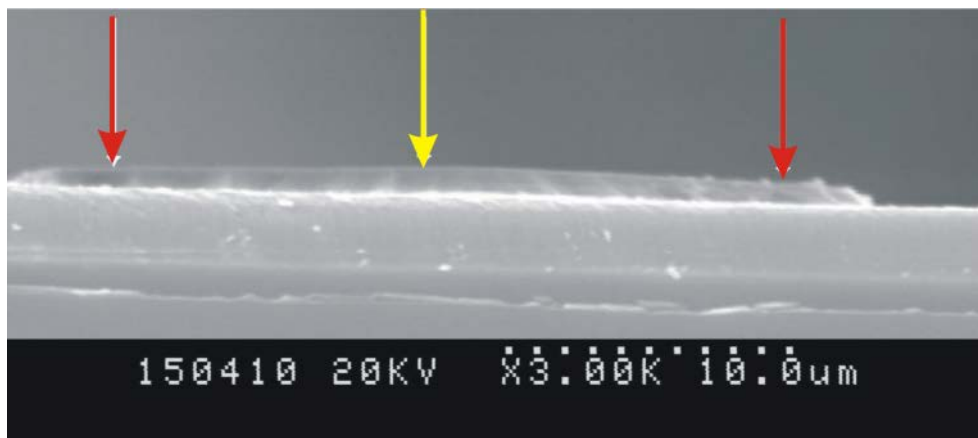


Rys. 149. Zdjęcia struktur testowych AX112 wykonane przy użyciu SEM a) przed, b) po procesie mokrego utleniania.

Wraz ze zmianą struktury utlenianej warstwy zmienia się jej grubość, co zostało potwierdzone przez autora w wyniku przeprowadzonych badań. Na rys. 150. pokazano zdjęcie przekroju struktury DBR, która nie została całkowicie utleniona. Widoczna jest różnica między grubościami wyspy na brzegach oraz w centralnej jej części. W celu

prawidłowego zaprojektowania i wykonania zwierciadła Bragga z utlenionymi warstwami AlAs, przeznaczonego do pracy z określoną długością fali, konieczne jest określenie zmian grubości warstwy poddanej utlenianiu. Grubości osadzanych warstw GaAs, a przede wszystkim AlAs tworzących zwierciadło Bragga, powinny zostać dobrane tak, aby po procesie utleniania warstwy GaAs oraz Al_xO_y spełniały założenia ćwierćfalowe:

$$d_{\text{Bragg}}(\lambda) = \frac{\lambda}{4 \cdot n} \quad (7.2)$$

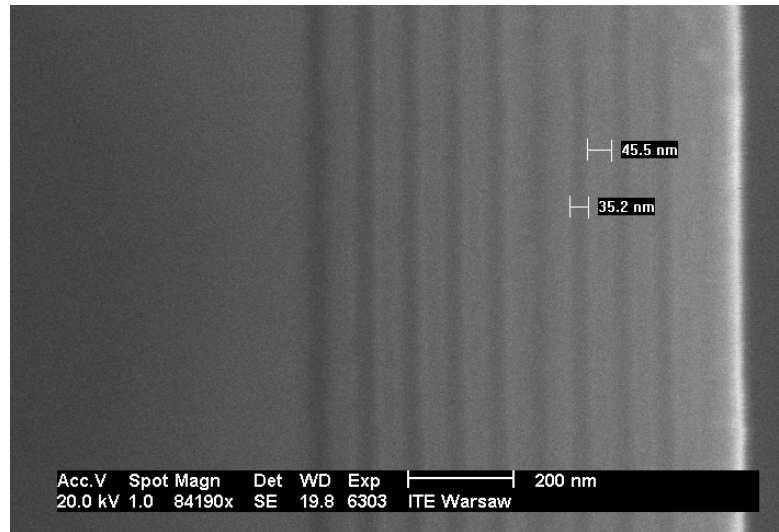


Rys. 150. Przekrój struktury DBR (AX112) po procesie mokrego utleniania wykonany przy użyciu SEM.

Na podstawie wykonanych pomiarów grubości warstw GaAs oraz Al_xO_y utlenionej struktury AX 112 (rys. 151.), wykonanych za pomocą SEM w Instytucie Technologii Elektronowej w Warszawie, oszacowano zmianę grubości utlenionych warstw. W tabeli 12. porównano grubości warstw zwierciadeł Bragga AlAs/GaAs oraz Al_xO_y /GaAs wykonanych ze struktury AX 112.

Tabela. 12. Porównanie grubości warstw zwierciadeł Bragga AlAs/GaAs oraz Al_xO_y /GaAs wykonanych ze struktury AX 112.

DBR	GRUBOŚCI WARSTW	
	AlAs / Al_xO_y	GaAs
AlAs/GaAs	46,5	45,5
Al_xO_y /GaAs	35,2	45,5
różnica [%]	24,3	0



Rys. 151. Przekrój struktury DBR (AX112) po procesie mokrego utleniania wykonany przy użyciu SEM.

Informacje uzyskane przez autora w wyniku badań utleniania heterostruktur AlAs/GaAs są wystarczające do zaprojektowania i wykonania utlenionych zwierciadeł braggowskich, które zastosowane w konstrukcji detektorów MSM poprawią ich charakterystyki spektralne.

7.3. Lasery krawędziowe

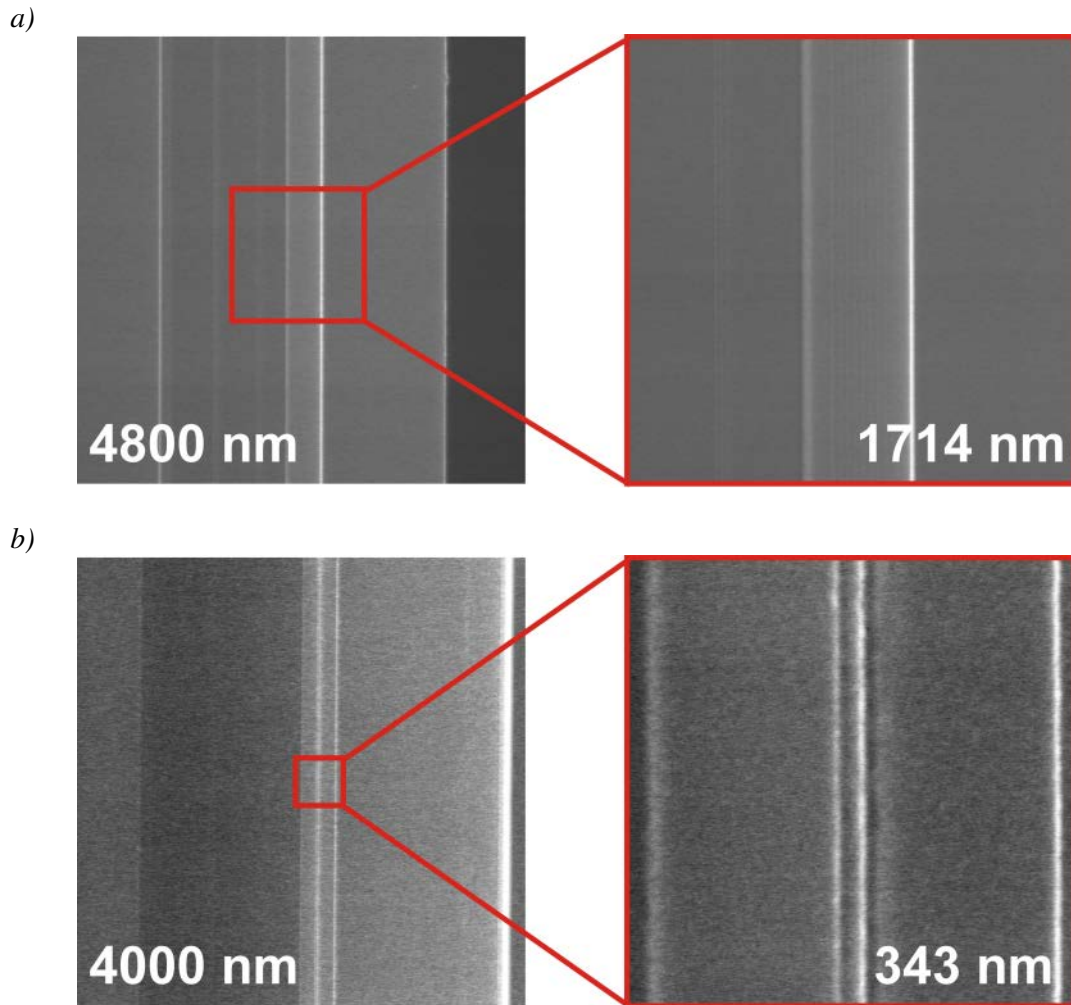
Prace związane z optymalizacją warunków wzrostu heterostruktur (In,Ga)(As,N)/GaAs osadzanych techniką RF-MBE prowadzono w celu wykonania laserów krawędziowych emitujących promieniowanie z zakresów II-go i III-go okna telekomunikacyjnego. W wyniku optymalizacji procesów osadzania wykonano struktury testowe DQW oraz MQW/QD emitujące promieniowanie o długościach odpowiednio 1510 nm oraz 1317 nm (rys. 122.).

Wyniki badań będące rezultatem prac opisanych w rozdziale 6.3, dotyczące warunków wzrostu omawianych heterostruktur, wykorzystano do zaprojektowania i wykonania struktur laserów krawędziowych. Osadzono struktury laserów z obszarami czynnym DQW oraz MQW/QD. Struktury obszarów aktywnych wykonanych laserów osadzono w analogiczny sposób, jak obszary aktywne struktur testowych DQW oraz MQW/QD emitujących promieniowanie 1510 nm oraz 1317 nm (patrz rozdział 6.3.5). Struktury laserów osadzono na domieszkowanych krzemem (typ n) podłożach GaAs o orientacji krystalograficznej (100). Wykonane struktury przyrządów, których przekroje sporządzone za pomocą polowego mikroskopu elektronowego FEM (ang. Field Electrom Microscopy) pokazano na rys. 152., zawierają, kolejno od podłoża, warstwy o parametrach podanych w tabeli 13.

Tabela 13. Parametry warstw wchodzących w skład struktury laserów krawędziowych.

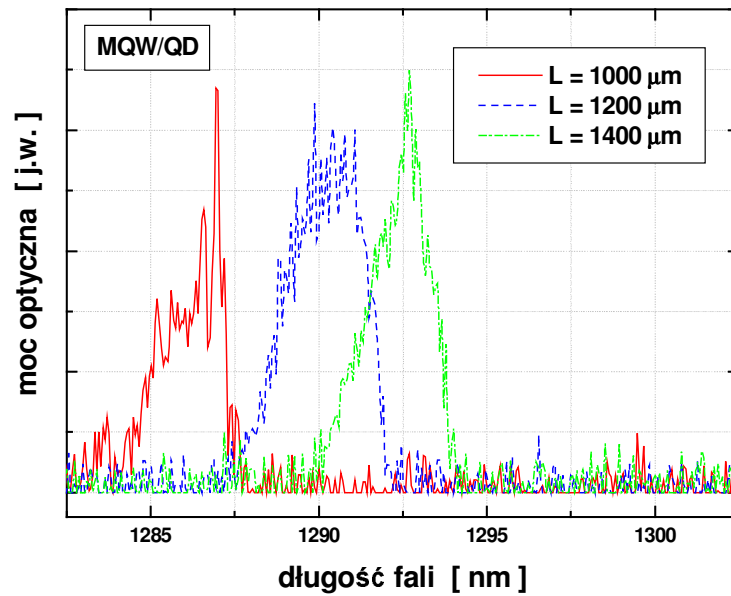
<i>warstwa / materiał</i>	<i>grubość warstwy</i>	<i>T_{gr} warstwy</i>	<i>koncentracja domieszki</i>
<i>bufor GaAs: Si</i>	<i>300 nm</i>	<i>590 °C</i>	<i>N_d = 7·10¹⁸</i>
<i>struktura supersieci 4 x (Al_{0,4}Ga_{0,6}As/GaAs): Si</i>	<i>ok. 75 nm</i>		<i>od N_d = 7·10¹⁸ do N_d = 3,5·10¹⁸</i>
<i>warstwa ograniczająca cz. I Al_{0,4}Ga_{0,6}As: Si</i>	<i>500 nm</i>		<i>N_d = 3,5·10¹⁸</i>
<i>struktura supersieci 3 x (Al_{0,4}Ga_{0,6}As/GaAs): Si</i>	<i>ok. 50 nm</i>		
<i>warstwa ograniczająca cz. II Al_{0,4}Ga_{0,6}As: Si</i>	<i>450 nm</i>		
<i>struktura supersieci 3 x (Al_{0,4}Ga_{0,6}As/GaAs): Si</i>	<i>ok. 40 nm</i>		
<i>warstwa ograniczająca cz. III Al_{0,4}Ga_{0,6}As: Si</i>	<i>250 nm</i>		
<i>GaAs: Si</i>	<i>20 nm</i>	<i>od N_d = 3,5·10¹⁸ do N_d = 1,2·10¹⁸</i>	
<i>GaAs</i>	<i>120 nm</i>		<i>od 590 °C do T_{gr} obszaru aktywnego</i>
OBSZAR AKTYWNY (In,Ga)(As,N)/GaAs DQW lub MQW/QD			
<i>GaAs</i>	<i>120 nm</i>	<i>od T_{gr} obszaru aktywnego do 590 °C</i>	
<i>GaAs: C</i>	<i>20 nm</i>	<i>590 °C</i>	<i>od N_a = 2·10¹⁶ do N_a = 3·10¹⁸</i>
<i>warstwa ograniczająca Al_{0,4}Ga_{0,6}As: C</i>	<i>1200 nm</i>		
<i>GaAs: C</i>	<i>ok. 5 nm</i>		
<i>warstwa przykrywająca GaAs: C</i>	<i>100 nm</i>		

Na powierzchniach wykonanych struktur epitaksjalnych wykonano wielowarstwowe kontakty metaliczne. Kontakt do warstw przykrywających (domieszkowanych na typ p) wykonano z warstw Ti/Pt/Au o grubościach odpowiednio 66 Å / 300 Å / 1500 Å. Wielowarstwa AuGe/Ni/Au o grubościach 550 Å / 225 Å / 1500 Å stanowi metaliczny kontakt do podłoża o przewodnictwie typu n. Kształt oraz wymiary kontaktów zdefiniowano za pomocą maski mechanicznej. Struktury przyrządów z wykonanymi kontaktami paskowymi o szerokościach 100 μm podzielono na linijki laserów o różnych długościach rezonatorów.

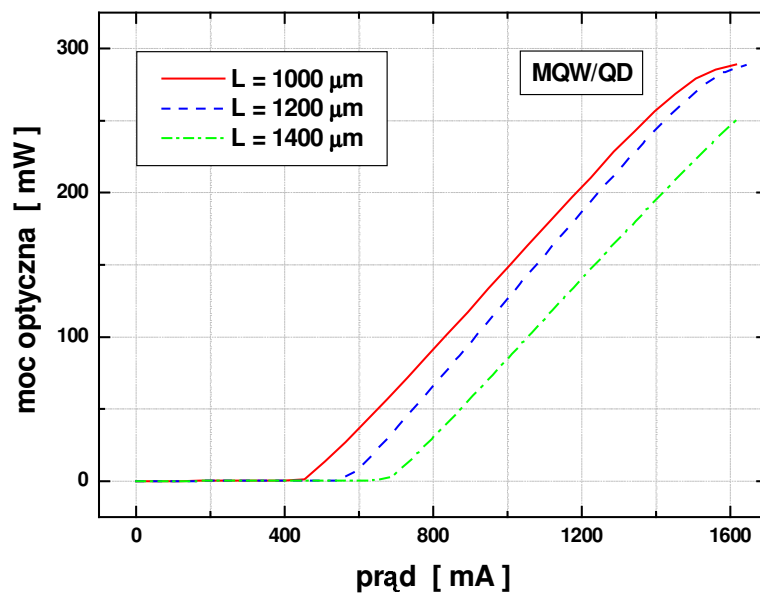


Rys. 152. Przekrój struktury laserów $(In,Ga)(As,N)/GaAs$: a) MQW/QD b) DQW. Zdjęcia wykonane za pomocą polowego mikroskopu elektronowego.

W przypadku laserów z obszarem aktywnym MQW/QD, których centralna część wykonana została analogicznie do struktury opisanej w rozdziale 6.3.5., nie uzyskano emisji fali o długości 1317 nm. Wykonane lasery krawędziowe emitują fale o długościach mniejszych od 1300 nm. Zbadano wpływ długości rezonatora L na długość emitowanego promieniowania (rys. 153.). Wykonano lasery o długościach rezonatorów 1000 μm , 1200 μm oraz 1400 μm . Wykazano, że w badanym zakresie zmian L wraz ze wzrostem długości rezonatora uzyskuje się emisję dłuższych fal. Wzrost długości rezonatora wiąże się jednak z większym prądem zasilania lasera. Charakterystyki mocy optycznej od prądu zasilania wykonanych laserów MQW/QD pokazano na rysunku 154. Dla lasera o długości rezonatora równej 1000 μm wartość liczbowa prądu zasilania jest równa wartości gęstości prądu wyrażonej w A/cm^2 . Zatem gęstości prądów progowych wykonanych laserów nie przekraczają 500 A/cm^2 .



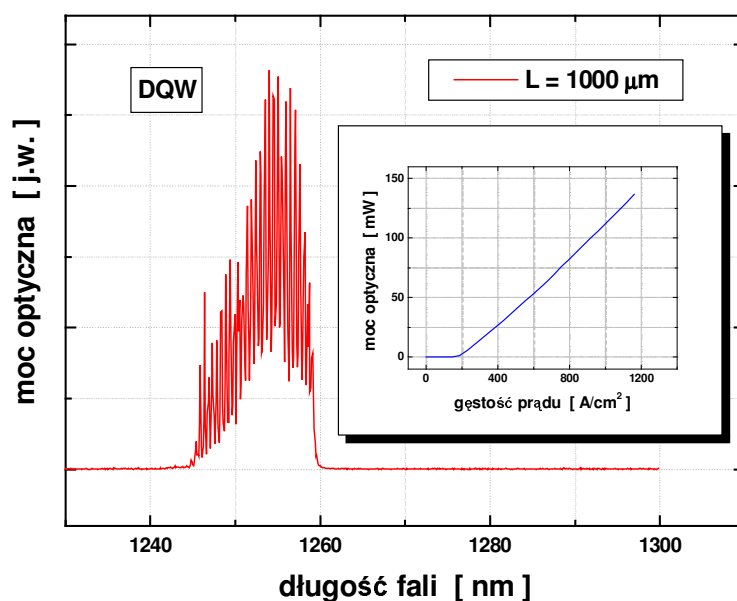
Rys. 153. Charakterystyki widmowe laserów MQW/QD o różnych długościach rezonatorów.



Rys. 154. Charakterystyki mocy optycznej w funkcji prądu zasilania laserów MQW/QD o różnych długościach rezonatorów.

Struktura testowa DQW omówiona w rozdziale 6.3.5., emitująca promieniowanie z zakresu III-go okna telekomunikacyjnego (1510 nm), charakteryzuje się słabszym sygnałem PL w porównaniu do struktury MQW/QD (patrz rys. 141.). Z tego powodu w laserach z obszarem czynnym, analogicznym do omawianej struktury testowej DQW, nie uzyskano akcji laserowej.

W celu porównania parametrów laserów paskowych z obszarem czynnym typu DQW oraz MQW/QD wykonano lasery z dwoma studniami kwantowymi emitujące fale o długości 1255 nm. Charakterystykę widmową lasera DQW wraz z zależnością mocy optycznej w funkcji gęstości prądu zasilania przedstawiono na rys. 155. Omawiany laser charakteryzował się bardzo niską gęstością prądu progowego ($< 200 \text{ A/cm}^2$) oraz, w porównaniu z wcześniej omówionym laserem MQW/QD, mniejszą mocą optyczną dla gęstości prądu powyżej 500 A/cm^2 .



Rys. 155. Charakterystyka widmowa lasera DQW wraz z zależnością mocy optycznej w funkcji gęstości prądu zasilania.

7.4. Podsumowanie

W rozdziale opisano wykonane przez autora prace dotyczące technologii struktur przyrządowych zawierających warstwy rozcieńczonych azotków. W ramach rozprawy doktorskiej autor wykonał struktury przyrządowe fotodetektorów MSM celem ostatecznej weryfikacji opracowanej technologii heterostruktur Ga(As,N)/GaAs osadzanych techniką MOVPE przy ciśnieniu atmosferycznym. Porównano parametry fotodetektorów, których heterostruktury osadzono technikami: AP-MOVPE oraz RF-MBE. Wykazano, że **struktury Ga(As,N)/GaAs osadzone techniką AP-MOVPE mogą charakteryzować się nie tylko porównywalnymi, ale nawet lepszymi parametrami** optycznymi i elektrycznymi.

Przedstawiona została technologia laserów krawędziowych z obszarami aktywnymi typu DQW i MQW/QD zawierającymi warstwy rozcieńczonych azotków, emitujących promieniowanie z zakresu II-go okna telekomunikacyjnego. W rozdziale opisano również wyniki prac dotyczących opracowania technologii mokrego utleniania zwierciadeł braggowskich na potrzeby wykonanych detektorów MSM.

VIII. WNIOSKI KOŃCOWE

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań dotyczące optymalizacji warunków osadzania heterostruktur $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}$. Pierwszą, główną część badań, związaną z opracowaniem i optymalizacją technologii heterostruktur $\text{Ga}(\text{As},\text{N})/\text{GaAs}$ osadzanych techniką MOVPE przy ciśnieniu atmosferycznym, autor zrealizował w Laboratorium Nanotechnologii i Struktur Półprzewodnikowych Politechniki Wrocławskiej. Druga część badań, dotycząca optymalizacji warunków wzrostu heterostruktur typu DQW oraz MQW/QD $\text{Ga}(\text{As},\text{N})/(\text{In},\text{Ga})(\text{As},\text{N})/\text{GaAs}$, została przeprowadzona przez autora na stanowisku RF-MBE w Laboratorium Mikrostruktur na Technical Physics Julius-Maximilians-Universität w Würzburgu.

W trakcie realizacji pracy:

- zmodernizowano stanowisko AP-MOVPE - zaprojektowano i wykonano część dozownika gazów, która odpowiedzialna jest za dozowanie i doprowadzanie do reaktora materiału źródłowego azotu (uDMHy)
- wykonano szereg struktur testowych osadzanych technikami AP-MOVPE oraz RF-MBE zawierających warstwy $\text{Ga}(\text{As},\text{N})$ i/lub $(\text{In},\text{Ga})(\text{As},\text{N})$
- przeprowadzono charakteryzację wykonanych struktur testowych
- opracowano technologię heterostruktur $\text{Ga}(\text{As},\text{N})/\text{GaAs}$ osadzanych techniką AP-MOVPE, zawierających warstwy $\text{Ga}(\text{As},\text{N})$ z zawartością azotu do 2 %
- zoptymalizowano warunki wzrostu heterostruktur typu DQW oraz MQW/QD $\text{Ga}(\text{As},\text{N})/(\text{In},\text{Ga})(\text{As},\text{N})/\text{GaAs}$, w wyniku czego uzyskano emisję promieniowania o długościach fal z zakresów II-go i III-go okna telekomunikacyjnego
- opracowano technologię struktur przyrządowych z warstwami rozcieńczonych azotków
- opracowano technologię mokrego utleniania półprzewodnikowych zwierciadeł Bragga wykonanych z heterostruktur AlAs/GaAs
- przeprowadzono charakteryzację wykonanych przyrządów optoelektronicznych.

W wyniku przeprowadzonych badań zrealizowano następujące cele:

- zbadano korelację między warunkami wbudowywania się azotu w warstwy GaAs oraz (In,Ga)As a właściwościami heterostruktur $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}$ osadzanych technikami AP-MOVPE oraz RF-MBE
- określono optymalny zakres parametrów procesów wzrostu heterostruktur Ga(As,N)/GaAs osadzanych na stanowisku AP-MOVPE
- zbadano wpływ stężenia związku źródłowego azotu na skład warstw Ga(As,N), osadzanych techniką AP-MOVPE
- przeanalizowano wpływ parametrów wzrostu heterostruktur DQW oraz MQW/QD osadzanych techniką RF-MBE na parametry optyczne struktur przyrządowych
- porównano właściwości struktur przyrządowych Ga(As,N)/GaAs wykonanych technikami AP-MOVPE oraz RF-MBE,

a otrzymane wyniki zilustrowano licznymi charakterystykami kalibracyjnymi stanowisk dla badanych zakresów parametrów technologicznych.

Dla następujących parametrów procesu epitaksji heterostruktur Ga(As,N)/GaAs osadzanych techniką MOVPE przy ciśnieniu atmosferycznym:

- $T_{gr} = 575 \text{ }^\circ\text{C}$
- $T_{uDMHy} = 30 \text{ }^\circ\text{C}$
- $T_{TMGa} = 10 \text{ }^\circ\text{C}$
- $V_{H_2/TMGa} = 10 \text{ ml/min}$
- $(V_N+V_{As})/III = 1462$
- $V_N/(V_N+V_{As}) = 0,994$
- $V_{H_2run} \approx 11 \text{ l/min}$

osadzono warstwy Ga(As,N) z zawartością azotu powyżej 1,7 % o bardzo dobrych właściwościach elektrycznych, optycznych i strukturalnych. Uzyskano zatem przesunięcie progu absorpcji warstw przeznaczonych do konstrukcji fotodetektorów z 870 nm dla GaAs do nieco ponad 1050 nm dla $\text{GaAs}_{0,9826}\text{N}_{0,0174}$. Warstwy osadzane w omawianych warunkach wykazują niewielkie zdefektowanie. W wyniku optymalizacji procesów osadzania heterostruktur Ga(As,N)/(In,Ga)(As,N)/GaAs na stanowisku RF-MBE wykonano struktury emitujące promieniowanie z zakresów II-go i III-go okna telekomunikacyjnego. Dla struktur typu DQW uzyskano emisję fali o długości 1510 nm. Struktura przeznaczona do konstrukcji lasera z obszarem czynnym MQW/QD emitowała promieniowanie o długości fali 1317 nm.

W ramach badań nad opracowaniem technologii heterostruktur Ga(As,N)/GaAs osadzanych techniką MOVPE, wykonano warstwy Ga(As,N) o zawartościach azotu powyżej 1,7 %. Wykonano struktury przyrządowe fotodetektorów MSM celem ostatecznej weryfikacji opracowanej technologii heterostruktur Ga(As,N)/GaAs osadzanych techniką MOVPE przy ciśnieniu atmosferycznym. Porównano parametry fotodetektorów, których heterostrukturey osadzono technikami: AP-MOVPE oraz RF-MBE. Wykazano, że **struktury Ga(As,N)/GaAs osadzone techniką AP-MOVPE mogą charakteryzować się nie tylko porównywalnymi, ale nawet lepszymi właściwościami** strukturalnymi, optycznymi oraz elektrycznymi w porównaniu do analogicznych struktur osadzanych techniką epitaksji z wiązek molekularnych.

Wobec powyższego udowodniono, że w wyniku optymalizacji parametrów procesów wzrostu warstw rozcieńczonych azotków techniką MOVPE przy ciśnieniu atmosferycznym możliwe jest osadzenie warstw Ga(As,N) o parametrach spełniających założenia konstrukcji fotodetektorów.

Tym samym udowodniona została teza pracy.

Dalsze badania dotyczące optymalizacji parametrów wzrostu heterostruktur zawierających warstwy $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$, osadzanych techniką AP-MOVPE, powinny być prowadzone w celu zwiększenia koncentracji azotu w osadzanych warstwach oraz opracowania technologii warstw czteroskładnikowych, zawierających ind.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J. S. Harris Jr, *GaInNAs long-wavelength lasers: progress and challenges*, *Semiconductor*, Science and Technology, Vol. 17, 2002
- [2] Marcia Bencala, *The next revolution in lasers 1550 nm. VCSELs*, *Fiberoptic Product News*, September 2001
- [3] M. Weyers, M. Sato, H. Ando, *Red shift of photoluminescence and absorption in dilute GaAsN alloy layers*, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 31, No. 7, 1992
- [4] M. Kondov, T. Kitatani, S. Nakatsuka, M. C. Larson, K. Nakahara, Y. Yazawa, M. Okai, K. Uomi, *GaInNAs: A Novel Material for Long-Wavelength semiconductor Lasers*, *IEEE Journal of selected topics in quantum electronics*, Vol. 3, No. 3, 1997
- [5] T. Suda, Y. Kangawa, K. Nakamura, T. Ito, *An empirical potential approach to structural stability of GaN_xAs_{1-x}*, *Journal Crystal Growth*, Vol. 258, No. 3, 2003
- [6] Y. Qiu, S. A. Nikishin, H. Temkin, V. A. Elyukhin, Yu. A. Kudriavtsev, *Thermodynamic considerations in epitaxial growth of GaAs_{1-x}N_x solid solutions*, *Applied Physics Letters*, Vol. 70, No. 21, 1997
- [7] W. G. Bi, C. W. Tu, *Bowing parameter of the band-gap energy of GaN_xAs_{1-x}*, *Applied Physics Letters*, Vol. 70, 1997
- [8] D. Schlenker, T. Miyamoto, Z. Pan, F. Koyama, K. Iga, *Miscibility gap calculation for Ga_{1-x}In_xN_yAs_{1-y} including strain effects*, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 196, No. 67, 1999
- [9] J. F. Geisz, D. J. Friedman, *III-N-V semiconductors for solar photovoltaic applications*, *Semiconductor Science And Technology*, Vol. 17, 2002
- [10] I. A. Buyanova, W. M. Chen, B. Monemar, *Electronic Properties of Ga(In)NAs Alloys*, *MRS Internet Journal Nitride Semiconductor Research*, Vol. 6, No. 2, 2001
- [11] J. Derluyn, *Development of a low temperature MOCVD process for GaInNAs materials*, *Universiteit Gent*, 2002-2003
- [12] S. Kurtz, R. Reedy, Greg D. Barber, J. F. Geisz, D. J. Friedman, W. E. McMahon, J. M. Olson, *Incorporation of nitrogen into GaAsN grown by MOCVD using different precursors*, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 234, 2002
- [13] W. J. Fan, S. F. Yoon, *Electronic band structures of GaInNAs/GaAs compressive strained quantum wells*, *Journal of Applied Physics*, Vol. 90, No. 2, 2001
- [14] B. Ściana, *Badania warunków osadzania warstw i heterostruktur Al_xGa_{1-x}As/GaAs przeznaczonych do konstrukcji przyrządów optoelektronicznych*, Wrocław 2000
- [15] D. Szymański, M. Rębelski, *Przestrzalny detektor RCE*, Wrocław 2003

- [16] M. A. Wistey, *Growth of 1.5 μm GaInNAsSb vertical cavity surface emitting lasers by molecular beam epitaxy*, The Department Of Electrical Engineering of Stanford University, 2005
- [17] M. Kondow, K. Uomi, A. Niwa, T. Kitatani, S. Watahiki, Y. Yazawa, *GaInNAs: a novel material for long-wavelength-range laser diodes with excellent high-temperature performance*, *Japanes Journal of Applied Physics*, Vol. 35, No. 2, 1996
- [18] S. G. Spruytte, C. W. Coldren, J. S. Harris, W. Wampler, P. Krispin, K. Ploog, M. C. Larson, *Incorporation of nitrogen in nitride-arsenides: Origin of improved luminescence efficiency after anneal*, *Journal of Applied Physics*, Vol. 89, No. 8, 2001
- [19] C. H. Fischer, P. Bhattacharya, *Photoluminescence and deep levels in lattice-matched InGaAsN/GaAs*, *Journal Applied Physics*, Vol. 96, No. 8, 2004
- [20] J. C. Zolper, M. E. Sherwin, A. G. Baca, R. P. Schneider, *Evidence of a thermally stable carbon-nitrogen deep level in carbon-doped, nitrogen-implanted, GaAs and AlGaAs*, *J Electron Mater*, Vol. 24, No. 1, 1995
- [21] K. Volz, S. Nau, B. Kunert, S. Reinhard, W. Stolz, *C incorporation in (GaIn)(NAs) and its dependence on growth conditions and influence on lasing characteristics*, European Materials Research Society EMRS Spring Meeting 24 May 2004, Strasbourg, France
- [22] A. Polimeni, G. B. H. von Hogerthal, M. Bissiri, M. Capizzi, A. Frova, M. Fischer, M. Reinhardt, A. Forchel, *Role of hydrogen in III-N-V compound semiconductors*, *Semiconductor Science Technology*, Vol. 17, No. 8, 2002
- [23] I. A. Buyanova, M. Izadifard, W. M. Chen, A. Polimeni, M. Capizzi, H. P. Xin, C. W. Tu, *Hydrogen-induced improvements in optical quality of GaNAs alloys*, *Applied Physic Letters*, Vol. 82, No. 21, 2003
- [24] G. Leibiger, V. Gottschalch, N. Razek, A. Schindler, M. Schubert, *Hydrogen implantation in InGaNAs studied by spectroscopic ellipsometry*, *Thin Solid Films*, Vol. 455, No. 56, 2004
- [25] A. Janotti, S. B. Zhang, S. H. Wei, C. G. V. de Walle, *Effects of hydrogen on the electronic properties of dilute GaAsN alloys*, *Physical Review Letter*, Vol. 89, No. 8, 2002
- [26] A. J. Ptak, S. Kurtz, M. H. Weber, K. G. Lynn, *Positron annihilation study of vacancies in GaInNAs*, *J Vacuum Science Technolgy B*, Vol. 22, No. 3, 2004
- [27] W. Li, M. Pessa, T. Ahlgren, J. Decker, *Origin of improved luminescence efficiency after annealing of Ga(In)NAs materials grown by molecular-beam epitaxy*, *Applied Physics Letters*, Vol. 79, No. 8, 2001
- [28] G. Bruno, *Reactivity and control of III-V surfaces for passivation and schottky barrier formation*, *Applied Surface Science*, Vol. 235, No. 3, 2004

- [29] M. Kawaguchi, E. Gouardes, D. Schlenker, T. Kondo, T. Miyamoto, F. Koyama, K. Iga, *Low threshold current density operation of GaInNAs quantum well lasers grown by metalorganic chemical vapour deposition*, Electronics Letters, Vol. 36, No. 21, 2000
- [30] T. Takeuchi, Y. L. Chang, M. Leary, D. Mars, H. C. Luan, S. D. Roh, L. M. Mantese, Y. K. Song, A. Tandon, R. Twist, S. Belov, D. Bour, M. Tan, *Al gettering for InGaAsN in metalorganic chemical vapor deposition*, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 43, No. 8, 2004
- [31] P. Sundgren, C. Asplund, K. Baskar, M. Hammar, *Morphological instability of GaInNAs quantum wells on Al-containing layers grown by metalorganic vapor-phase epitaxy*, Applied Physics Letters, Vol. 82, No. 15, 2003
- [32] F. Höhnsdorf, J. Koch, C. Agert, W. Stolz, *Investigations of (GaIn)(NAs) bulk layers and (GaIn)(NAs)/GaAs multiple quantum well structures grown using tertiarybutylarsine (TBAs) and 1,1-dimethylhydrazine (UDMHy)*, Journal of Crystal Growth, Vol. 195, 1998
- [33] I. Suemune, K. Uesugi, T-Yeon Seong, *Growth and structural characterization of III-N-V semiconductor alloys*, Semiconductor Science and Technology, Vol. 1, 2002
- [34] J. Wu, W. Shan, W. Walukiewicz, *Band anticrossing in highly mismatched III-V semiconductor alloys*, Semiconductor Science and Technology, Vol. 17, 2002
- [35] W. Shan, W. Walukiewicz, J. W. Agger, E. E. Haller, J. G. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, S. R. Kurtz, *Band anticrossing in GaInNAs alloys*, Physical Review Letters, Vol. 82, No. 6, 1999
- [36] J. D. Perkins, A. Mascarenhas, Y. Zhang, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, S. R. Kurtz, *Nitrogen activated transitions, level repulsion, and band gap reduction in GaAs_{1-x}N_x with x<0.03*, Physical Review Letters, Vol. 82, 1999
- [37] Y. Zhang, B. Fluegel, M. C. Hanna, J. F. Geisz, L. W. Wang, A. Mascarenhas, *Effects of heavy nitrogen doping in III-V semiconductors – how well does the conventional wisdom hold for the dilute nitrogen “III-V-N alloys”?*, Physica Status Solidi B, Vol. 240, No. 2, 2003
- [38] Y. Zhang, A. Mascarenhas, H. P. Xin, C. W. Tu, *Formation of an impurity band and its quantum confinement in heavily doped GaAs:N*, Physical Review B, Vol. 61, No. 11, 2000
- [39] S. R. Kurtz, N. A. Modine, E. D. Jones, A. A. Allerman, J. F. Klem, *Insights into the electronic properties of InGaAsN: the effect of nitrogen from band structure to devices*, Semiconductor Science and Technology, Vol. 17, 2002
- [40] A. Lindsay, E. P. O'Reilly, *Theory of enhanced bandgap non-parabolicity in GaN_xAs_{1-x} and related alloys*, Solid State Communications, Vol. 112, 1999
- [41] C. Skierbiszewski, *Experimental studies of the conduction-band structure of GaInNAs alloys*, Semiconductor Science Technology, Vol. 17, 2002

- [42] C. Skierbiszewski, P. Perlin, P. Wisniewski, W. Knap, T. Suski, W. Walukiewicz, W. Shan, K. M. Yu, J. W. Ager, E. E. Haller, J. F. Geisz, J. M. Olson, *Large, nitrogen-induced increase of the electron effective mass in $In_yGa_{1-y}N_xAs_{1-x}$* , Applied Physics Letters, Vol. 76, No. 17, 2000
- [43] L. Bellaiche, *Band gaps of lattice-matched (Ga,In)(As,N) alloys*, Applied Physics Letters, Vol. 75, No. 17, 1999
- [44] A. Al-Yacoub, L. Bellaiche, *Quantum mechanical effects in (Ga,In)(As,N) alloys*, Physical Review B, Vol. 62, No.16, 2000
- [45] P. R. C. Kent, L. Bellaiche, A. Zunger, *Pseudopotential theory of dilute III-V nitrides*, Semiconductor Science Technology, Vol. 17, 2002
- [46] T. Mattila, S. H. Wei, A. Zunger, *Localization and anticrossing of electron levels in $GaAs_{1-x}N_x$ alloys*, Physical Review B, Vol. 60, 1999
- [47] P. Bhattacharya, *Semiconductor optoelectronic devices*, Prentice-Hall, 1994
- [48] S. Sakai, Y. Ueta, Y. Terauchi, *Band gap energy and band lineup of III-V alloy semiconductors incorporating nitrogen and boron*, Japanese Journal of Applied Physics Part 1, Vol. 32, No. 10, 1993
- [49] J. Toivonen, T. Hakkarainen, M. Sopanen, H. Lipsanen, *High nitrogen composition GaAsN by atmospheric pressure metalorganic vapor-phase epitaxy*, Journal of Crystal Growth Vol. 221, 2000
- [50] U. Tisch, E. Finkman, J. Salzman, *The anomalous bandgap bowing in GaAsN*, Applied Physics Letters, Vol. 81, 2002
- [51] M. C. Y. Chan, C. Surya, P. K. A. Wai, *The effects of interdiffusion on the subbands in GaInNAs/GaAs quantum well for 1.3 and 1.55 μm operation wavelengths*, Journal of Applied Physics, Vol. 90, No. 1, 2001
- [52] W. W. Chow, E. D. Jones, N. A. Modine, A. A. Allerman, S. R. Kurtz, *Laser gain and threshold properties in compressive-strained and lattice-matched GaInNAs/GaAs quantum wells*, Applied Physics Letters, Vol. 75, No. 19, 1999
- [53] G. Mussler, L. Doweritz, K. H. Ploog, J. W. Tomm, V. Talalaev, *Optimized annealing conditions identified by analysis of radiative recombination in dilute Ga(As,N)*, Applied Physics Letters, Vol. 83, No. 7, 2003
- [54] R. Kudrawiec, K. Ryczko, J. Misiewicz, H. B. Yuen, S. R. Bank, M. A. Wistey, H. P. Bae, J. S. Harris Jr., *Photoreflectance and photoluminescence investigations of a step-like GaInNAsSb/GaAsN/GaAs quantum well tailored at 1.5 μm : the energy level structure and the stokes shift*, Journal of Applied Physics, submitted for publication
- [55] P. N. Hai, W. M. Chen, I. A. Buyanova, H. P. Xin, C. W. Tu, *Direct determination of electron effective mass in GaNAs/GaAs quantum wells*, Applied Physics Letters, Vol. 77, No. 2000

- [56] S. Kurtz, R. Reedy, B. Keyes, G. D. Barber, J. F. Geisz, D. J. Friedman, W. E. McMahon, J. M. Olson, *Evaluation of NF₃ versus dimethylhydrazine as N sources for GaAsN*, Journal of Crystal Growth, Vol. 234, 2002
- [57] S. R. Kurtz, A. A. Allerman, C. H. Seager, R. M. Sieg, E. D. Jones, *Minority carrier diffusion, defects, and localization in InGaAsN, with 2% nitrogen*, Applied Physics Letters Vol. 77, No. 3, 2000
- [58] R. Bhat, C. Caneau, L. Salamanca-Riba, W. Bi, C. Tu, *Growth of GaAsN/GaAs, GaInAsN/GaAs and GaInAsN/GaAs quantum wells by low-pressure organometallic chemical vapor deposition*, Journal of Crystal Growth, Vol. 195, 1998
- [59] G. Leibiger, V. Gottschalch, M. Schubert, *Optical functions, phonon properties, and composition of InGaAsN single layers derived from far- and near- infrared spectroscopic ellipsometry*, Journal of Applied Physics, Vol. 90, No. 12, 2001
- [60] T. Kitatani, M. Kondow, K. Shinoda, Y. Yazawa, M. Okai, *Characterization of the refractive index of strained GaInNAs layers by spectroscopic ellipsometry*, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 37, No. 3A, 1998
- [61] J. Toivonen, T. Hakkarainen, M. Sopanen, H. Lipsanen, *Effect of post-growth laser treatment on optical properties of Ga(In)NAs quantum wells*, Optoelectronics Laboratory, Helsinki University of Technology
- [62] P. Krispin, V. Gambin, J. S. Harris, K. H. Ploog, *Nitrogen-related electron traps in Ga(As,N) layers (3% N)*, Journal of Applied Physics, vol. 93, no. 10, 2003
- [63] P. Krispin, S. G. Spruytte, J. S. Harris, K. H. Ploog, *Origin and annealing of deep-level defects in p-type GaAs/Ga(As,N)/GaAs heterostructures grown by molecular beam epitaxy*, Journal of Applied Physics, Vol. 89, No. 11, 2001
- [64] G. Mussler, J. M. Chauveau, A. Trampert, M. Ramsteiner, L. Daweritz, K. H. Ploog, *Nitrogen-dependent optimum annealing temperature of Ga(As,N)*, Journal of Crystal Growth, Vol. 267, No. 1, 2004
- [65] M. Albrecht, V. Grillo, T. Remmele, H. P. Strunk, A. Yu. Egorov, Gh. Dumitras, H. Riechert, A. Kaschner, R. Heitz, A. Hoffmann, *Effect of annealing on the In and N distribution in InGaAsN quantum wells*, Applied Physics Letters, Vol. 81, No 15, 2002
- [66] R. Kudrawiec, G. Sęk, J. Misiewicz, D. Gollub A. Forchel, *Explanation of annealing-induced blueshift of the optical transitions in GaInAsN/GaAs quantum wells*, Applied Physics Letters Vol. 83, No 14, 2003
- [67] S. Kurtz, J. Webb, L. Gedvilas, D. Friedman, J. Geisz, J. Olson, R. King, D. Joslin, N. Karam, *Structural changes during annealing of GaInAsN*, Applied Physics Letters, Vol. 78, No 6, 2001
- [68] K. Kim, A. Zunger, *Spatial Correlations in GaInAsN Alloys and their Effects on Band-Gap Enhancement and Electron Localization*, Physical Review Letters, Vol. 86, No 12, 2001

- [69] O. M. Khreis, W. P. Gillin, K. P. Homewood, *Interdiffusion: a probe of vacancy diffusion in III–V materials*, Physical Review B, Vol. 55, No. 23, 1997
- [70] L. Largeau, C. Bondoux, G. Patriarche, C. Asplund, A. Fujioka, F. Salomonsson, M. Hammar, *Structural effects of the thermal treatment on a GaInNAs/GaAs superlattice*, Applied Physics Letters, Vol. 79, No 12, 2001
- [71] J. Wei, M. R. Gokhale, K. J. Thomson, S. R. Forrest, *InGaAsPN–InP-Based Photodetectors for Long Wavelength ($\lambda > 1.65 \mu\text{m}$) Applications*, IEEE Photonics Technology Letters, Vol. 12, No. 1, 2000
- [72] R. Kudrawiec, G. Sek, J. Misiewicz, L.H. Li, J.C. Harmand, *Experimental investigation of the C_{MN} matrix element in the band anticrossing model for GaAsN and GaInAsN layers*, Solid State Communications, Vol. 129, 2004
- [73] Juha Toivonen, *Growth and properties of GaAsN structures*, Helsinki University of Technology, 2003
- [74] P. M. Asbeck, R. J. Welty, C. W. Tu, H. P. Xin, R. E. Welsler, *Heterojunction bipolar transistor implemented with GaInNAs materials*, Semiconductor Science & Technology, Vol 17, 2002
- [75] A. Kujawski, P. Szczepański, *Lasery Podstawy fizyczne*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej
- [76] M. Kondov, S. Nakatsuka, T. Kitatani, Y. Yazawa, M. Okai, *Room-temperature continuous-wave operation of GaInNAs/GaAs laser diode*, Electronics Letters, Vol. 32, No. 24, 1996
- [77] W. Li, J. Turpeinen, P. Melanen, P. Savolainen, P. Uusimaa, M. Pessa, Applied Physics Letters, Vol. 78, No. 91, 2001
- [78] W. Li, M. Pessa, J. Likonen, Applied Physics Letters, Vol. 78, 2001
- [79] C. S. Peng, T. Jouhti, P. Laukkanen, E. M. Pavelescu, J. Konttinen, W. Li, M. Pessa, *1,32- μm GaInNAs-GaAs Laser With a Low Threshold Current Density*, IEEE Photonics Technology Letters, Vol. 14, No. 3, 2002
- [80] W. Li, T. Jouhti, C. S. Peng, J. Konttinen, P. Laukkanen, E. M. Pavelescu, M. Dumitrescu, M. Pessa, *Low-threshold-current 1.32- μm GaInNAs/GaAs single-quantum-well lasers grown by molecular-beam epitaxy*, Applied Physics Letters, Vol. 79, No 21, 2001
- [81] N. Tansu, J. Y. Yeh, L. J. Mawst, *Low-threshold 1317-nm InGaAsN quantum-well lasers with GaAsN barriers*, Applied Physics Letters, Vol. 83, No. 13, 2003
- [82] Y. Qu, C. Y. Liu, S. G. Ma, S. Yuan, B. Bo, G. Liu, H. Jiang, *High-Power Ridge Waveguide InGaAsN Lasers Fabricated With Pulsed Anodic Oxidation*, IEEE Photonics Technology Letters, Vol. 16, No. 11, 2004

- [83] T. Kageyama, T. Miyamoto, S. Makino, N. Nishiyama, F. Koyama, K. Iga, *High-Temperature Operation Up to 170 C of GaInNAs–GaAs Quantum-Well Lasers Grown by Chemical Beam Epitaxy*, IEEE Photonics Technology Letters, Vol. 12, No. 1, 2000
- [84] W. Ha, V. Gambin, M. Witsey, S. Bank, S. Kim, J. S. Harris. Jr, *Multiple-Quantum-Well GaInNAs-GaN Ridge-Waveguide Laser Diode Operating out to 1,4 μm* , IEEE Photonics Technology Letters, Vol. 14, No. 5, 2002
- [85] K. S. Kim, S. J. Lim, K. H. Kim, J. R. Yoo, T. Kim, Y. J. Park, *MOVPE Grown 1360-nm GaInNAs Quantum-Well Laser With Multibarrier Structures*, IEEE Photonics Technology Letters, Vol. 16, No. 9, 2004
- [86] T. Jouhti, C. S. Peng, E. M. Pavelescu, J. Konttinen, L. A. Gomes, O. G. Okhotnikov, M. Pessa, *Strain-compensated GaInNAs structures for 1,3- μm lasers*, IEEE, Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, Vol. 8, Nr. 4, 2002
- [87] C. Setiagung, H. Shimizu, Y. Ikenaga, K. Kumada, A. Kasukawa, *Very Low Threshold Current density of 1,3- μm -Range GaInNAsSb-GaNAs 3 and 5 QWs Lasers*, IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, Vol. 9, No. 5, 2003
- [88] X. Yang, M. J. Jurkovic, J.B. Heroux, W. I. Wang, *Molecular beam epitaxial growth of InGaAsN:Sb/GaAs quantum wells for long-wavelength semiconductor lasers*, Applied Physics Letters, Vol. 75, No. 2, 1999
- [89] T. S. Kim, T. V. Cuong, C. S. Park, J. Y. Park, H. J. Lee, E.-K. Suh, C.-H. Hong, *Influence of Sb doping on In_{0.2}Ga_{0.8}As_{0.98}N_{0.02}/GaAs strained multiquantum wells grown by metalorganic chemical vapor deposition*, Journal of Crystal Growth, Vol. 263, 2004
- [90] B. Mroziwicz, M. Bugajski, W. Nakwaski, *Lasery półprzewodnikowe*, PWN, Warszawa 1985
- [91] M. Reinhardt, M. Fischer, M. Kamp, J. Hofmann, A. Forchel, *1.3- μm GaInNAs–AlGaAs Distributed Feedback Lasers*, IEEE Photonics Technology Letters, Vol. 12, No. 3, 2000
- [92] M. Fischer, D. Gollub, M. Reinhardt, M. Kamp, A. Forchel, *GaInNAs for GaAs based lasers for the 1.3 to 1.5 μm range*, Journal of Crystal Growth, Vol. 251, 2003
- [93] D. Gollub, S. Moses, M. Kamp, A. Forchel, *1.4 μm continuous-wave GaInNAs distributed feedback laser diodes*, Electronics Letters, Vol. 39, No. 25, 2003
- [94] M. Muller, D. Gollub, M. Fischer, M. Kamp, A. Forchel, *1.3 μm Continuously Tunable Distributed Feedback Laser With Constant Power Output Based on GaInNAs_GaAs* IEEE Photonic Technology Letters, Vol. 15, No. 7, 2003
- [95] H. Soda, K. Iga, Y. Suematsu, *GaInAs/InP surface emitting injection lasers*, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 18, 1979

- [96] K. Iga, S. Ishikawa, S. Ohkouchi, T. Nishimura, *Room temperature pulsed oscillation of GaAlAs/GaAs surface-emitting injection lasers*, Applied Physics Letters, Vol. 45, 1984
- [97] F. Koyama, S. Kinoshita, K. Iga, *Room-temperature continuous wave lasing characteristic of GaAs vertical cavity surface-emitting lasers*, Applied Physics Letters, Vol 55, 1989
- [98] J. Muszalski i in., *Diody elektroluminescencyjne z mikrownąką rezonansową (RCLED) z InGaAs/GaAs*, VII Konferencja Naukowa „Technologia Elektronowa” ELTE 2000, Polanica Zdrój 18-22.09.2000
- [99] D. A. Loudereback, M. A. Fish, J. F. Klem, D. K. Serkland, K. D. Choquette, G. W. Pickrell, R. V. Stone, P. S. Guilfoyle, *Development of Bottom Emitting 1300 nm Vertical-Cavity Surface-Emitting Lasers*, IEEE Photonic Technology Letters, Vol. 16, No. 4, 2004
- [100] H. Shimizu, C. Setiagung, M. Ariga, Y. Ikenaga, K. Kumada, T. Hama, N. Ueda, N. Iwai, A. Kasukawa, *1.3- μ m-Range GaInNAsSb–GaAs VCSELs*, IEEE Journal Of Selected Topics In Quantum Electronics, Vol. 9, No. 5, 2003
- [101] T. Kageyama, T. Miyamoto, S. Makino, Y. Ikenaga, N. Nishiyama, A. Matsutani, F. Koyama, K. Iga, *Room temperature continuous-wave operation of GaInNAs/GaAs VCSELs grown by chemical Beam epitaxy with output power exceeding 1 mW*, Electronics Letters, Vol. 37, No. 4, 2001
- [102] M. C. Larson, C. W. Coldren, S. G. Spruytte, H. E. Petersen, J. S. Harris, *Low-Threshold Oxide-Confined GaInNAs Long Wavelength Vertical Cavity Lasers*, IEEE Photonics Technology Letters, Vol. 12, No. 12, 2000
- [103] C. W. Coldren, M. C. Larson, S. G. Spruytte, J. S. Harris, *1200 nm GaAs-based vertical cavity lasers employing GaInNAs multiquantum well active regions*, Electronics Letters, Vol. 36, No. 11, 2000
- [104] H. Riechert, A. Ramakrishnan, G. Steinle, *Development of InGaAsN-based 1.3 μ m VCSELs*, Semiconductor Science And Technology, Vol. 17, 2002
- [105] A. Ramakrishnan, G. Steinle, D. Supper, C. Degen, G. Ebbinghaus, *Electrically pumped 10 Gbit/s MOVPE-grown monolithic 1.3 μ m VCSEL with GaInNAs active region*, Electronic Letters, Vol. 38, No.7, 2002
- [106] E. S. Björilin, A. Dahl, J. Piprek, P. Abraham, Y.-J. Chiu, J. E. Bowers, *Vertical-Cavity Amplifying Modulator at 1.3 μ m*, IEEE Photonics Technology Letters, Vol. 13, No. 12, 2001
- [107] J. Piprek, S. Björilin, J. E. Bowers, *Design and Analysis of Vertical-Cavity Semiconductor Optical Amplifiers*, IEEE Journal Of Quantum Electronics, Vol. 37, No. 1, 2001

- [108] A. H. Clark, S. Calvez, N. Laurand, R. Macaluso, H. D. Sun, M. D. Dawson, T. Jouhti, J. Kontinen, M. Pessa, *Long-Wavelength Monolithic GaInNAs Vertical-Cavity Optical Amplifiers*, IEEE Journal Of Quantum Electronics, Vol. 40, No. 7, 2004
- [109] D. Gotthold, S. Govindaraju, J. Reifsnider, G. Kinsey, J. Campbell, A. Holmes, *Molecular-beam epitaxy growth of Ga(In)NAs/GaAs heterostructures for photodiodes*, Journal Vacuum Science Technology B, Vol. 19, No. 4, 2001
- [110] G. S. Kinsey, D. W. Gotthold, A. L. Holmes, B. G. Steetman, J. C. Campbell, *GaNAs avalanche photodiode operating at 0,94 μm , applied*, Physics Letters, Vol. 76, No. 20, 2000
- [111] M. R. Gokhale, J. Wei, H. Wang, S. R. Forrest, *Growth and characterization of small band gap (~ 0.6 eV) InGaAsN layers on InP*, Applied Physics Letters, Vol. 74, 1999
- [112] M. S. Ünlü, S. Strite, *Resonant cavity enhanced photonic devices*, Journal of Applied Physics, Vol. 78 No. 2, 1995
- [113] P. Zhong, L. Lianhe, X. Yiugqiang, Z. Wei, L. Yaowang, Z. Ruikang, Z. Yuan, R. Xiaomin, *1.3 μm GaInNAs/GaAs Multiple-Quantum Well Resonant Cavity Enhanced Photodetectors*, Chinese Physics Letters, Vol. 18, No. 9, 2001
- [114] G. S. Kinsey, D. W. Gotthold, A. L. Holmes, J. C. Campbell, *GaNAs resonant-cavity avalanche photodiode operating at 1,064 μm* , Applied Physics Letters, Vol. 77, No. 10, 2000
- [115] J. B. Heroux, X. Yang, W. I. Wang, *GaInNAs Resonant-Cavity-Enhanced photodetector operating at 1,3 μm* , Applied Physics Letters, Vol. 75 No. 18, 1999
- [116] D. J. Friedman, J. F. Geisz, S. R. Kurtz, J. M. Olson, *1-eV GaInNAs Solar Cells for Ultrahigh-Efficiency Multijunction Devices*, The 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, 6-10 July 1998, Vienna, Austria
- [117] S. R. Kurtz, A. A. Allerman, E. D. Jones, J. M. Gee, J. J. Banas, B. E. Hammons, *InGaAsN solar cells with 1.0 eV band gap, lattice matched to GaAs*, Applied Physics Letters, Vol. 74, No. 5, 1999
- [118] S. Michael, A. Bates, *The design and optimization of advanced multijunction solar cells using the Silvaco ATLAS software package*, Solar Energy Materials & Solar Cells, No. 87, 2005
- [119] R. J. Welty, H. P. Xin, K. Mochizuki, C. W. Tu, P. M. Asbeck, *GaAs/Ga_{0,89}In_{0,11}N_{0,02}As_{0,98}/GaAs double heterojunction bipolar transistor with low turn-on voltage*, Solid State Electronics, Vol. 49, 2002
- [120] P. C. Chang, C. Monier, A. G. Baca, N. Y. Li, F. Newman, E. Armour, H. Q. Hou, *High-speed InGaP/InGaAsN/GaAs NpN double heterojunction bipolar transistors with low turn-on voltage*, Solid State Electronics, Vol. 46, 2002
- [121] R. Korbutowicz, ITE Politechnka Wroslawska 1995, praca doktorska

- [122] Instrukcja generatora wodoru firmy Johnson Matthey
- [123] Instrukcja generatora azotu firmy CARBOTECH
- [124] Instrukcja filtru SORBAL firmy Alphagaz
- [125] Strona internetowa firmy Epichem
- [126] M. A. Hermann, H. Sitter, *Molecular Beam Epitaxy*, Springer, 1996
- [127] Instrukcja źródła sublimacyjnego węgla, [SUKO-35] Instructions for Carbon Sublimation Source SUKO-35, MBE-Komponenten GmbH, Weil der Stadt, 1999
- [128] H. Dumont, L. Auvray, Y. Monteil, J. Bouix, *Analysis of nitrogen incorporation mechanisms in GaAs_{1-x}N_x/GaAs epilayers grown by MOVPE*, Materials Science and Engineering Vol. 84, 2001
- [129] E. Bourret-Courchesne, Q. Ye, D. W. Peters, J. Arnold, M. Ahmed, S. J. C. Irvine, R. Kanjolia, L. M. Smith, S. A. Rushworth, *Pyrolysis of dimethylhydrazine and its co-pyrolysis with triethylgallium*, Journal of Crystal Growth, Vol. 217, 2000
- [130] V. A. Odnoblyudov, A. Yu. Egorov, A. R. Kovsh, A. E. Zhukov, N. A. Maleev, E. S. Semenova, V. M. Ustinov, *Thermodynamic analysis of the MBE growth of GaInAsN*, Semiconductor Science and Technology, Vol. 16, 2001
- [131] D. J. Friedman, J. F. Geisz, S. R. Kurtz, J. M. Olson, R. Reedy, *Nonlinear dependence of N incorporation on In content in GaInNAs*, Journal of Crystal Growth, Vol. 195, 1998
- [132] T. Miyamoto, T. Kageyama, S. Makino, D. Schlenker, F. Koyama, K. Iga, *CBE and MOCVD growth of GaInNAs*, Journal of Crystal Growth, Vol. 209, 2000
- [133] B. Ściana, *Badania warunków osadzania warstw i heterostruktur Al_xGa_{1-x}As/GaAs przeznaczonych do konstrukcji przyrządów optoelektronicznych*, praca doktorska, Wrocław 2000, za ref: Regis J. Betsch, J. Cryst. Growth, **77**, 1986
- [134] dane katalogowe związków źródłowych
- [135] K. Kishino, M. S. Ünlü, J.-I. Chyi, J. Reed, L. Arsenault, H. Morkoç, *Resonant Cavity -Enhanced (RCE) Photodetectors*, Ieee Journal of Quantum Electronics, Vol. 21, No. 8, 1991
- [136] F. Sfigakis, P. Paddon, V. Pacradouni, M. Adamcyk, C. Nicoll, A. R. Cowan, T. Tiedje, J. F. Young, *Near-infrared refractive index of thick, laterally oxidized AlGaAs cladding layers*, Journal of Lightwave Technology, Vol. 18, No.2, 2000
- [137] A. A. Erchak, D. J. Ripin, J. T. Gopinath, G. S. Petrich, E. P. Ippen, L. A. Kolodziejski, *Large Scale Oxidation of AlAs Layers for Broadband Saturable Bragg Reflectors*, MIT Lincoln Laboratory

- [138] P. D. Dapkus, M. H. MacDougal, *Ultralow Threshold Vertical Cavity Surface Emitting Lasers*, National Center for Integrated Photonic Technology, University of Southern California
- [139] A. Fiore, V. Berger, E. Rosencher, N. Laurent, S. Theilmann, N. Vodjdani, J. Nagle, *Huge birefringence in selectively oxidized GaAs/AlAs optical waveguides*, Applied Physics Letters, Vol. 68, No. 10, 1996
- [140] G. Leo, M. Secondini, M. Morabito, A. De Rossi, G. Assanto, A. Fiore, V. Berger, M. Calligaro, J. Nagle, *Birefringence evaluation of multimode layer AlGaAs/AlAs waveguides*, Applied Physics Letters, Vol. 78, No. 11, 2001
- [141] D. J. Ripin, J. T. Gopinath, A. M. Shen, A. A. Erchak, G. S. Petrich, L. A. Kolodziejski, F. X. Kärtner, E. P. Ippen, *Oxidized GaAs/AlAs mirror with a quantum-well saturable absorber for ultrashort-pulse Cr⁴⁺:YAG laser*, Optics Communication, Vol. 214, 2002
- [142] M. Ochai, G. E. Giudice, H. Temkin, *Kinetics of thermal oxidation of AlAs in water vapor*, Applied Physics Letters, Vol. 68, No. 14, 1996
- [143] R. L. Naone, L. A. Coldren, *Surface energy model for the thickness dependence of the lateral oxidation of AlAs*, Journal of Applied Physics, Vol. 82, No. 5, 1997
- [144] B. Koley, M. Dagenais, *Kinetics of growth AlAs oxide in selectively oxidized VCSELs*, Journal of Applied Physics, Vol. 82, No. 9, 1997
- [145] B. Koley, M. Dagenais, *Dependence of lateral oxidation rate on thickness of AlAs layer of interest as a current aperture in VCSELs*, Journal of Applied Physics, Vol. 84, No. 1, 1998
- [146] T. Langenfelder, St. Schröder, H. Grothe, *Lateral oxidation of buried Al_xGa_{1-x}As layers in a wet ambient*, Journal of Applied Physics, Vol. 82, No.7, 1997
- [147] A. C. Alonzo, X. C. Cheng, *Effect of cylindrical geometry on the wet thermal oxidation of AlAs*, Journal of Applied Physics, Vol. 84, No. 12, 1998
- [148] B. E. Deal, A. S. Grove, *General relationship for the thermal oxidation of Silicon*, Journal of Applied Physics, Vol. 36, No. 12, 1965
- [149] A. Salesse i in., *Wet oxidation of AlAsSb alloys catalyzed by methanol*, Applied Surface Science, Vol. 161, 2000
- [150] Choquette, K. M. Geib, C. I. Ashby, R. D. Tweston, O. Blum, H. Q. Hou, D. M. Follstaedt, B. E. Hammons, D. Mathes, R. Hull, *Advances in selective wet oxidation of AlGaAs alloys*, IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, Vol. 3, No.3, 1997

INFORMACJE O AUTORZE

Damian Pucicki, urodzony 06.02.1979r. w Świdnicy. W latach 1993 - 1997 uczęszczał do I Liceum Ogólnokształcącego im. Jana Kasprowicza w Świdnicy, do klasy o profilu ogólnym z elementami informatyki.

Studia wyższe rozpoczął w 1997 roku na Wydziale Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej. Po ukończeniu trzeciego roku studiów o kierunku Inżynieria Materiałowa obrał specjalność: Inżynieria Materiałów Elektroniki i Optoelektroniki, którą realizował na Wydziale Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki. Pracę dyplomową pt. „Projekt emitera promieniowania o długości fali 1310 nm”, realizował pod kierunkiem dr inż. Ryszarda Korbutowicza. W roku 2002 ukończył studia wyższe z wynikiem bardzo dobrym.

W roku 2002 został przyjęty na studia doktoranckie w Instytucie Fizyki Politechniki Wrocławskiej, gdzie pod opieką dr hab. Leszka Szaro zajmował się charakteryzacją powierzchni warstw półprzewodnikowych. Od roku 2003 studia doktoranckie kontynuował pod kierunkiem dr hab. inż. Marka Tłaczały na Wydziale Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki, w Laboratorium Nanotechnologii i Struktur Półprzewodnikowych.

1) Publikacje krajowe i zagraniczne

- **D. Pucicki**, M. Tłaczała, Wykład na Festiwalu Nauki Polskiej pt.: *Niskowymiarowe struktury półprzewodnikowe i co z tego wynika*, Wrocław, wrzesień 2003
- **D. Pucicki**, R. Korbutowicz, A. Kania, B. Adamiak, *Modification of structural and optical properties of AlAs/GaAs Distributed Bragg Reflectors during thermal wet oxidation*, ELTE 2004, 18-22 kwietnia 2004
- D. Radzewicz, B. Ściana, **D. Pucicki**, D. Wawer, A. Wójcik-Jedlińska, *MOVPE technology of InAlGaAs/AlGaAs/GaAs heterostructures for optoelectronic applications*, ELTE 2004, 18-22 kwietnia 2004
- **D. Pucicki**, R. Korbutowicz, A. Kania, B. Adamiak, *Elaboration of thermal wet oxidation of AlAs/GaAs Distributed Bragg Reflectors*, International Conference of Advanced Semiconductor Devices And Microsystems, ASDAM'04, Slovakia, October 17-21, 2004

- B. Ściana, D. Radziejwicz, **D. Pucicki**, M. Tłaczała, G. Sęk, *Investigations of MOVPE Growth of Zinc Delta Doped GaAs*, International Conference of Advanced Semiconductor Devices And Microsystems, ASDAM'04, Slovakia, October 17-21, 2004
- B. Boratyński, R. Korbutowicz, B. Paszkiewicz, R. Paszkiewicz, **D. Pucicki**, D. Radziejwicz, B. Ściana, M. Tłaczała, *Advanced technology of AIII-BV and AIII-N structures for microelectronics application*, Bulletin of The Polish Academy of Sciences, Technical Science, Vol. 52, No. 4, 2004
- **D. Pucicki**, *Rozcieńczone azotki w technologii przyrządów optoelektronicznych*, II Krajowa Konferencja Studentów i Młodych Pracowników Nauki, Koszalin, 8-9 listopada 2004
- B. Ściana, D. Radziejwicz, **D. Pucicki**, M. Tłaczała, J. Kováč, R. Srnanek, *AlGaAs/GaAs heterojunction phototransistor with Zn delta-doped base region*, Optica Applicata, Optica Applicata, Vol. 35, No. 3, 2005
- **D. Pucicki**, B. Ściana, D. Radziejwicz, M. Tłaczała, G. Sęk, P. Poloczek, J. Serafińczuk, J. Kozłowski, *AP-MOVPE growth and characterization of GaAs_{1-x}N_x epilayers*, 29th International Spring Seminar on Electronics Technology ISSE 2006, Nano Technologies for Electronics Packaging, May 10-14, 2006, Dresden University of Technology/International Meeting Centre of St. Marienthal
- **D. Pucicki**, B. Ściana, D. Radziejwicz, M. Tłaczała, G. Sęk, P. Poloczek, J. Serafińczuk, J. Kozłowski *Growth and characterization of GaAsN epilayers made by using AP-MOVPE*, 12th International Conference on Applied Physics of Condensed Matter APCOM 2006, June 21-23, 2006, Slovakia
- M. Florovič, J. Kováč, J. Škriniarová, J. Chovan, B. Ściana, D. Radziejwicz, **D. Pucicki**, M. Tłaczała, *Investigation of Zn delta-doped GaAs hetero-bipolar transistor properties*, 12th International Conference on Applied Physics of Condensed Matter APCOM 2006, June 21-23, 2006, Slovakia
- J. Prażmowska, R. Korbutowicz, M. Wośko, **D. Pucicki** W. Macherzyński, A. Szyszka, *Graded solar cells based on Al_xGa_{1-x}As/GaAs material system*, 12th International Conference on Applied Physics of Condensed Matter APCOM 2006, June 21-23, 2006, Slovakia
- M. Motyka, R. Kudrawiec, J. Misiewicz, **D. Pucicki**, M. Tłaczała, M. Fischer, B. Marquardt, A. Forchel, *Contactless electroreflectance and photoluminescence of InAs quantum dots with GaInNAs barriers grown on GaAs substrate*, The International Conference on Superlattices, Nano-Structures and Nano-Devices, Istanbuł – praca zgłoszona

- **D. Pucicki**, B. Ściana, D. Radzewicz, I. Zborowska–Lindert, M. Tłaczała, J. Kováč, *GaAsN/GaAs based photodetectors obtained by MBE and APMOVPE*, Sixth International Conference on Advanced Semiconductor Devices and Microsystems ASDAM '06, Smolenice Castle, Slovakia, October 16-18, 2006 – praca zgłoszona
- Sprawozdanie nr 5, *Konstrukcja i technologia struktur przyrządowych typu RCE*, Zlecenie wewnętrzne nr 342681, W12

2) Uczestnictwo w krajowych i zagranicznych konferencjach naukowych

- VIII konferencja naukowa „Technologia Elektronowa” ELTE 2004, 18-22 kwietnia 2004
- International Conference of Advanced Semiconductor Devices And Microsystems, ASDAM'04, Slovakia, October 17-21, 2004
- II Krajowa Konferencja Studentów i Młodych Pracowników Nauki, Koszalin, 8-9 listopada 2004
- X Seminarium Powierzchnia i Struktury Cienkowarstwowe, organizowane pod patronatem Sekcji Cienkich Warstw i Sekcji Nauki o Powierzchni Polskiego Towarzystwa Próżniowego, 17-21 maja 2005 r. Szklarska Poręba
- BaCaTeC – Summer School Würzburg Semiconductor Nanophotonics – Technologies, Physics and Applications, Technical Physics Julius-Maximilians-Universität w Würzburgu 26.06-01.07.2005
- 29th International Spring Seminar on Electronics Technology ISSE 2006, Nano Technologies for Electronics Packaging, May 10-14, 2006, Dresden University of Technology/International Meeting Centre of St. Marienthal
- 12th International Conference on Applied Physics of Condensed Matter APCOM 2006, June 21-23, 2006, Slovakia
- Sixth International Conference on Advanced Semiconductor Devices and Microsystems ASDAM '06, Smolenice Castle, Slovakia, October 16-18, 2006 – zgłoszenie uczestnictwa

3) Wyróżnienia wynikające z prowadzenia badań naukowych

- **Dyplom** za aktywny udział w obradach podczas II Krajowej Konferencji Studentów i Młodych Pracowników Nauki „XXI Wiek Erą Elektroniki i Teleinformatyki, organizowanej przez Wydział Elektroniki Politechniki Koszalińskiej oraz Naukowe Koło Studentów tego Wydziału, 8-9 listopada 2004

- **Wyróżnienie** za przeprowadzony wykład pod tytułem: „Rozcieńczone azotki w technologii przyrządów optoelektronicznych” podczas II Krajowej Konferencji Studentów i Młodych Pracowników Nauki „XXI Wiek Erą Elektroniki i Teleinformatyki, organizowanej przez Wydział Elektroniki Politechniki Koszalińskiej oraz Naukowe Koło Studentów tego Wydziału, 8-9 listopada 2004
- **Nagroda i wyróżnienie** za najlepszą prezentację plakatową na 29th International Spring Seminar on Electronics Technology ISSE 2006, Nano Technologies for Electronics Packaging, May 10-14, 2006, Dresden University of Technology/International Meeting Centre of St. Marienthal

4) Doświadczenia naukowe zdobyte zagranicą

- Uczestnictwo w European Summer University na Uniwersytecie Louisa Pasteura w Strasbourgu; „Fundamentals of Nanoscience”; 6-13 lipiec 2003
- Trzymiesięczny staż w Laboratorium Mikrostruktur na Technical Physics Julius-Maximilians-Universität w Würzburgu (01.07.2005 – 30.09.2005)

5) Udział w realizacji projektów badawczych

Grant KBN 4T11B06124

Tytuł projektu: Opracowanie technologii osadzania warstw azotku galu na podłożach krzemowych techniką MOVPE

Wnioskodawca: dr inż. Regina Paszkiewicz

Grant KBN 4T11B03525

Tytuł projektu: Badanie kinetyki wzrostu i charakteryzacja heterostruktur GaInAsN/GaAs do zastosowań w optoelektronice

Wnioskodawca: dr hab. inż. Marek Tłaczała

Grant CMZiN 331977

Tytuł projektu: Opracowanie technologii wytwarzania niskowymiarowych struktur wybranych półprzewodników AIIIIBV i AIIIN oraz metod ich charakteryzacji optycznej

Wnioskodawca: dr inż. Regina Paszkiewicz

Projekt MILAB 70/2003

Wnioskodawca: dr hab. inż. Marek Tłaczała

ERRATA

- I. str. 55,
w tekście jest: *...absorpcji warstwy $In_{0,11}Ga_{0,89}As_{0,96}N_{0,04}$ o szerokości $d = 2 \mu m$,*
powinno być: *...absorpcji warstwy $In_{0,11}Ga_{0,89}As_{0,96}N_{0,04}$ o grubości $d = 2 \mu m$,*
- II. str. 64,
w tekście jest: *...wysokiej mocy,* powinno być: *...dużej mocy,*
- III. str. 70,
w tekście jest: *...co pogarsza sprawność struktury.,* powinno być: *...co pogarsza sprawność przyrządu.,*
- IV. str. 112,
w tekście jest: *...przy stałym ułamku molowym $(V_{As} + V_N)/III...$,* powinno być: *...przy stałym stosunku reagentów $(V_{As} + V_N)/III...$,*
- V. str. 112,
brak słowa *osadzanych,* jest: *...w technologii związków $(In,Ga)(As,N)$ i $Ga(As,N)$ metodą MOVPE.,* powinno być: *...w technologii związków $(In,Ga)(As,N)$ i $Ga(As,N)$ osadzanych metodą MOVPE.*
- VI. str. 134,
w tekście jest: *C-V zmiennoczęstotliwościowa spektroskopia pojemnościowo-napięciowa,* powinno być: *C-V spektroskopia impedancyjna,*
- VII. str. 136, podrozdział 6.2.4. Niskotemperaturowy GaAs
błędnie podano optymalną temperaturę osadzania GaAs na stanowisku AP-MOVPE równą 760 °C, jest: *...do osadzania GaAs(760 °C).,* powinno być: *...do osadzania GaAs(670 °C).*
- VIII. str. 137,
błędnie podano temperatury wzrostu warstw GaAs wchodzących w skład struktur, których widma PR pokazano na rysunku 106. W tekście jest: *...osadzonymi w temperaturach: 760 °C i 700 °C.,* powinno być: *...osadzonymi w temperaturach: 670 °C i 600 °C.*
- IX. str. 137,
w opisie charakterystyk umieszczonym na rysunku 106. błędnie podano temperaturę wzrostu warstwy wchodzącej w skład struktury, której widmo PR zilustrowano na rysunku niebieską linią ciągłą. W opisie widnieje: $T_{gr} = 760 \text{ °C}$, powinno być: $T_{gr} = 670 \text{ °C}$
- X. str. 138 (dwukrotnie), str. 149,
tekście jest: *...pojemnościowo-częstotliwościowe...,* powinno być: *...pojemnościowo-napięciowe...,*