

## ROZPRAWA DOKTORSKA

Opracowanie konstrukcji i technologii  
fotodetektorów z zastosowaniem  
nanostruktur półprzewodników AIIIBV  
o ciągłej zmianie składu

AUTOR:

Mateusz Wośko

PROMOTOR:

dr hab. inż. Regina Paszkiewicz, prof. PWr  
Wydziałowy Zakład Mikroelektroniki i  
Nanotechnologii

*Składam podziękowania pracownikom i doktorantom Wydziałowego Zakładu  
Mikroelektroniki i Nanotechnologii Wydziału Elektroniki Mikrosystemów  
i Fotoniki Politechniki Wrocławskiej za wszelką pomoc  
w realizacji pracy doktorskiej.*

*Szczególnie dziękuję prof. dr hab. inż. Reginie Paszkiewicz za życzliwą opiekę  
podczas studiów doktoranckich oraz cenne wskazówki merytoryczne i uwagi  
edytorskie w trakcie powstawania niniejszej rozprawy doktorskiej.*

***Mojej żonie Aleksandrze i córce Zuzannie  
14.09.2009***





Praca doktorska częściowo realizowana była w ramach projektu nr  
**POIG 01.01.02-00-008-00**

*”Kwantowe nanostruktury półprzewodnikowe do zastosowań  
w biologii i medycynie – Rozwój i komercjalizacja nowej generacji  
urządzeń diagnostyki molekularnej opartych o nowe polskie przyrządy  
półprzewodnikowe”*

## SPIS TREŚCI

|                                                                                                                                        |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Wstęp.....</b>                                                                                                                      | <b>6</b>  |
| <b>1. Motywacja i cel pracy .....</b>                                                                                                  | <b>9</b>  |
| <b>2. Właściwości optyczne gradientowych struktur półprzewodnikowych AIIIBV .....</b>                                                  | <b>13</b> |
| 2.1. Inżynieria przerwy wzbronionej półprzewodnikowych związków AIIIBV .....                                                           | 13        |
| 2.2. Podstawowe zjawiska optyczne w strukturach półprzewodnikowych .....                                                               | 16        |
| 2.2.1. Zjawisko fotoelektryczne wewnętrzne.....                                                                                        | 16        |
| 2.2.2. Ilościowy opis zjawisk generacyjno-rekombinacyjnych zachodzących w półprzewodniku.....                                          | 17        |
| 2.3. Wybrane półprzewodnikowe struktury fotodetektorów .....                                                                           | 20        |
| 2.3.1. Klasyfikacja i podstawowe parametry fotodetektorów.....                                                                         | 20        |
| 2.3.2. Fotorezystor.....                                                                                                               | 23        |
| 2.3.3. Detektory ze złączem p-n.....                                                                                                   | 23        |
| 2.3.4. Detektory na bazie heterozłączy.....                                                                                            | 26        |
| 2.4. Heterozłącza półprzewodnikowe .....                                                                                               | 28        |
| 2.4.1. Rodzaje heterozłączy półprzewodnikowych.....                                                                                    | 28        |
| 2.4.2. Profil pasm energetycznych heterozłączy półprzewodnikowych .....                                                                | 29        |
| 2.4.3. Profil pasm energetycznych skokowego heterozłącza anizotropowego .....                                                          | 30        |
| 2.4.4. Profil pasm energetycznych skokowego heterozłącza izotypowego .....                                                             | 33        |
| 2.5. Struktury półprzewodnikowe z gradientem składu.....                                                                               | 35        |
| 2.5.1. Modelowanie komputerowe półprzewodnikowych struktur $GaAs/Al_xGa_{1-x}As$ z obszarami o ciągłej zmianie składu.....             | 36        |
| 2.5.2. Model pasmowy heterozłącza i warstwy gradientowej.....                                                                          | 39        |
| 2.5.3. Zjawiska optyczne w warstwach $GaAs/Al_xGa_{1-x}As$ z gradientem składu.....                                                    | 45        |
| 2.6. Fotodetektory $GaAs/Al_xGa_{1-x}As$ z obszarami aktywnymi o ciągłej zmianie składu .....                                          | 47        |
| <b>3. Technologia fotodetektorów na bazie półprzewodnikowych warstw i struktur gradientowych <math>GaAs/Al_xGa_{1-x}As</math>.....</b> | <b>55</b> |
| 3.1. Wytwarzanie struktur półprzewodnikowych .....                                                                                     | 57        |
| 3.1.1. Stanowisko do epitaksji struktur techniką MOVPE.....                                                                            | 58        |
| 3.1.2. Osadzanie warstw gradientowych $Al_xGa_{1-x}As$ o ciągłej zmianie składu $As$ techniką MOVPE .....                              | 59        |
| 3.2. Procesy technologiczne wytwarzania detektorów $GaAs/Al_xGa_{1-x}As$ .....                                                         | 75        |
| 3.2.1. Strukturyzacja przestrzenna struktur półprzewodnikowych z warstwami gradientowymi $Al_xGa_{1-x}As$ .....                        | 75        |
| 3.2.2. Wytwarzanie metalizacji kontaktów omowych do $p^+$ - $GaAs/Al_xGa_{1-x}As$ .....                                                | 82        |

|                                                                                                                     |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>4. Charakteryzacja warstw półprzewodnikowych z gradientem składu .....</b>                                       | <b>87</b>  |
| 4.1. Metody pojemnościowe .....                                                                                     | 87         |
| 4.1.1. Metoda ECV.....                                                                                              | 87         |
| 4.2. Metoda SIMS .....                                                                                              | 92         |
| 4.2.1. Metoda TOF-SIMS.....                                                                                         | 93         |
| 4.3. Metody optyczne.....                                                                                           | 95         |
| 4.3.1. Metoda PVS.....                                                                                              | 95         |
| 4.3.2. Fotoodbicie.....                                                                                             | 98         |
| <b>5. Charakteryzacja fotodetektorów z obszarem aktywnym o ciągłej zmianie składu.....</b>                          | <b>116</b> |
| 5.1. Pomiary spektralne fotodetektorów GaAs/Al <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> As z obszarami gradientowymi.....     | 116        |
| 5.2. Pomiary C-V fotodetektorów GaAs/Al <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> As z obszarami o ciągłej zmianie składu..... | 122        |
| <b>6. Podsumowanie, wnioski końcowe.....</b>                                                                        | <b>128</b> |
| <b>A Dodatek A .....</b>                                                                                            | <b>133</b> |
| <b>B Dodatek B.....</b>                                                                                             | <b>135</b> |
| <b>C Dodatek C .....</b>                                                                                            | <b>141</b> |

## Spis używanych oznaczeń, skrótów i akronimów

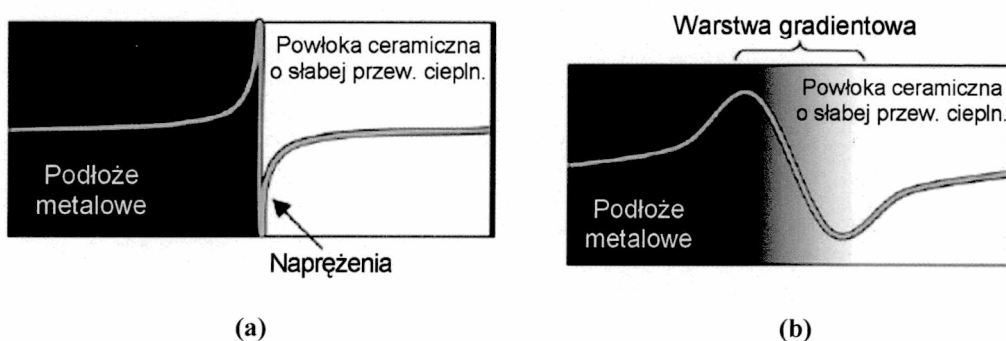
|                                                    |                                                                                                                               |
|----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>2DEG</b>                                        | – ( <b>two dimensional electron gas</b> ) dwuwymiarowy gaz elektronowy,                                                       |
| <b>A<sub>d</sub></b>                               | – powierzchnia złącza elektrolit-półprzewodnik,                                                                               |
| <b>AIIBV</b>                                       | – związki półprzewodnikowe pierwiastków III i V grupy układu okresowego,                                                      |
| <b>AIIBVI</b>                                      | – związki półprzewodnikowe pierwiastków II i VI grupy układu okresowego,                                                      |
| <b>C</b>                                           | – pojemność,                                                                                                                  |
| <b>D</b>                                           | – współczynnik dyfuzji nośników ładunku,                                                                                      |
| <b>D<sub>n</sub></b>                               | – współczynnik dyfuzji elektronów,                                                                                            |
| <b>D<sub>p</sub></b>                               | – współczynnik dyfuzji dziur,                                                                                                 |
| <b>ECV</b>                                         | – <i>Electrochemical Capacitance Voltage</i> , spektroskopia pojemnościowo napięciowa z użyciem trawienia elektrochemicznego, |
| <b>E*</b>                                          | – wektor natężenia pola elektrycznego,                                                                                        |
| <b>E<sub>g</sub></b>                               | – szerokość przerwy wzbronionej w energetycznej strukturze półprzewodnika,                                                    |
| <b>E<sub>fot</sub></b>                             | – energia fotonu,                                                                                                             |
| <b>E<sub>fon</sub></b>                             | – energia fononu,                                                                                                             |
| <b>E<sub>j</sub></b>                               | – energia jonizacji domieszki,                                                                                                |
| <b>G</b>                                           | – szybkość generacji nośników,                                                                                                |
| <b>HEMT</b>                                        | – <b>h</b> igh <b>e</b> lectron <b>m</b> obility <b>t</b> ransistor,                                                          |
| <b>HFET</b>                                        | – <b>h</b> eterostructure <b>f</b> ield <b>e</b> ffect <b>t</b> ransistor,                                                    |
| <b>k</b>                                           | – wektor falowy,                                                                                                              |
| <b>k<sub>B</sub></b>                               | – stała Boltzmanna,                                                                                                           |
| <b>k<sub>x</sub>, k<sub>y</sub>, k<sub>z</sub></b> | – składowe przestrzenne wektora falowego,                                                                                     |
| <b>L<sub>D</sub></b>                               | – średnia droga dyfuzji nośników swobodnych,                                                                                  |
| <b>L<sub>n</sub></b>                               | – średnia droga dyfuzji elektronów,                                                                                           |
| <b>L<sub>p</sub></b>                               | – średnia droga dyfuzji dziur,                                                                                                |
| <b>M</b>                                           | – masa cząsteczkowa,                                                                                                          |
| <b>m*, m<sub>e</sub>*</b>                          | – masa efektywna elektronu,                                                                                                   |
| <b>m<sub>d</sub>*</b>                              | – masa efektywna dziury,                                                                                                      |
| <b>m<sub>r</sub>*</b>                              | – masa zredukowana ekscytonu,                                                                                                 |
| <b>n</b>                                           | – koncentracja elektronów,                                                                                                    |
| <b>n<sub>n</sub></b>                               | – koncentracja elektronów w półprzewodniku typu n,                                                                            |
| <b>n<sub>p</sub></b>                               | – koncentracja elektronów w półprzewodniku typu p,                                                                            |
| <b>N</b>                                           | – koncentracja nośników,                                                                                                      |

|                 |                                                                                                                                            |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $N_A$           | – koncentracja akceptorów niezjonizowanych,                                                                                                |
| $N_A^-$         | – koncentracja akceptorów zjonizowanych,                                                                                                   |
| $N_{Ce}$        | – efektywna gęstość stanów w paśmie przewodnictwa,                                                                                         |
| $N_D$           | – koncentracja donorów niezjonizowanych,                                                                                                   |
| $N_D^+$         | – koncentracja donorów zjonizowanych,                                                                                                      |
| $N_T^+$         | – koncentracja zjonizowanych dodatnio stanów pułapkowych,                                                                                  |
| $N_T^-$         | – koncentracja zjonizowanych ujemnie stanów pułapkowych,                                                                                   |
| $N_{Ve}$        | – efektywna gęstość stanów w paśmie walencyjnym,                                                                                           |
| <b>IR</b>       | – promieniowanie podczerwone ( <b>I</b> nfra <b>R</b> ed) o długości fali 700 nm – 1mm,                                                    |
| <b>UV</b>       | – promieniowanie ultrafioletowe ( <b>U</b> ltraviolet) o długości fali 10 nm – 400 nm,                                                     |
| <b>F</b>        | – stała Faradaya,                                                                                                                          |
| <b>Fala EM</b>  | – fala <b>e</b> lektro- <b>m</b> agnetyczna,                                                                                               |
| <b>p</b>        | – koncentracja dziur,                                                                                                                      |
| $p_n$           | – koncentracja dziur w półprzewodniku typu n,                                                                                              |
| $p_p$           | – koncentracja dziur w półprzewodniku typu p,                                                                                              |
| <b>PVS</b>      | – ( <b>P</b> hotovoltage <b>S</b> pectroscopy) spektroskopia fotowoltaiczna,                                                               |
| <b>R</b>        | – szybkość rekombinacji nośników,                                                                                                          |
| <b>RMSE</b>     | – ( <b>R</b> oot <b>M</b> ean <b>S</b> quared <b>E</b> rror) pierwiastek błędu średniokwadratowego,                                        |
| <b>SEM</b>      | – ( <b>S</b> caning <b>E</b> lectron <b>M</b> icroscopy) skaningowa mikroskopia elektronowa,                                               |
| <b>SIMS</b>     | – ( <b>S</b> econdary <b>I</b> on <b>M</b> ass <b>S</b> pectroscopy) spektroskopia mas jonów wtórnych,                                     |
| <b>TLM</b>      | – ( <b>T</b> ransfer <b>L</b> ength <b>M</b> ethod) metoda pomiaru rezystancji charakterystycznej kontaktu,                                |
| $W_d$           | – szerokość złącza Schottky’ego,                                                                                                           |
| $W_r$           | – grubość warstwy strawionej,                                                                                                              |
| $V_d$           | – napięcie dyfuzyjne w heterozłączu,                                                                                                       |
| <b>VCSEL</b>    | – Laser o emisji powierzchniowej z rezonatorem pionowym ( <b>V</b> ertical <b>C</b> avity <b>S</b> urface <b>E</b> mitting <b>L</b> aser), |
| $X_n$           | – szerokość obszaru ładunku przestrzennego w półprzewodniku typu n,                                                                        |
| $X_p$           | – szerokość obszaru ładunku przestrzennego w półprzewodniku typu p,                                                                        |
| $\Gamma, X, L$  | – punkty charakterystyczne I strefy Brillouina,                                                                                            |
| $\hbar$         | – stała Diraca,                                                                                                                            |
| $\alpha$        | – współczynnik absorpcji światła,                                                                                                          |
| $\alpha_{afon}$ | – współczynnik absorpcji dla przejść skośnych z absorpcją fononu,                                                                          |
| $\alpha_{efon}$ | – współczynnik absorpcji dla przejść skośnych z emisją fononu,                                                                             |

|                |                                                                                         |
|----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
| $\nu$          | – częstotliwość fali świetlnej,                                                         |
| $\mathfrak{g}$ | – powinowactwo elektronowe,                                                             |
| $\Phi$         | – praca wyjścia,                                                                        |
| $\Phi_d$       | – potencjał złącza Schottky’ego,                                                        |
| $\varphi$      | – potencjał pola elektrycznego,                                                         |
| $\varphi_w$    | – potencjał wewnętrzny, związany z niejednorodnym rozkładem domieszek w półprzewodniku, |
| $\varepsilon$  | – przenikalność dielektryczna,                                                          |
| $\rho$         | – gęstość,                                                                              |
| $\mu$          | – ruchliwość nośników ładunku,                                                          |
| $\mu_n$        | – ruchliwość elektronów,                                                                |
| $\mu_p$        | – ruchliwość dziur,                                                                     |

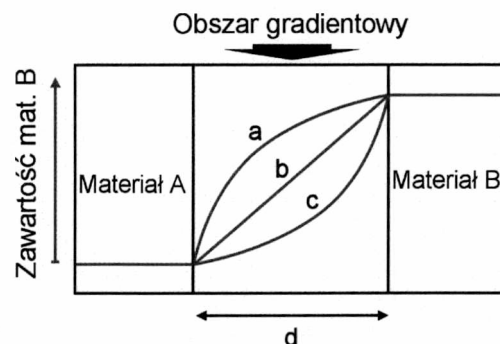
## Wstęp

Funkcjonalne materiały gradientowe FGM (Functionally Graded Materials) stanowią specyficzną klasę materiałów, w których przez właściwy dobór gradientu składu otrzymuje się warstwy i struktury o odmiennych właściwościach w porównaniu do ich jednorodnych odpowiedników. Po raz pierwszy pojęcie funkcjonalnego materiału gradientowego zostało zaproponowane w 1984 przez japońskich naukowców pracujących nad materiałem do zastosowania w kosmonautyce. Poszycie statku kosmicznego wykonanego z tego materiału miało wytrzymywać różnice temperatur, pomiędzy środowiskiem zewnętrznym i wewnętrznym, na poziomie 1700°C. Zaproponowali materiał, którego skład zmieniałby się w sposób ciągły – na zewnątrz składałby się on z odpornej na wysokie temperatury ceramiki, natomiast od wewnątrz miałby wysoką przewodność cieplną metalu. Aby oba materiały mogły być ze sobą połączone, w sposób trwały przy zmieniających się warunkach termicznych, konieczne było zastosowanie warstwy przejściowej o zmiennej zawartości fazy ceramicznej i metalicznej. Zaprezentowaną koncepcję zastosowania funkcjonalnego materiału gradientowego do redukcji naprężeń termicznych schematycznie przedstawia rysunek 1. Stwierdzono, że dzięki wprowadzeniu warstwy o ciągłej zmianie składu możliwa jest redukcja naprężeń na międzypowierzchni dwu materiałów.



**Rys. 1. Schematyczny opis rozkładu naprężeń występujących na międzypowierzchni dwóch materiałów: bez warstwy przejściowej (a) oraz z gradientową warstwą przejściową (b) [1]**

Gradient składu w funkcjonalnych materiałach gradientowych opisywany jest na różne sposoby. Jednym z pierwszych i najczęściej stosowanych opisów jest opis przedstawiony na rysunku 2. Zawiera on w sobie prezentację skali oraz profilu zmiany właściwości w warstwie przejściowej.



**Rys. 2. Opis materiału gradientowego polega na określeniu skali zmiany właściwości w warstwie przejściowej o grubości  $d$  oraz profilu zmiany właściwości (np. eksponencjalnym – a; liniowym – b; logarytmicznym – c) [1]**

Opis teoretyczny oraz podstawy projektowania funkcjonalnych materiałów gradientowych znaleźć można w wielu opracowaniach, np. [2, 3, 4, 5]. Obecnie, dzięki swym unikalnym właściwościom, materiały gradientowe znalazły zastosowanie w wielu dziedzinach, m.in. w biomedycynie [6, 7], energetyce [8] i mikromechanice [9]. Ze względu na szeroki zakres układów materiałowych stosowanych w funkcjonalnych materiałach gradientowych oraz liczne zastosowania, do ich wytwarzania stosowane są metody właściwe do danej aplikacji.

Bardzo obiecujące jest wykorzystanie materiałów gradientowych w mikro- i optoelektronice. Punktem wyjścia do opisu zjawisk fizycznych zachodzących w półprzewodnikowych materiałach gradientowych są heterozłącza – w szczególności heterozłącza liniowe.

Niespełna 60 lat temu prof. Gubanov opublikował pierwsze wyniki badań nad heterozłączami półprzewodnikowymi [10, 11, 12]. Prace o charakterze teoretycznym dotyczyły zjawisk kontaktowych występujących na styku dwu półprzewodników. Jednak dopiero po prawie 10 latach prof. Anderson zaprezentował pierwsze, wykonane metodami epitaksjalnymi, heterostruktury Ge-GaAs oraz zaproponował model heterozłącza na podstawie którego określił przebieg pasm energetycznych [13, 14]. Opracowany przez niego model, z pewnymi modyfikacjami [15, 16], stosowany jest do dziś.

Postęp badań podstawowych nad heterozłączami półprzewodnikowymi uzależniony był od rozwoju technik epitaksjalnych wykorzystywanych do wytwarzania heterostruktur oraz supersieci heterozłączowych. Dzięki opracowaniu takich metod wytwarzania warstw i struktur półprzewodnikowych jak epitaksja z fazy ciekłej LPE (Liquid Phase Epitaxy) i epitaksja z fazy gazowej VPE (Vapor Phase Epitaxy), epitaksja z wiązek molekularnych MBE (Molecular Beam Epitaxy), epitaksja warstw atomowych ALE (Atomic Layer Deposition) czy stosowana obecnie



na masową skalę epitaksja z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych MOVPE (Metalorganic Vapor Phase Epitaxy), możliwe stało się kontrolowanie struktury i składu materiału na poziomie pojedynczych warstw atomowych. Kolejnym zagadnieniem, istotnym dla praktycznego wykorzystania heterostruktur było opracowanie konstrukcji oraz metod wytwarzania struktur przyrządowych tranzystorów bipolarnych [17, 18], tranzystorów polowych [19, 20, 21], laserów [22, 23, 24] i fotodetektorów [25, 26]. Obecnie zdecydowana większość wytwarzanych na świecie półprzewodnikowych elementów elektronicznych i optoelektronicznych wykonywana jest w epitaksjalnych strukturach heterozłączowych.

Właściwości oraz obszary zastosowań heterozłączy skokowych zostały dobrze zbadane, natomiast wciąż mało jest doniesień literaturowych o właściwościach, technologii i zastosowaniu przyrządowych heterozłączy liniowych oraz heterostruktur z obszarami o ciągłej zmianie składu. Pomimo to epitaksjalne warstwy półprzewodnikowe z ciągłą zmianą składu materiału i poziomu domieszkowania są coraz powszechniej stosowane w konstrukcji zaawansowanych przyrządów mikro- i optoelektronicznych, ponieważ umożliwiają kwaziciągłą zmianę szerokości przerwy energetycznej, parametrów optycznych (współczynnika załamania i absorpcji) i strukturalnych warstwy. Ciągła zmiana szerokości przerwy energetycznej jest wykorzystywana np. w konstrukcji laserów półprzewodnikowych typu GRINSCH (Graded Refractive Index Separate Confinement Heterostructure) z rozseparowanym ograniczeniem elektrycznym i optycznym [27] oraz laserów kaskadowych [28]. Warstwy półprzewodników o ciągłej zmianie składu są również wykorzystywane w celu poszerzenia zakresu spektralnego detektorów podczerwieni typu QWIP [29], w detektorach przestrajalnych napięciem i detektorach z modyfikowaną czułością spektralną [30, 31], jako warstwy przejściowe w heteroepitaksji materiałów o dużym niedopasowaniu parametrów sieciowych [32, 33, 34] oraz w nowych konstrukcjach detektorów promieniowania rentgenowskiego [35].

## 1. Motywacja i cel pracy

Nowoczesne, zaawansowane przyrządy półprzewodnikowe do zastosowań w mikro- i optoelektronice takie jak: lasery i detektory z wnęką rezonansową (DBR-Distributed Bragg Reflector), modulatory optyczne, tranzystory HBT mają coraz bardziej złożoną konstrukcję. Tego typu przyrządy wytwarzane są w wielowarstwowych strukturach epitaksjalnych różniących się składem oraz grubością poszczególnych warstw. Właściwości warstw mogą zmieniać się w sposób skokowy lub ciągły. Dla wielu przyrządów, zjawiska fizyczne występujące na granicach warstw decydują o ich działaniu i parametrach. Do takich przyrządów należą np.: tranzystory HEMT, lasery kaskadowe, lasery GRINSCH, gradientowe ogniwa słoneczne oraz detektory z obszarami aktywnymi z ciągłą zmianą składu materiałowego. Stawia to nowe wymagania w stosunku do technologii i wymusza konieczność opracowania nowych metod projektowania, wytwarzania i charakteryzacji epitaksjalnych struktur przyrządowych. Obecnie, dla wszystkich wykonywanych zaawansowanych przyrządów półprzewodnikowych, niezależnie od stopnia ich skomplikowania, najważniejszym procesem jest epitaksja. W Wydziałowym Zakładzie Mikroelektroniki i Nanotechnologii Wydziału Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki Politechniki Wrocławskiej (WZMiN WEMiF PWr) do wytwarzania struktur przyrządowych, na bazie materiałów AIIIBV-N, wykorzystuje się technikę MOVPE. W procesie epitaksji tą techniką, skład oraz szybkość wzrostu warstwy epitaksjalnej, krystalizującej na monokrystalicznym podłożu, zależy od szeregu czynników.

Mimo intensywnych prac badawczych procesy fizyczne i chemiczne, zachodzące podczas osadzania warstw półprzewodników AIIIBV techniką MOVPE, oraz zależności pomiędzy poszczególnymi parametrami procesu nie zostały dotychczas w pełni poznane i opisane. Ponadto czynniki decydujące o kinetyce wzrostu warstwy półprzewodnikowej silnie zależą od aparatury, zastosowanych reagentów i metodyki realizacji procesu. Dość dobrze znane są ogólne zależności pomiędzy np. temperaturą a szybkością wzrostu warstw, natomiast doświadczenia praktyczne wskazują, że każde stanowisko epitaksjalne odznacza się unikalnymi właściwościami. Powoduje to konieczność indywidualnego, doświadczonego, kalibrowania każdego systemu. Jednym z podstawowych problemów jest powtarzalność warunków procesu i minimalizacja wpływu niekontrolowanych czynników technologicznych np. powstawanie turbulentnego przepływu reagentów w reaktorze.

W WZMiN do epitaksji związków AIIIBV wykorzystuje się reaktor epitaksjalny AIX200 firmy AIXTRON ze specjalizowanym, mikroprocesorowym sterowaniem. Wieloletnie doświadczenie

zespołu pozwoliło na zgromadzenie tzw. krzywych kalibracyjnych pozwalających na zaprojektowanie procesów osadzania jednorodnych warstw o zadanym składzie, grubości i poziomie domieszkowania. Jednym z głównych celów, dotychczas prowadzonych prac było uzyskanie ostrych interfejsów oraz obszarów typu delta (np.  $\delta$ -doping). Wstępne badania wykazały natomiast, że algorytmy projektowania procesu krystalizacji warstw o jednorodnym składzie nie mogą być stosowane w przypadku warstw o zmiennym składzie [36, 37, 38].

Oprócz procesów epitaksji przy wytwarzaniu przyrządów, np. fotodetektorów, z obszarami aktywnymi o ciągłej zmianie składu, niezbędne jest opracowanie nowych metod projektowania (symulacji komputerowej) oraz metod charakteryzacji struktur epitaksjalnych. Ponieważ wprowadzenie gradientu składu w warstwie półprzewodnikowej pociąga za sobą zmianę wielu parametrów materiałowych, konieczna jest kompleksowa analiza zjawisk optycznych i elektrycznych występujących w warstwach z gradientem składu. Analizę właściwości struktur przyrządowych można przeprowadzić np. na podstawie wyników symulacji komputerowych realizowanych przy pomocy programów APSYS i SimWin [39, 40, 41, 42]. Konieczne jest również uwzględnienie specyfiki tych warstw przy pomiarach, np. technikami fotoluminescencji PL (Photo Luminescence) oraz spektroskopii mas jonów wtórnych SIMS (Second Ion Mass Spectroscopy), spektroskopii impedancyjnej i spektroskopii fotowoltaicznej PVS (Photovoltage Spectroscopy), stosowanymi w WZMiN w celu wyznaczenia parametrów elektrycznych i optycznych półprzewodnikowych materiałów AIIIBV o ciągłej zmianie składu [43, 44].

Chociaż podstawowym procesem technologicznym jest epitaksja, to równie istotne jest opracowanie przyrządowych procesów technologicznych niezbędnych do wykonania fotodetektorów w strukturach z gradientem składu. Przykładem takiego procesu jest dobór roztworów trawiących strukturę meza, ponieważ szybkość trawienia zależy od składu trawionej warstwy [45, 46].

Na podstawie przeglądu literaturowego i przeprowadzonych wstępnych badań sformułowano następującą tezę pracy:

**Opracowanie kompleksowej metodyki projektowania, wytwarzania i charakteryzacji warstw z gradientem składu umożliwia wykonanie fotodetektorów o zadanej charakterystyce spektralnej.**

Metodyka ta powinna obejmować:

1. na etapie projektowania - zastosowanie modeli warstw o zmiennym składzie do jednoczesnej analizy zjawisk optycznych i elektrycznych zachodzących w tych warstwach,

2. na etapie wytwarzania gradientowych struktur epitaksjalnych techniką MOVPE - zamiast oddzielnego, niezależnego projektowania procesu osadzania kolejnych warstw, uwzględnienie dynamiki procesu krystalizacji i interakcji między poszczególnymi fazami w reaktorze oraz traktowanie wzrost struktury przyrządowej jako jednego, ciągłego procesu,
3. na etapie charakteryzacji warstw i struktur przyrządowych - adaptację metod pomiarowych polegającą na zastosowaniu adekwatnych, uwzględniających specyfikę materiału gradientowego, modeli matematycznych zjawisk występujących w trakcie pomiaru,
4. na etapie wytwarzania przyrządów – adaptację przyrządowych procesów technologicznych.

Założono, że praktycznym wykazaniem słuszności sformułowanych tez będzie wykonanie detektorów ze złączem p-n na bazie materiałów  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  ze zmiennym składem. Założono również, że prace badawcze realizowane będą w Wydziałowym Zakładzie Mikroelektroniki i Nanotechnologii Politechniki Wrocławskiej dysponującym aparaturą technologiczną i pomiarową, niezbędną do realizacji postawionych zadań. Dotychczasowe doświadczenie Zakładu w zakresie modelowania numerycznego struktur półprzewodnikowych, epitaksji związków AIIIBV, procesów technologicznych wytwarzania klasycznych detektorów  $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  oraz charakteryzacji strukturalnej, optycznej i elektrycznej warstw i struktur przyrządowych minimalizowało ryzyko niepowodzenia.

Założono, że część badań, dotyczących modelowania fotoodbicia od struktur z obszarami gradientowymi zrealizowana będzie przy współpracy z Instytutem Fizyki Politechniki Wrocławskiej oraz, że niektóre pomiary, np. SIMS (Second Ion Mass Spectroscopy) będą wykonane w innych ośrodkach, np. w Instytucie Techniki Laserowej w Bratysławie.

Wstępne prace technologiczne i przeprowadzone symulacje komputerowe wykazały, że dzięki zastosowaniu warstw o ciągłej zmianie składu w strukturze fotodetektora możliwe będzie kształtowanie jego charakterystyki widmowej oraz zwiększanie czułości. Wykorzystując układ materiałowy  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  możliwe będzie wytworzenie detektora o czułości spektralnej zbliżonej do oka ludzkiego. Ponadto zastosowanie innych układów materiałowych na bazie półprzewodników AIIIBV umożliwi wytwarzanie fotodetektorów monolitycznych, mogących znaleźć zastosowanie w przyrządach o czułości spektralnej zbliżonej do detektorów referencyjnych określonych w dyrektywie CIE 1931 XYZ. Fotodetektory z obszarami aktywnymi o ciągłej zmianie składu, dzięki możliwości modyfikowania ich właściwości spektralnych, mogą znaleźć również szerokie zastosowanie w różnorodnych aplikacjach wymagających specyficznych właściwości, np. liniowej zależności czułości od długości fali. Ponadto mogą one stanowić poważną alternatywę

dla fotodetektorów, w których do kształtowania charakterystyki spektralnej wykorzystuje się filtry optyczne. Istnieje wiele innych obszarów mikroelektroniki i optoelektroniki, w których, dzięki zastosowaniu półprzewodnikowych warstw gradientowe, można poprawić parametry użytkowe przyrządów lub tworzyć nowe o unikalnych właściwościach, niemożliwych lub trudnych do osiągnięcia przy wykorzystaniu typowych warstw o jednorodnym składzie.

Wyniki badań nad fotodetektorami z obszarami czynnymi o zmiennym składzie zawarto w prezentowanej rozprawie doktorskiej. Praca składa się z sześciu rozdziałów i trzech dodatków. W rozdziale pierwszym przedstawiono motywację podjęcia badań, cel oraz tezę pracy. Rozdział drugi stanowi wprowadzenie do fizyki heterozłączy półprzewodnikowych, prezentację konstrukcji i zasad działania fotodetektorów oraz opis zjawisk optycznych i elektrycznych zachodzących w warstwach z gradientem składu. W rozdziale trzecim przedstawiono aspekty technologiczne wytwarzania struktur fotodetektorów GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As z obszarami o ciągłej zmianie składu. Rozdział czwarty stanowi przegląd technik pomiarowych i podsumowanie wyników charakteryzacji warstw i struktur półprzewodników AIIIBV z gradientem składu. W rozdziale piątym przedstawiono parametry optyczne i elektryczne zaprojektowanych i wytworzonych fotodetektorów GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As z obszarami o ciągłej zmianie składu. Podsumowanie prac oraz wnioski końcowe przedstawiono w rozdziale szóstym. W dodatku A opisano budowę krystaliczną oraz strukturę energetyczną arsenku galu. Dodatek B jest przeglądem podstawowych zjawisk absorpcyjnych zachodzących w półprzewodnikach. W dodatku C zaprezentowano szczegóły procesów technologicznych wytwarzania fotodetektorów z gradientowymi obszarami czynnymi. Część rozdziału pierwszego oraz rozdziały od drugiego do szóstego przedstawiają wyniki badań własnych autora niniejszej pracy.

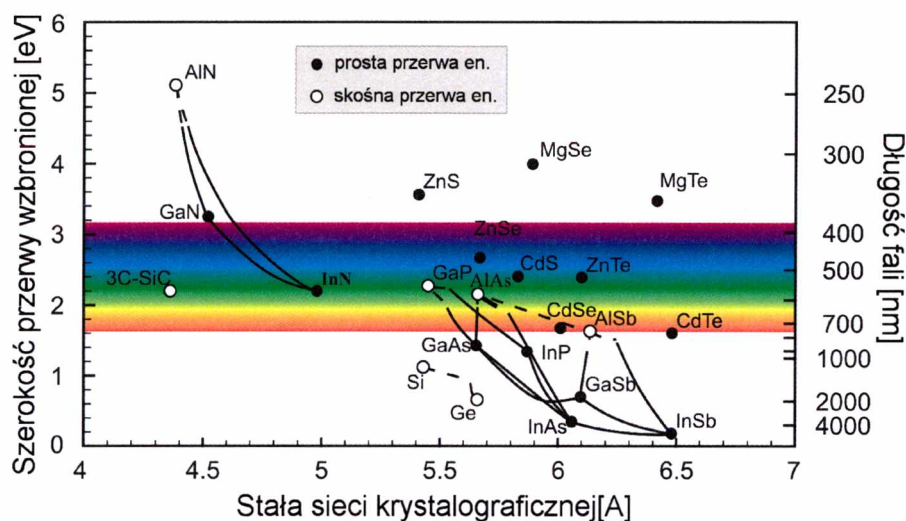
Praca została przedstawiona w taki sposób, aby zagadnienia teoretyczne związane z podstawami fizyki półprzewodników stanowiły wstęp do rozdziałów opisujących praktyczne zastosowanie półprzewodnikowych warstw z gradientem składu w przyrządach. Zasadnicza tematyka pracy, jaką były półprzewodnikowe funkcjonalne materiały gradientowe, została przedstawiona w kontekście ich zastosowania w fotodetektorach. Takie podejście przyjęto ze względu na specyficzne właściwości optyczne i elektryczne warstw gradientowych, takie jak możliwość lokalizacji obszaru generacji optycznej nośników prądu oraz możliwość kształtowania rozkładu wbudowanego pola elektrycznego w materiale.



## 2. Właściwości optyczne gradientowych struktur półprzewodnikowych AIIIBV

### 2.1. Inżynieria przerwy wzbronionej półprzewodnikowych związków AIIIBV

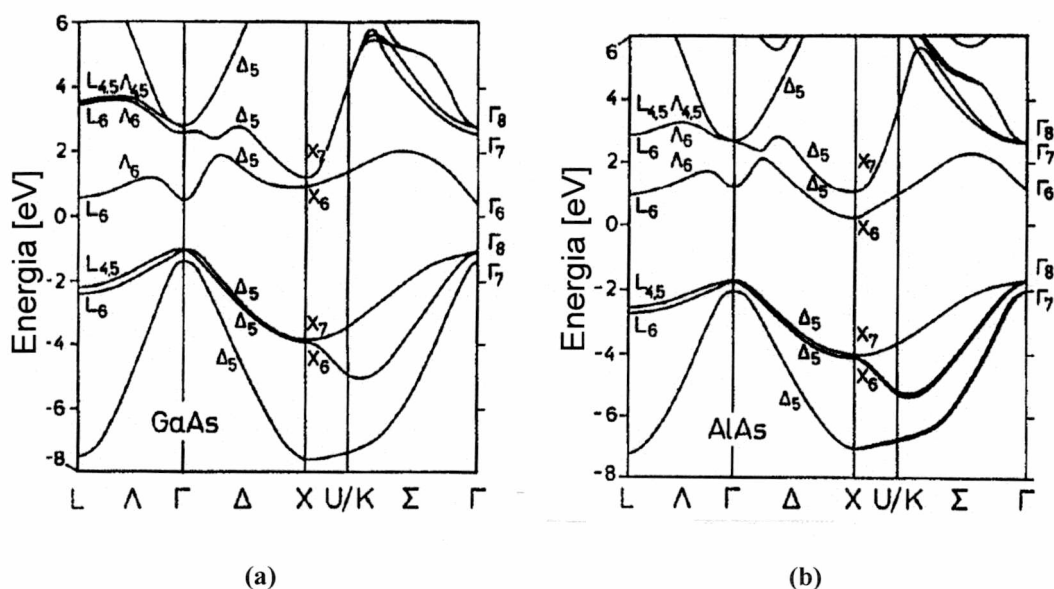
Na rysunku 2.1 przedstawiono zależność szerokości przerwy wzbronionej (odpowiadającej jej długości fali EM) od stałej sieci krystalicznej najczęściej stosowanych w optoelektronice materiałów półprzewodnikowych oraz ich związków potrójnych.



Rys. 2.1. Zależność stałej sieci krystalograficznej szerokości przerwy wzbronionej wybranych związków AIIIBV oraz AIIIBVI

To właśnie opracowanie krystalizacji związków potrójnych (AlGaAs, InGaAs, AlGaIn, InGaIn) i poczwórnych (AlGaInP, GaInAsN) w znacznym stopniu zdecydowało o rozwoju optoelektroniki półprzewodnikowej, ponieważ umożliwiło to wytwarzanie materiałów o zadanej szerokości przerwy wzbronionej przy jednoczesnej kontroli stałej sieci krystalicznej materiału. Wykorzystując zjawisko fotoelektryczne wewnętrzne (generację nośników prądu) oraz odwrotne zjawisko fotoelektryczne wewnętrzne (rekombinację nośników prądu) możliwe jest wytwarzanie detektorów i emiterów promieniowania elektromagnetycznego w szerokim zakresie od UV do IR.

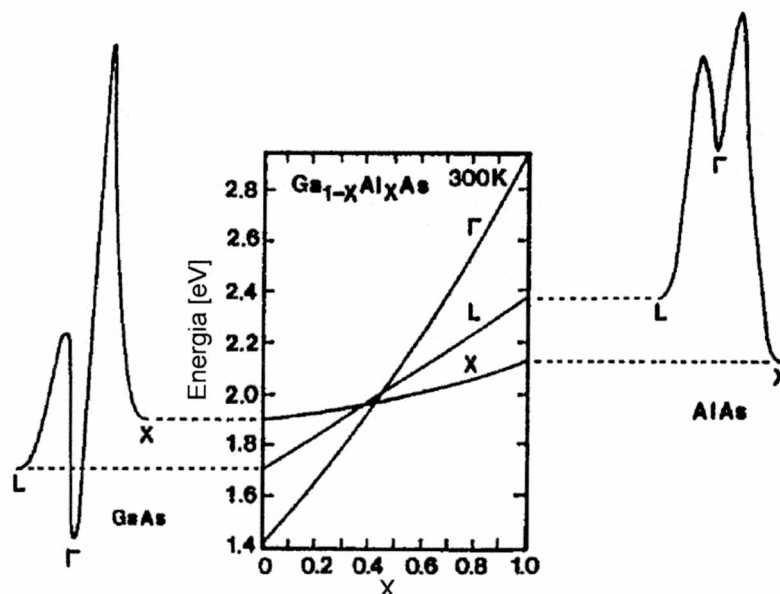
Kolejną zaletą związków AIII-BV, w odróżnieniu od typowo wykorzystywanych w mikroelektronice materiałów takich jak krzem (Si), german (Ge) czy węgiel krzemu (SiC), jest występowanie w ich pasmowej strukturze energetycznej prostej przerwy wzbronionej.



Rys. 2.2. Struktura energetyczna wybranych półprzewodników GaAs (a) oraz AlAs (b) [47]

Na rysunku 2.2. przedstawiono strukturę pasmową GaAs oraz AlGaAs. Struktura energetyczna półprzewodnika jest ściśle powiązana z jego budową krystaliczną (Dodatek A). W arsenku galu minimum pasma przewodnictwa występuje w punkcie  $\Gamma$  strefy Brillouina (dolina  $\Gamma$ ) natomiast dla arsenku glinu w punkcie X, przy tym samym maksimum pasma walencyjnego w obu materiałach występującym w punkcie  $\Gamma$  strefy Brillouina [47]. Zmiana wektora falowego elektronu przy przejściu z wierzchołka pasma walencyjnego do doliny pasma przewodnictwa, w przypadku skośnej przerwy energetycznej jaka występuje w AlAs, związana jest ze zmianą pędu (absorpcją fononu). Prawdopodobieństwo przejścia przez przerwę energetyczną z udziałem fononu jest mniejsze niż dla procesu bezpośredniego. Skutkuje to na niską wydajność kwantową elementów optoelektronicznych wykonanych z materiałów o skośnej przerwie energetycznej. Zależność przerwy energetycznej związku potrójnego  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  od zawartości glinu jest uwarunkowana przesuwaniem się dolin pasma przewodnictwa w przestrzeni  $E(k)$ . Ponieważ dla GaAs i AlAs najniższe położone minimum w paśmie przewodnictwa przypada w tym samym punkcie strefy Brillouina (w punkcie  $\Gamma$ ) dla związków przejściowych  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  o tym czy przerwa energetyczna jest prosta czy skośna decyduje to, która dolina pasma przewodnictwa znajduje się niżej. Na rysunku 2.3. przedstawiono zmianę przerwy energetycznej dla dolin  $\Gamma$ , X i L pasma przewodnictwa w roztworach  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  w zależności od ich składu chemicznego ( $x$ ). Dla  $x \leq 0,45$  dolina  $\Gamma$ , a dla  $x > 0,45$  dolina X znajduje się najbliżej wierzchołka pasma walencyjnego, zatem w tych przedziałach ułamka molowego materiał posiada odpowiednio

prostą (dla  $x \leq 0,45$ ) lub skośną (dla  $x > 0,45$ ) przerwę energetyczną. Struktura energetyczna arsenku galu jest typowa dla wielu związków AIIIBV i AIIIBVI krystalizujących w strukturze blendy cynkowej o szerokiej przerwie energetycznej ( $>1\text{eV}$ ). Budowa kryształu oraz jego struktura energetyczna ma duży wpływ na właściwości elektryczne materiału.



Rys. 2.3. Zależność przerwy energetycznej dla dolin  $\Gamma$ ,  $X$ ,  $L$  pasma przewodnictwa  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  od składu ( $x$ ) [47]

Rozwój technik epitaksjalnych, szczególnie MOVPE i MBE, umożliwił nie tylko wytwarzanie warstw półprzewodnikowych o bardzo dobrej strukturze krystalicznej ale również przyczynił się do rozwinięcia inżynierii przerwy wzbronionej [48]. Dzięki precyzyjnemu sterowaniu procesem krystalizacji możliwe jest sterowanie składem osadzonej warstwy (wytwarzanie związków potrójnych i poczwórnych, domieszkowanie) oraz intencjonalne wprowadzanie naprężeń w awrstwie [49, 50, 51].

Motywacją do podjęcia badań wchodzących w zakres prezentowanej pracy doktorskiej było zbadanie możliwości modyfikacji struktury energetycznej związków półprzewodnikowych AIIIBV (na przykładzie  $\text{AlGaAs}$ ) przez zmianę składu osadzonej warstwy, w celu uzyskania zadanych parametrów optycznych (np. czułości spektralnej) struktur fotodetektorów wykonanych w takich warstwach.



## 2.2. Podstawowe zjawiska optyczne w strukturach półprzewodnikowych

Energetyczna struktura półprzewodnika ma decydujący wpływ na jego właściwości optyczne. Wyczerpujący opis zjawisk optycznych w półprzewodnikach, wykraczający znacznie poza ramy niniejszej pracy, znaleźć można m.in. w [52]. Najważniejsze, z punktu widzenia realizowanej pracy, zagadnienia omówiono poniżej oraz w dodatku B.

### 2.2.1. Zjawisko fotoelektryczne wewnętrzne

W roku 1905 Albert Einstein wyjaśnił zjawisko emisji elektronu z oświetlonej powierzchni przedmiotu (zjawisko fotoelektryczne zewnętrzne) bazując na korpuskularno-falowej teorii materii. Zaproponował on teorię, wg której światło pochłaniane jest w postaci porcji kwantów energii zależnych od częstości fali świetlnej. Falę świetlną można traktować jako korpuskułę o określonej energii nazywanej fotonem. To doniosłe odkrycie legło u podstaw mechaniki kwantowej i jest powszechnie wykorzystywane we współczesnych przyrządach fotonicznych. Proces, w którym na drodze pochłaniania światła następuje wzbudzenie elektronu do stanu o wyższej energii, bez emisji elektronu z powierzchni materiału, nazywany jest zjawiskiem fotoelektrycznym wewnętrznym.

Wydażność procesu generacji lub rekombinacji (przejścia elektronu do stanu o wyższej lub niższej energii) związana jest z gęstością stanów energetycznych możliwych do zajęcia przez elektron oraz z prawdopodobieństwem przejścia elektronu z jednego stanu energetycznego do drugiego.

W praktyce wydażność generacji opisywana jest współczynnikiem absorpcji  $\alpha$ , który jest definiowany jako względna szybkość zmniejszania się natężenia światła wzdłuż drogi propagacji:

$$\alpha = \frac{1}{I(h\nu)} \frac{d[I(h\nu)]}{dx}, \quad (2.1)$$

gdzie  $I$  oznacza natężenie fali świetlnej zależnej od częstości fali świetlnej  $\nu$ .

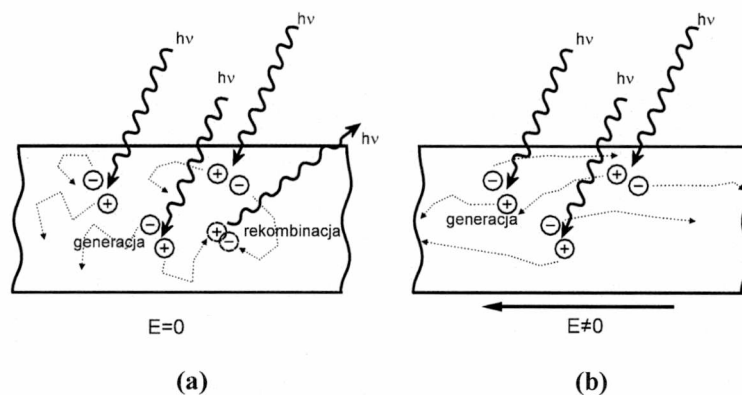
Absorpcja, której towarzyszy przejście elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa, silnie zależy od energii fotonów (długości fali) i w ogólności jest ograniczona do fotonów o energii  $E_{\text{fot}}$  równej lub większej od szerokości przerwy wzbronionej  $E_g$  w energetycznej strukturze półprzewodnika co można zapisać:

$$E_{\text{fot}} = h\nu \geq E_g. \quad (2.2)$$

Również fotony o energii mniejszej od szerokości przerwy wzbronionej mogą oddziaływać z półprzewodnikiem przez wzbudzenia wewnątrzpasmostwe, absorpcję ekscytonową i absorpcję na nośnikach swobodnych lub przez przejścia przez poziomy domieszkowe zlokalizowane

w przerwie wzbronionej. Opis podstawowych procesów absorpcyjnych zachodzących w półprzewodniku zamieszczono w dodatku B.

Wzbudzony do pasma przewodnictwa elektron, w wyniku absorpcji kwantu światła przebywa w takim stanie przez pewien czas, po którym może powrócić bezpośrednio do stanu podstawowego lub przez inne wolne poziomy energetyczne emitując energię w postaci fotonu (rekombinacja promienista) lub fononu (rekombinacja niepromienista). Aby uzyskać efektywny sygnał elektryczny konieczne jest rozseparowanie wygenerowanej pary elektron-dziura. Czas w którym elektron znajduje się w stanie wzbudzonym jest nazywany czasem życia pary elektron dziura. W stanie równowagi termodynamicznej w półprzewodniku obojętnym elektrycznie zjawiska generacji i rekombinacji par elektron dziura zachodzą równolegle tak, że ilość nośników ładunku elektrycznego pozostaje stała. Gdy jednak generacja pary zachodzi w obszarze gdzie występuje pole elektryczne, wtedy pole to oddziałuje na ładunki elektryczne powodując ich unoszenie i w rezultacie następuje przepływ prądu elektrycznego w półprzewodniku. Schematycznie zjawiska generacyjno-rekombinacyjne bez pola elektrostatycznego i w obecności pola elektrostatycznego przedstawiono na rysunku 2.4.



**Rys. 2.4. Schemat zjawisk generacyjno-rekombinacyjnych zachodzących w półprzewodniku:**  
bez pola elektrostatycznego (wygenerowane nośniki poruszają się pod wpływem dyfuzji i termicznych drgań sieci krystalicznej) (a), w polu elektrostatycznym (wygenerowane nośniki poruszają się zgodnie z działaniem sił pola elektrostatycznego) (b)

### 2.2.2. Ilościowy opis zjawisk generacyjno-rekombinacyjnych zachodzących w półprzewodniku

Szybkość rekombinacji  $R$  w stanie ustalonym w półprzewodniku typu n jest proporcjonalna do koncentracji elektronów i dziur:

$$R = rn_n p_n, \quad (2.3)$$

gdzie  $r$  jest współczynnikiem proporcjonalności. Szybkość generacji  $G$  jest proporcjonalna do ilości elektronów walencyjnych i ilości wolnych stanów w paśmie przewodnictwa. Ponieważ w stanie ustalonym szybkość generacji jest równa szybkości rekombinacji, zatem:

$$G = R = rn_{n0}p_{n0}. \quad (2.4)$$

Rozpatrując sytuację, w której półprzewodnik po wstrzyknięciu nośników nadmiarowych powraca do stanu równowagi termodynamicznej, zmianę koncentracji nośników mniejszościowych zapisać można jako:

$$\frac{dp_n}{dt} = G - R = r(n_{n0}p_{n0} - n_n p_n), \quad (2.5)$$

a w przypadku małego poziomu wstrzykiwania ( $n_n \approx n_{n0}$ ):

$$\frac{dp_n}{dt} \approx rn_{n0}(p_{n0} - p_n) = -rn_{n0}p'_n, \quad (2.6)$$

gdzie  $p'_n$  jest koncentracją nośników nadmiarowych. Po różniczkowaniu otrzymuje się wyrażenie na zmianę koncentracji wygenerowanych nośników nadmiarowych w funkcji czasu:

$$p'_n(t) = p'_n(0)e^{\left(-\frac{t}{\tau}\right)}, \quad (2.7)$$

gdzie  $\tau$  jest średnim czasem życia nośników mniejszościowych czyli czasem, po którym koncentracja mniejszościowych nośników nadmiarowych zmniejszy się  $e$ -krotnie. Ogólnie, czas życia nośników mniejszościowych dla półprzewodnika typu p lub typu n, można wyrazić:

$$\tau = \frac{1}{r(n_0 + p_0)}, \quad (2.8)$$

a wzór (2.6) można przekształcić do postaci:

$$\frac{dp_n}{dt} = \frac{p_{n0} - p_n}{\tau}. \quad (2.9)$$

Jeżeli półprzewodnik jest stale oświetlany (stan nierównowagowy) to zmiana koncentracji nośników mniejszościowych powiększona jest o szybkość generacji nośników mniejszościowych  $G$  i w stanie ustalonym równa zero:

$$\frac{dp_n}{dt} = G \frac{p_{n0} - p_n}{\tau} = 0 \quad (2.10)$$

Dlatego koncentracja nośników nadmiarowych generowanych wskutek oświetlenia półprzewodnika typu n w stanie ustalonym wyrażona jest:

$$p'_n = G\tau. \quad (2.11)$$

Jeżeli przyjmie się stały poziom wstrzykiwania nośników nadmiarowych ( $dp_n/dt = 0$ ) wywołany np. oświetleniem półprzewodnika oraz rozpatrzy się ruch dyfuzyjny tych nośników spowodowany niejednorodnością rozkładu (w przypadku jednowymiarowym uwzględniając zmienną przestrzenną  $x$ , to wzór (2.9) przekształcić można do postaci:

$$\frac{\partial p_n}{\partial t} = \frac{p_{n0} - p_n}{\tau} + D_p \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} = 0, \quad (2.12)$$

gdzie  $D_p$  oznacza współczynnik dyfuzji dziur i miejscem wstrzykiwania nośników jest krawędź półprzewodnika ( $x=0$ ). Zakładając, że  $p_n(0)=const$  oraz  $p_n(\infty)=p_{n0}$  to koncentracja nośników nadmiarowych w stanie ustalonym po oświetleniu powierzchni półprzewodnika opisana jest wzorem:

$$p'_n(x) = p'_n(0) e^{\left(-\frac{x}{L_p}\right)}, \quad (2.13)$$

gdzie  $L_p$  jest drogą dyfuzji, czyli odległością po której koncentracja nośników mniejszościowych nadmiarowych zmaleje  $e$ -krotnie. Droga dyfuzji powiązana jest z czasem życia nośników zależnością:

$$L_p = D_p \tau. \quad (2.14)$$

Do pełnego opisu zjawiska generacji par elektron-dziura pod wpływem oświetlenia półprzewodnika znajdującego się w polu elektrostatycznym o natężeniu  $E^*$  konieczne jest uwzględnienie unoszenia ładunków. Gęstość prądu  $J_u$  unoszenia opisywana jest wyrażeniem:

$$J_u = e(\mu_n n + \mu_p p) E^* = \sigma E^*, \quad (2.15)$$

gdzie  $\sigma$  jest przewodnością właściwą półprzewodnika.

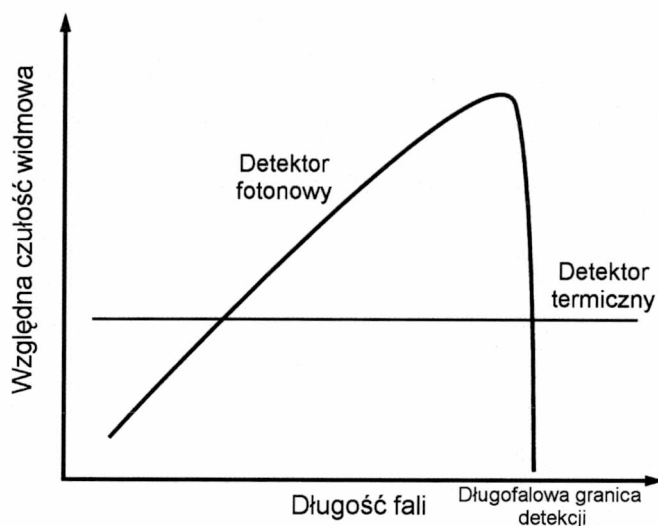
## 2.3. Wybrane półprzewodnikowe struktury fotodetektorów

### 2.3.1. Klasyfikacja i podstawowe parametry fotodetektorów

Wyróżnia się dwie podstawowe grupy fotodetektorów: detektory fotonowe oraz detektory termiczne. W detektorach termicznych sygnał użyteczny powstaje bezpośrednio lub pośrednio w wyniku zmiany temperatury elementu fotoczułego pod wpływem absorpcji promieniowania świetlnego. Natomiast w detektorach fotonowych sygnał jest wywołany zmianą rozkładu energii nośników.

Podstawowym parametrem opisującym fotodetektor jest czułość detektora definiowana jako stosunek wartości skutecznej napięcia lub prądu wyjściowego detektora o częstotliwości podstawowej do wartości skutecznej mocy padającego promieniowania o częstotliwości podstawowej.

Ze względu na mechanizmy absorpcji i zjawiska fizyczne jakie jej towarzyszą, detektory termiczne posiadają stałą czułość niezależną od długości detekowanej fali w przeciwieństwie do detektorów fotonowych, których czułość silnie zależy od energii fotonów promieniowania. Schematycznie charakterystykę widmową czułości detektorów termicznych i fotonowych przedstawiono na rysunku 2.5. W pracy realizowano badania nad fotodetektorami półprzewodnikowymi, dlatego szerzej omówione zostaną właściwości detektorów fotonowych.



Rys. 2.5. Względna czułość widmowa detektora termicznego i fotonowego [53]

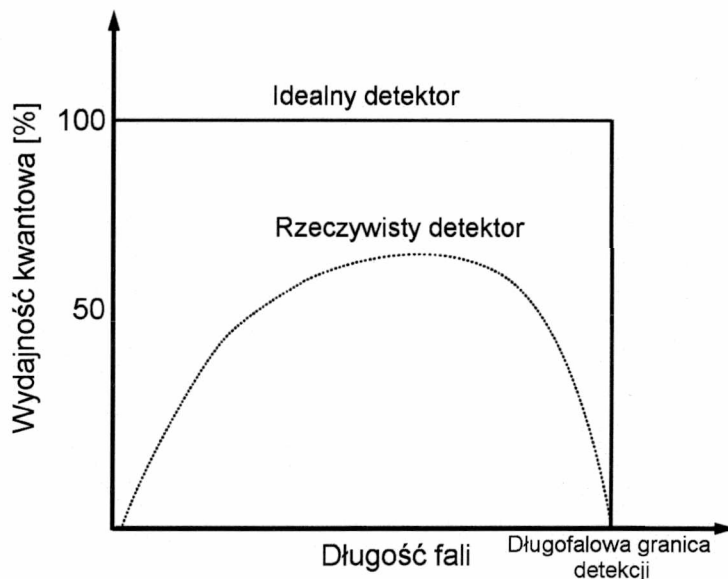
Czułość prądową  $R_i$  fotodetektora zależną od długości fali  $\lambda$  i częstotliwości modulacji sygnału optycznego  $f$  opisuje wyrażenie:

$$R_i(\lambda, f) = \frac{I_s}{\Phi_e(\lambda)}, \quad (2.16)$$

gdzie  $I_s$  jest sygnałem napięciowym wywołanym strumieniem promieniowania  $\Phi_e$ .

Silna zależność czułości fotodetektorów półprzewodnikowych od długości fali świetlnej wynika z właściwości materiału, z którego wykonany jest fotodetektor, a dokładnie z jego struktury energetycznej, konfiguracji przyrządu oraz zasady działania. Długofalowa granica detekcji związana jest z szerokością przerwy energetycznej półprzewodnika w którym wykonano fotodetektor. W zakresie krótkofalowym spadek czułości spowodowany jest tym, że w ogólności, jeden foton może wygenerować tylko jedną parę elektron-dziura. Część energii fotonów wysokoenergetycznych jest rozpraszana w postaci emisji fononów. Stąd czułość widmowa w tym zakresie maleje.

Aby pominąć wpływ rozpraszania fononowego, do opisu właściwości spektralnych używa się pojęcia wydajności kwantowej. Zewnętrzna wydajność kwantowa jest definiowana jako stosunek ilości wygenerowanych nośników prądu do ilości padających na powierzchnię detektora fotonów. Zewnętrzna wydajność kwantowa nie uwzględnia jednak strat związanych z odbiciem i rozpraszaniem światła od powierzchni detektora, dlatego stosuje się pojęcie wewnętrznej wydajności kwantowej, która jest stosunkiem ilości wygenerowanych nośników prądu do ilości fotonów absorbowanych w półprzewodniku. W przypadku detektora idealnego wydajność kwantowa dla długości fali mniejszej od długofalowej granicy absorpcji, nazywanej często krawędzią absorpcji, wynosi 100%, co schematycznie przedstawiono na rysunku 2.6.



Rys. 2.6. Względna czułość widmowa detektora termicznego i fotonowego [53]

Typowe detektory półprzewodnikowe posiadają wydajność kwantową mniejszą od 100%. Spowodowane jest to występowaniem pasożytniczych zjawisk rekombinacyjnych w strukturze detektora. Wyjątek stanowią przyrządy, w których następuje wzmocnienie sygnału detekcyjnego na skutek występowania powielania tunelowego bądź lawinowego. O kształcie widmowej charakterystyki wydajności kwantowej, czyli pośrednio również widmowej charakterystyce czułości, decyduje struktura wewnętrzna fotodetektora.

Uogólniając, na kształt charakterystyki widmowej wpływ mają następujące czynniki:

- rodzaj materiału z którego wykonany jest detektor,
- konstrukcja detektora - rozumiana jako struktura wewnętrzna wielowarstwowej półprzewodnikowej oraz konfiguracja elektrod, układ i rodzaj warstw antyrefleksyjnych itp.

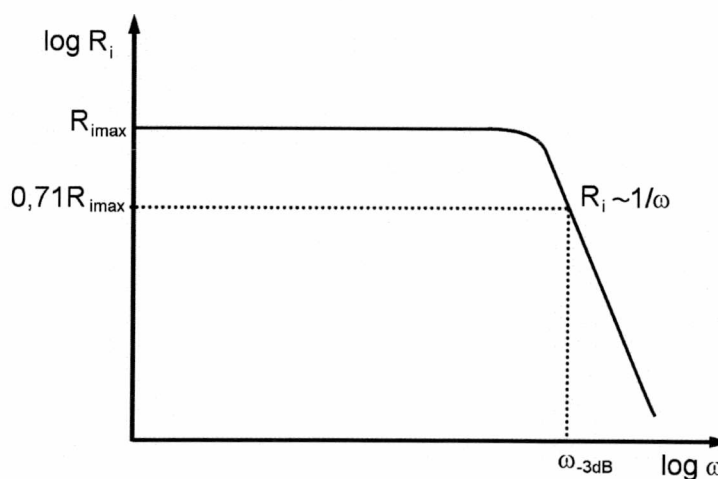
Zatem optymalizacja fotodetektorów, rozumiana jako podnoszenie ich czułości, lub kształtowanie widmowej charakterystyki czułości, w ogólności polega na wyborze odpowiednich materiałów oraz opracowywaniu nowych konstrukcji detektorów.

Poza czułością widmową, zewnętrzną i wewnętrzną wydajnością kwantową, innymi ważnymi parametrami określającymi właściwości użytkowe fotodetektorów są:

- moc równoważna szumom (NEP – Noise Equivalent Power), definiowana jako taka wartość skuteczna mocy promieniowania monochromatycznego, która jest wymagana do uzyskania na wyjściu detektora stosunku sygnału do szumu równego jedności,
- wykrywalność będąca odwrotnością NEP,
- szybkość odpowiedzi fotodetektora określana stałą czasową:

$$\tau = (\omega_{-3dB})^{-1}, \quad (2.17)$$

gdzie  $\omega_{-3dB}$  jest częstotliwością kątową, przy której czułość detektora zmniejsza się o 3 dB poniżej wartości niskoczęstotliwościowej (rysunek 2.7.)



Rys. 2.7. Zależność czułości detektora od częstotliwości kątowej sygnału optycznego [53]

W zależności od obszaru zastosowań fotodetektorów (czujniki, elementy telekomunikacyjne) przyjąć można różne kryteria oceny detektorów oraz sposoby ich opisu. Ze względu na specyfikę pracy, w dalszej części przyjęto za główne kryterium oceny fotodetektorów ich czułość widmową oraz wewnętrzną i zewnętrzną wydajność kwantową. Pominęto charakterystykę częstotliwościową oraz pomiary szumów. Optymalizacja tych parametrów, choć istotna z punktu widzenia zastosowań praktycznych, nie była bezpośrednim celem pracy.

### **2.3.2. Fotorezystor**

Najprostszym fotoczułym elementem półprzewodnikowym jest fotorezystor. W uproszczeniu fotorezystor jest pewną objętością półprzewodnika o jednym typie przewodnictwa. Zgodnie ze wzorem (2.11) pod wpływem oświetlenia półprzewodnika wzrasta ilość swobodnych nośników nadmiarowych. Wprowadzając zewnętrzne pole elektryczne (np. podłączając fotorezystor do obwodu elektrycznego znajdującego się pod napięciem) powoduje się unoszenie nośników nadmiarowych, czyli powstanie prądu unoszenia opisanego wzorem (2.15). Wygenerowane nośniki nadmiarowe (np. dziury) po dotarciu do metalizacji kontaktu rekombinują z nośnikami pochodzącymi z obwodu elektrycznego. Prąd unoszenia jest proporcjonalny do koncentracji nośników i zależy od ilości wygenerowanych nośników nadmiarowych i ich ruchliwości. W takim wypadku światło moduluje przewodność półprzewodnika stąd nazwa przyrządu - fotorezystor.

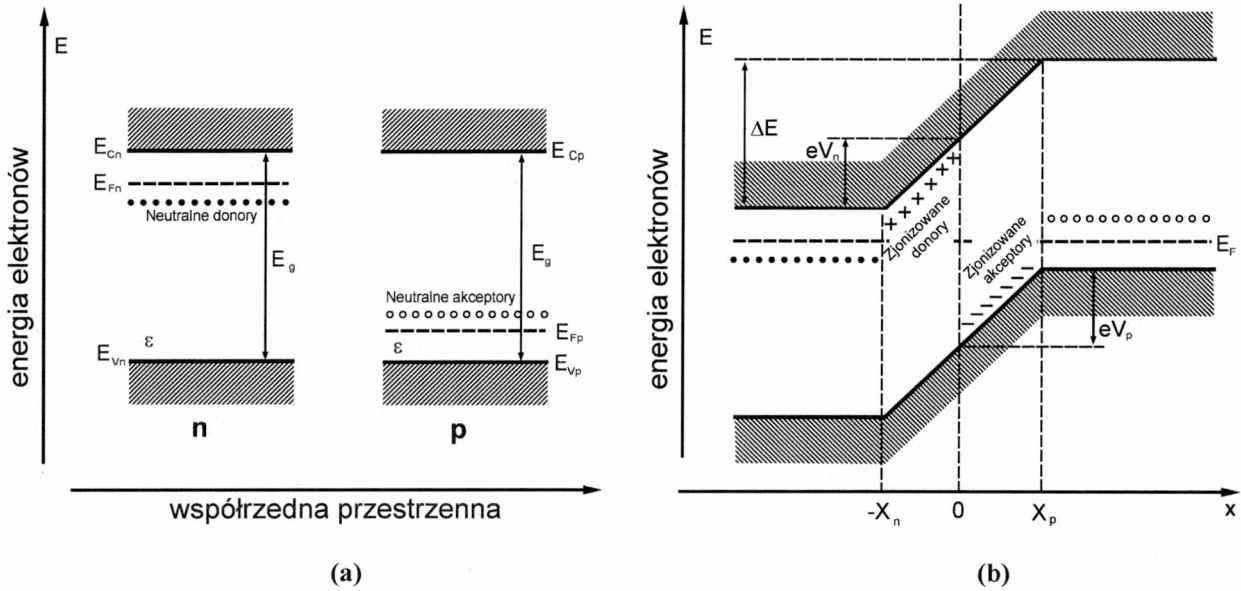
Szczególny przypadek występuje gdy odległość między elektrodami jest mniejsza od średniej drogi dyfuzji nośników nadmiarowych generowanych w wyniku absorpcji światła. W takim wypadku elektron dociera do kontaktu metalicznego zanim zdąży zrekombinować z dziurą a w jego miejsce napływa elektron z obwodu elektrycznego. Dzięki temu wygenerowana para elektron-dziura może brać udział w przewodnictwie elektrycznym zanim zrekombinuje, powodując wzmocnienie optyczne w fotorezystorze.

### **2.3.3. Detektory ze złączem p-n**

Po złączeniu dwu półprzewodników o różnym typie przewodnictwa, podobnie jak ma to miejsce w heterozłączach anizotypowych (opisanych w rozdziale 2.4.3), występuje dyfuzyjny przepływ nośników w obszarze złącza aż do wytworzenia stanu równowagi. Przepływowi nośników towarzyszy powstanie warstwy dipolowej zjonizowanych donorów (po stronie półprzewodnika typu n) i akceptorów (po stronie półprzewodnika typu p). Powstałe dipole są źródłem pola elektrycznego przeciwdziałającymi dyfuzji swobodnych nośników prądu elektrycznego. W stanie ustalonym w całej bryle półprzewodnika poziom Fermiego jest stały



a zatem w obszarze złącza występuje zagięcie pasm. Profil pasm energetycznych złącza p-n przedstawiono na rysunku 2.8.



Rys. 2.8. Profil pasm energetycznych półprzewodnika typu n i typu p przed połączeniem (a), po połączeniu i powstaniu złącza (b) [54]

Jeżeli założymy stałą koncentrację domieszek w warstwie typu n oraz w warstwie typu p, to można zapisać:

$$N_D X_n = N_A X_p. \quad (2.18)$$

Rozwiązując równania Poissona:

$$V_n = \frac{eN_D}{2\varepsilon} X_n^2, \quad (2.18a)$$

$$V_p = \frac{eN_A}{2\varepsilon} X_p^2, \quad (2.18b)$$

można otrzymać wyrażenie na całkowitą grubość obszaru zubożonego:

$$X_n + X_p = \frac{(2\varepsilon\Delta E)^{1/2}}{e(N_A + N_D)^{1/2}} \left[ \left( \frac{N_A}{N_D} \right)^{1/2} + \left( \frac{N_D}{N_A} \right)^{1/2} \right], \quad (2.19)$$

przy założeniu, że:

$$\Delta E = e(V_n + V_p). \quad (2.20)$$

Wzór (2.19) ma duże znaczenie praktyczne, gdyż umożliwia wyznaczenie efektywnego obszaru zbierania  $L_{opt}$  przez złącze nośników nadmiarowych wygenerowanych w wyniku absorpcji światła. Mniejszościowe nośniki swobodne: elektrony w obszarze typu p i dziury w obszarze typu n zostają unoszone w polu elektrycznym złącza do obszaru o przeciwnym typie przewodnictwa stając

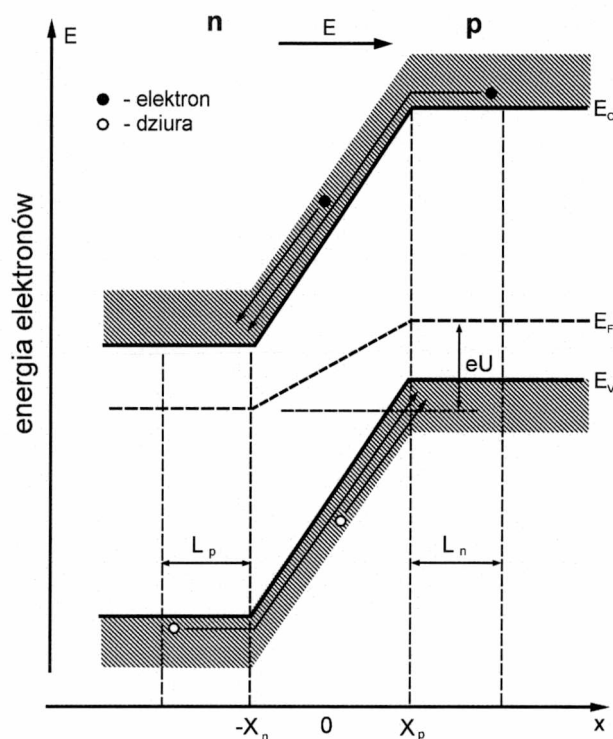
się jednocześnie nośnikami większościowymi. Wywołany unoszeniem nośników mniejszościowych prąd w złączu p-n jest nazywany prądem wstecznym. Z pewnym uproszczeniem (pomijając zjawiska rekombinacyjne w obszarze zubożonym, co jest słuszne przy polaryzacji złącza w kierunku zaporowym) założyć można, że każdy nośnik swobodny osiągając obszar złącza przedostanie się do warstwy o przeciwnym typie przewodnictwa. Oznacza to, że nośniki wygenerowane optycznie w obszarze złącza, oraz w obszarach przyległych do warstwy zubożonej o grubości średniej drogi dyfuzji będą brały udział w przepływie prądu (fotoprądzie):

$$L_{opt} = X_n + X_p + L_n + L_p. \quad (2.21)$$

W praktyce fotodiody pracują przy polaryzacji w kierunku zaporowym. Ponieważ rezystywność obszaru zaporowego zubożonego w ładunki swobodne jest znacznie większa od przyległych warstw typu n i p, więc doprowadzone zewnętrzne pole elektryczne odłoży się głównie w warstwie zaporowej powodując jej rozszerzenie oraz zmianę w strukturze pasmowej złącza (rys. 2.9). W takim wypadku grubość warstwy zaporowej opisanej wzorem (2.19) z uwzględnieniem zewnętrznego pola elektrycznego opisana będzie wyrażeniem:

$$X_n + X_p = \frac{(2\epsilon e(V_n + V_p + U))^{1/2}}{e(N_A + N_D)^{1/2}} \left[ \left( \frac{N_A}{N_D} \right)^{1/2} + \left( \frac{N_D}{N_A} \right)^{1/2} \right]. \quad (2.22)$$

Oznacza to również, że zwiększa się obszar zbierania przez złącze generowanych optycznie nośników swobodnych, a zatem rośnie fotoprąd.



Rys. 2.9. Struktura pasmowa oraz schematyczny przepływ nośników mniejszościowych w złączu p-n spolaryzowanym zaporowo napięciem  $U$  [53]

Należy wspomnieć jeszcze o innych zjawiskach optycznych, specyficznych dla złącza p-n, takich jak międzypasmowe przejście tunelowe z emisją fotonu, przejście tunelowe do głębokich poziomów domieszkowych z emisją fotonu, które wstępują w silnie domieszkowanych, cienkich złączach przy polaryzacji w kierunku przewodzenia, jednak ze względu na specyfikę niniejszej pracy nie zostaną one tutaj opisane. Przedstawiony opis zjawisk zachodzących w złączu p-n ma charakter poglądowy, ponieważ tematyka ta jest dobrze opisywana w literaturze przedmiotu [52, 53, 54, 55]. Szczególnym przypadkiem fotodetektora złączowego jest fotodioda p-i-n. Ponieważ czułość struktury uzależniona jest od szerokości złącza, wprowadzenie warstwy samoistnej i pomiędzy warstwy domieszkowane p oraz n, zwiększa szerokość złącza, a co za tym idzie podnosi również czułość.

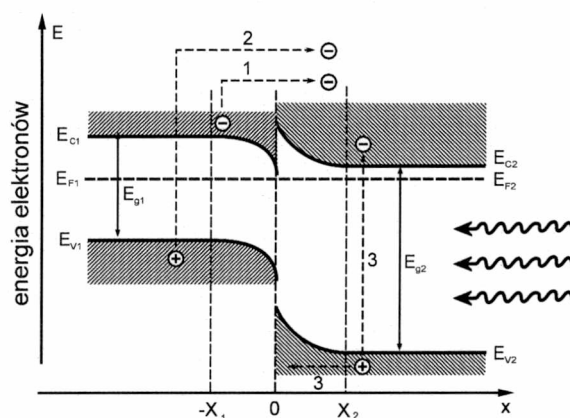
#### 2.3.4. Detektory na bazie heterozłączy

Analogicznie do homozłącza p-n, rola heterozłącza polega na przestrzennym rozdzieleniu różnoimiennie naładowanych nośników ładunku powstałych w wyniku absorpcji światła. W przypadku idealnego heterozłącza izotypowego n-N należy rozpatrzyć trzy procesy pojawienia się fotoprądu [60]:

- po stronie szerokoprzerwowej:

- fotoemisja elektronów przez heterozłącze z pasma przewodnictwa,
- fotoemisja elektronów przez heterozłącze z pasma walencyjnego (wzbudzenie elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa i dalsza fotoemisja z pasma przewodnictwa);
- po stronie wąskoprzerwowej:
  - generacja par elektron dziura.

Powyższe zjawiska dla struktury z rysunku 2.14 schematycznie przedstawiono na rysunku 2.10.



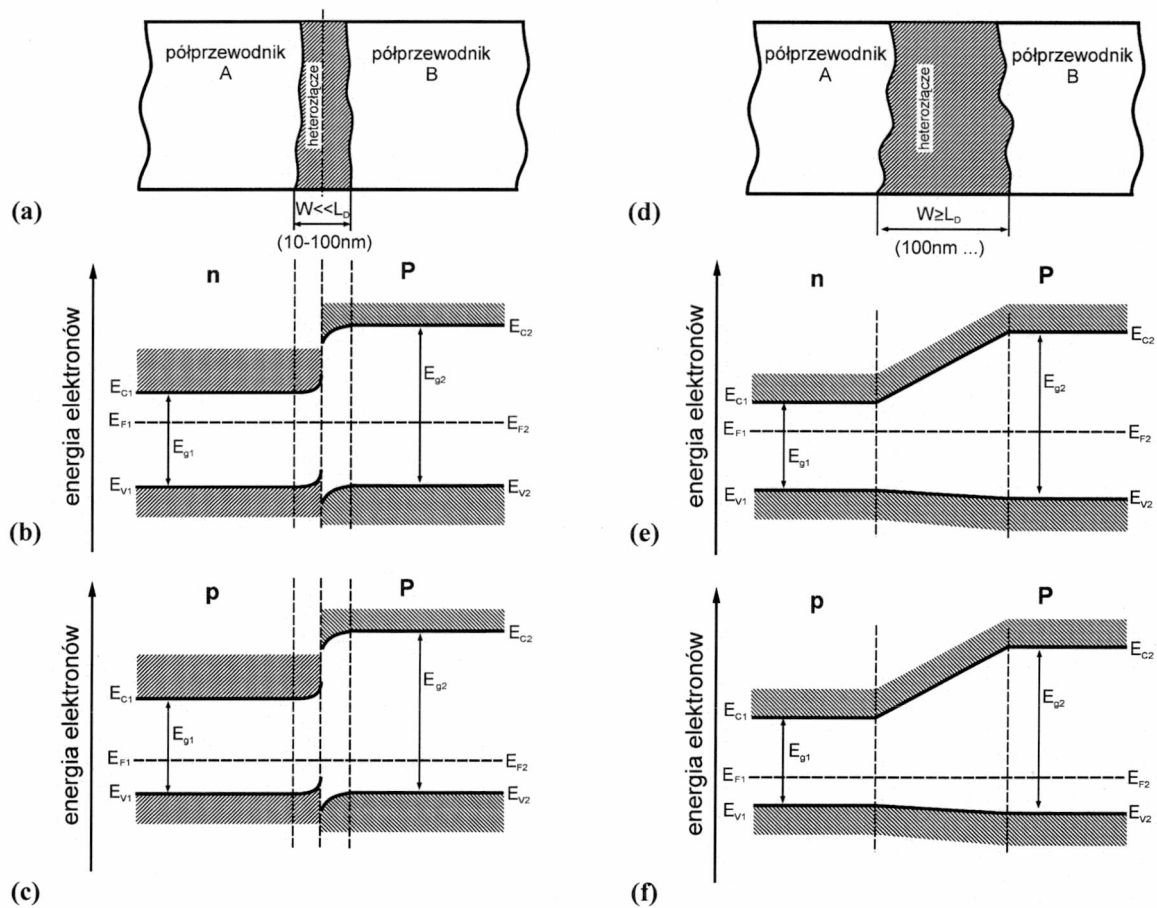
**Rys. 2.10. Schemat procesów fotowzbudzenia w heterozłączu izotypowym idealnym: 1 – fotemisja elektronu z pasma przewodnictwa, 2 – fotoemisja elektronu z pasma walencyjnego, 3 – generacja par elektron-dziura w półprzewodniku szerokopasmowym [60]**

Konsekwencją tego, że absorpcja zachodzi w półprzewodnikach o różnych przerwach energetycznych jest występowanie przynajmniej dwu maksimów w prądowej charakterystyce spektralnej, odpowiadających przejściom z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa w obu materiałach. Ma to szczególne znaczenie dla praktycznego wykorzystania np. w zjawisku okna szerokopasmowego. [56, 57, 58] Jeżeli heterozłącze oświetlone jest światłem o energii mniejszej od szerokości przerwy wzbronionej materiału szerokopasmowego to w materiale tym nie zajdzie absorpcja międzypasmowa. Dzięki temu możliwe jest zlokalizowanie obszaru generacji nośników prądu z dala od powierzchni (gdzie występuje szkodliwa z punktu widzenia pracy detektora rekombinacja powierzchniowa). Innym popularnym zastosowaniem heterozłącza jest filtracja światła – w takim wypadku jeden z materiałów tworzących heterozłącze działa jako warstwa filtrująca światło o długości równej lub krótszej od szerokości przerwy wzbronionej [59].

## 2.4. Heterozłącza półprzewodnikowe

### 2.4.1. Rodzaje heterozłączy półprzewodnikowych

Heterozłącze półprzewodnikowe to granica rozdziału pomiędzy dwoma różnymi materiałami półprzewodnikowymi, tworzącymi wspólną strukturę monokrystaliczną [60]. W heterozłączy zmieniają się takie właściwości jak szerokość przerwy wzbronionej, struktura pasm energetycznych a także masy efektywne i ruchliwość nośników ładunku. W zależności od szerokości granicy rozdziału między materiałami (szerokości heterozłącza) wyróżnić można heterozłącza skokowe i liniowe. Za kryterium podziału przyjmuje się średnią drogę dyfuzji  $L_D$  nośników swobodnych w materiałach tworzących heterozłącze. Jeżeli szerokość heterozłącza jest mniejsza od drogi dyfuzji ( $L_D \ll 100\text{nm}$ ) to heterozłącze jest skokowe (rysunek 2.11a-c), natomiast jeśli granica rozdziału jest większa od drogi dyfuzji ( $L_D \geq 100\text{nm}$ ) to heterozłącze jest liniowe (rysunek 2.11d-f).

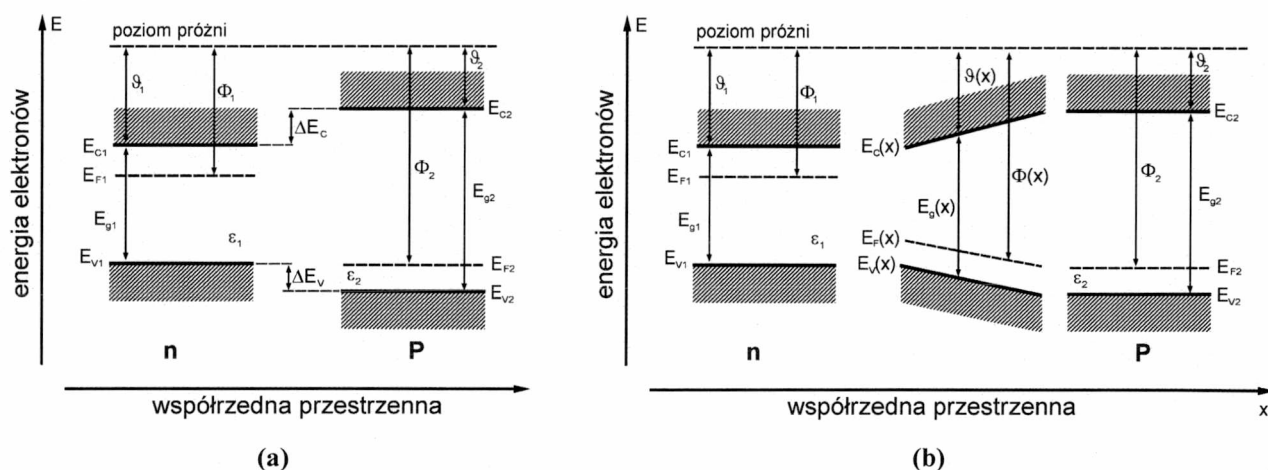


Rys. 2.11. Schemat heterozłącza skokowego (a): profil pasm energetycznych heterozłącza anizotypowego n-P (b) i izotypowego p-P (c). Schemat heterozłącza liniowego (d): profil pasm energetycznych heterozłącza anizotypowego n-P (e) i izotypowego p-P (f) [60]

Innym kryterium klasyfikacji heterozłączy jest typ przewodnictwa półprzewodników występujących po obu stronach heterozłącza. Jeżeli po obu stronach heterozłącza występuje ten sam typ przewodnictwa, to heterozłącze jest izotypowe (rys. 2.11c,f), natomiast jeśli typy przewodnictwa są różne to heterozłącze jest anizotypowe (rys. 2.11b,e).

#### 2.4.2. Profil pasm energetycznych heterozłączy półprzewodnikowych

Rozpatrując najprostszy model heterozłącza – tzw. model Andersona [13, 14] okazuje się, że profil pasm energetycznych w heterozłączu zależy od czterech parametrów materiałowych charakteryzujących półprzewodnik: powinowactwa elektronowego  $\mathcal{G}$ , szerokości przerwy energetycznej  $E_g$ , pracy wyjścia  $\Phi$  oraz jego przenikalności dielektrycznej  $\varepsilon$ . W przypadku idealnego heterozłącza skokowego, w którym występuje ściśle zdefiniowana metalurgiczna granica rozdziału (o grubości pojedynczych monowarstw kryształu) dwóch materiałów półprzewodnikowych, trzy z tych wielkości ( $\mathcal{G}$ ,  $E_g$ ,  $\varepsilon$ ) można uważać za niezależne od koncentracji i rodzaju domieszek ponieważ są ściśle związane z rodzajem materiału (rys. 2.12a). Jedynie praca wyjścia (energia pomiędzy poziomem Fermiego a poziomem próżni) jest uzależniona od poziomu domieszkowania przez zależność energii Fermiego. Natomiast w przypadku heterozłączy liniowych, w których skład chemiczny jest funkcją współrzędnej przestrzennej, również szerokość przerwy energetycznej, powinowactwa elektronowego i przenikalności dielektrycznej są funkcją zmiennej przestrzennej (rys. 2.12b). Dlatego teoretyczne wyznaczanie profilu pasm heterozłączy skokowych jest trudne a w przypadku heterozłączy liniowych nawet bardzo trudne i wymaga stosowania metod upraszczających [61, 62, 63] bądź zastosowania modelowania numerycznego.



Rys. 2.12. Krawędzie pasm energetycznych nie stykających się ze sobą półprzewodników typu n i typu P(a), półprzewodników typu n i typu P oraz warstwy przejściowej której parametry materiałowe  $\mathcal{G}$ ,  $E_g$ ,  $\Phi$  oraz  $\varepsilon$  zależą od współrzędnej przestrzennej  $x$  (b) [60]

Przyjmując za poziom odniesienia poziom próżni, nieciągłość pasma przewodnictwa w heterozłączu  $\Delta E_C$  jest różnicą powinowactwa elektronowego półprzewodników tworzących heterozłącze:

$$\Delta E_C = \mathcal{G}_1 - \mathcal{G}_2. \quad (2.23)$$

Natomiast nieciągłość pasma walencyjnego dla oznaczeń z rysunku 2.12 opisana jest wzorem:

$$\Delta E_V = E_{g_2} - E_{g_1} - \Delta E_C. \quad (2.24)$$

#### 2.4.3. Profil pasm energetycznych skokowego heterozłącza anizotropowego

Po zetknięciu dwu półprzewodników (rys. 2.12a), warunek równowagi termodynamicznej wymaga by energie Fermiego znalazły się na tym samym poziomie. Efektem tego jest powstanie nieciągłości pasm przewodnictwa i walencyjnego na granicy rozdziału półprzewodników i przemieszczenie się elektronów z półprzewodnika typu n do półprzewodnika typu P oraz dziur z półprzewodnika typu P do półprzewodnika typu n. Wynikiem przemieszczeń ładunków jest wyrównanie się poziomów Fermiego oraz utworzenie się elektrostatycznej warstwy dipolowej w otoczeniu metalurgicznej granicy rozdziału heterozłącza. Obecność zjonizowanych centrów powoduje zagięcie pasm, w strukturze energetycznej, w górę - w warstwie typu n oraz w dół w warstwie typu P. Zjonizowane akceptory po stronie półprzewodnika typu n i donory po stronie półprzewodnika typu P stanowią źródło wewnętrznego pola elektrostatycznego opisanego napięciem dyfuzyjnym. Obecność tego pola powoduje unoszenie ładunków w kierunku przeciwnym do kierunku dyfuzji – tzw. prąd unoszenia.

Dziurowy prąd dyfuzyjny  $i_{pD}$  i prąd unoszenia  $i_{pu}$  oraz elektronowy prąd dyfuzyjny  $i_{nD}$  i prąd unoszenia  $i_{nu}$  opisują wzory (2.25) i (2.26):

$$i_{pD} = -eAD_p \frac{dP(x)}{dx}, \quad i_{pu} = e\mu_p AP(x)E_{wx}^*, \quad (2.25)$$

$$i_{nD} = eAD_n \frac{dn(x)}{dx}, \quad i_{nu} = e\mu_n An(x)E_{wx}^*, \quad (2.26)$$

gdzie:  $A$  oznacza pole powierzchni rozdzielającej półprzewodniki a  $E_{wx}^*$  jest wektorem natężenia pola elektrostatycznego. W stanie równowagi termodynamicznej całkowity prąd płynący przez heterozłącze jest równy zero:

$$i_{nD} + i_{nu} = 0, \quad i_{pD} + i_{pu} = 0, \quad (2.27)$$

dlatego natężenie pola elektrostatycznego w heterozłączu opisać można równaniem:

$$E_{wx}^* = \frac{D_p}{\mu_p P(x)} \left( \frac{dP(x)}{dx} \right) = - \frac{D_n}{\mu_n n(x)} \left( \frac{dn(x)}{dx} \right). \quad (2.28)$$

Ponieważ:

$$\frac{D_p}{\mu_p} = \frac{D_n}{\mu_n} = \frac{kT}{e}, \quad (2.29)$$

$$n = N_{Ce} e^{\left(\frac{E_F - E_C}{kT}\right)}, \quad (2.30)$$

$$p = N_{Ve} e^{\left(\frac{E_V - E_F}{kT}\right)}, \quad (2.31)$$

gdzie:  $N_{Ce}$  i  $N_{Ve}$  są odpowiednio efektywnymi gęstościami stanów w paśmie przewodnictwa i walencyjnym. Podstawiając (2.29) i (2.30) lub (2.31) do (2.28) i wykonując różniczkowanie przy założeniu stałości poziomu Fermiego w stanie równowagi termodynamicznej otrzymuje się:

$$E_{wx}^* = \frac{1}{e} \left( \frac{dE_C}{dx} \right), \quad (2.32)$$

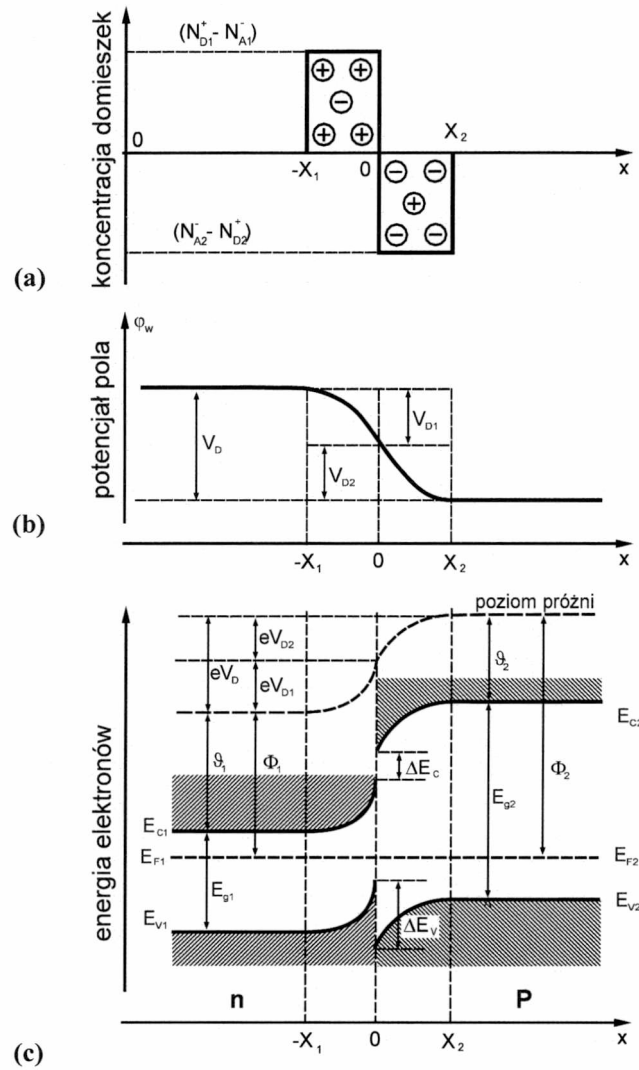
wyrażenie to przekształcić można do postaci:

$$dE_C = -ed\phi_w, \quad (2.33)$$

gdzie  $\phi_w$  oznacza potencjał pola elektrycznego.

Ze wzorów (2.32) i (2.33) wynika, że krawędź pasma przewodnictwa zmienia się w obecności pola elektrostatycznego a zagięcie pasma zachodzi zawsze w stronę przeciwną do zagięcia krzywej ilustrującej zmiany potencjału pola. Po zetknięciu półprzewodników z rysunku 2.12a, w wyniku przepływu nośników prądu powstaje warstwa zaporowa zjonizowanych donorów i akceptorów (rys. 2.13a). Rozkład potencjału pola wywołanego przepływem nośników prądu w heterozłączu ilustruje rysunek 2.13b a profil pasm energetycznych przedstawiony został na rysunku 2.13c.





Rys. 2.13. Heterozłącze skokowe n-P, rozkład zjonizowanych domieszek w warstwie zaporowej (a), potencjał wewnętrznego pola elektrostatycznego (b), profil pasm energetycznych (c) [60]

Potencjał dyfuzyjny  $V_D$  powstały w wyniku istnienia ładunku związanego w warstwie heterozłącza opisuje wzór:

$$V_D = V_{D1} + V_{D2} = \frac{e}{2\epsilon_1} (N_{D1}^+ - N_{A1}^-) X_1^2 + \frac{e}{2\epsilon_2} (N_{A2}^- - N_{D2}^+) X_2^2, \quad (2.34)$$

ponieważ:

$$\phi_{w2} = \frac{e}{2\epsilon_2} (N_{A2}^- - N_{D2}^+) (X_2 - x)^2 \text{ dla } 0 < x \leq X_2, \quad (2.35a)$$

$$\phi_{w2} = V_{D2} = \frac{e}{2\epsilon_2} (N_{A2}^- - N_{D2}^+) X_2^2 \text{ dla } x > X_2, \quad (2.35b)$$

oraz:

$$\varphi_{w1} = V_D - \frac{e}{2\varepsilon_2} (N_{D1}^+ - N_{A1}^-) (X_1 - x)^2 \text{ dla } -X_1 \leq x < 0, \quad (2.36a)$$

$$\varphi_{w1} = V_D - \frac{e}{2\varepsilon_2} (N_{D1}^+ - N_{A1}^-) X_1^2 \text{ dla } -X_1 > x, \quad (2.36b)$$

gdzie:  $\varphi_{w1}$  i  $\varphi_{w2}$  oznaczają potencjał pola elektrycznego odpowiednio po stronie typu n i typu P heterozłącza, natomiast  $N_{D1}^+$  i  $N_{D2}^+$  koncentrację zjonizowanych donorów a  $N_{A1}^-$  i  $N_{D2}^-$  koncentrację zjonizowanych akceptorów po obu stronach heterozłącza.

Znając rozkład potencjału w złączu można wyznaczyć położenie krawędzi pasma przewodnictwa i pasma walencyjnego przyjmując za poziom odniesienia np. dno pasma przewodnictwa w materiale typu P:

$$E_{C2}(x) = 0 \text{ dla } x > X_2, \quad (2.37a)$$

$$E_{C2}(0) = -eV_{D2}, \quad (2.37b)$$

$$E_{C1}(0) = E_{C2}(0) - \Delta E_C, \quad (2.38a)$$

$$E_{C1}(x) = E_{C1}(0) - eV_{D1} \text{ dla } x \leq X_1, \quad (2.38b)$$

całkowite obniżenie krawędzi pasma przewodnictwa opisane jest zależnością:

$$E_{C2} - E_{C1} = \Delta E_C + eV_D. \quad (2.39)$$

Natomiast całkowite obniżenie pasma walencyjnego opisuje wzór:

$$E_{V2} - E_{V1} = eV_D - \Delta E_V. \quad (2.40)$$

Oznacza to, że profil pasm energetycznych heterozłącza można wyznaczyć znając następujące parametry materiałowe poszczególnych półprzewodników tworzących heterostrukturę:

- powinowactwo elektronowe  $\mathcal{G}_1$  i  $\mathcal{G}_2$ ,
- współczynniki przenikalności dielektrycznej  $\varepsilon_1$  i  $\varepsilon_2$ ,
- szerokość przerwy energetycznej  $E_{g1}$  i  $E_{g2}$ ,
- koncentracja domieszek zjonizowanych  $N_{D1}^+$ ,  $N_{D2}^+$ ,  $N_{A1}^-$  i  $N_{A2}^-$ .

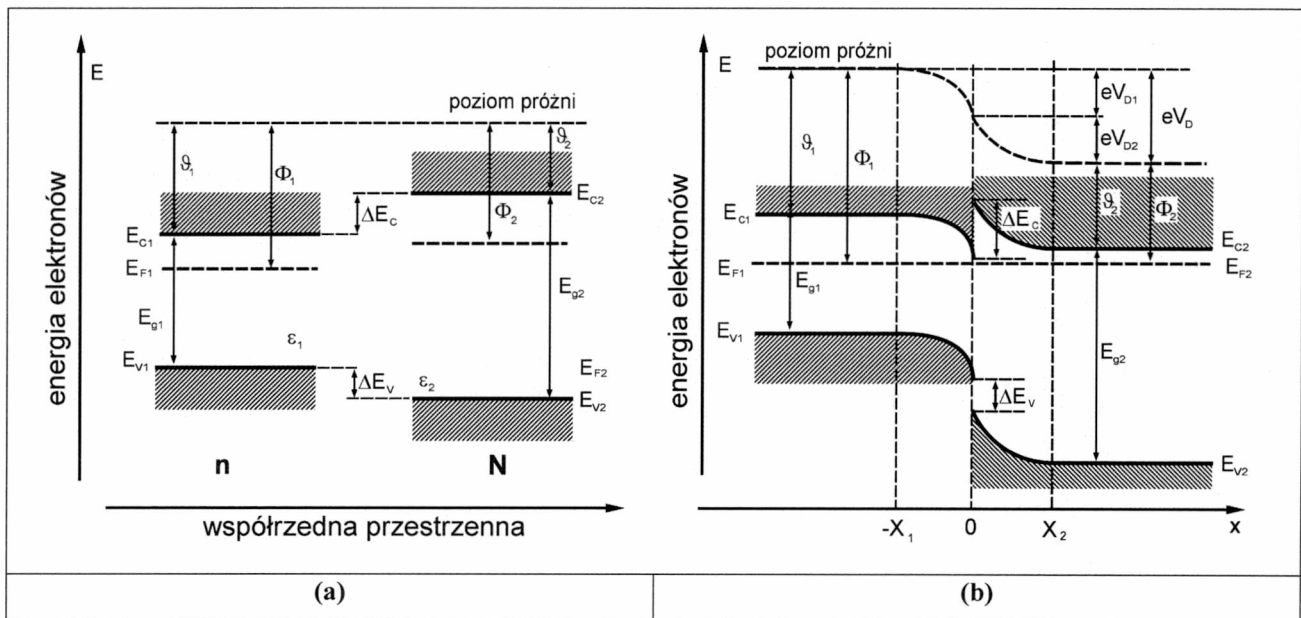
Podobne rozważania można przeprowadzić dla skokowego heterozłącza p-N.

#### 2.4.4. Profil pasm energetycznych skokowego heterozłącza izotypowego

W przeciwieństwie do heterozłącza anizotypowych, w złączach izotypowych warstwa zubożona w ładunki większościowe powstaje tylko po jednej stronie granicy rozdziału półprzewodników. Po drugiej stronie powstaje warstwa wzbogacona w ładunki większościowe.

Dyfuzja nośników w złączu izotypowym zależy od wartości pracy wyjścia  $\Phi$  z obu półprzewodników. Elektrony o większej energii (w materiale o mniejszej pracy wyjścia) przepływają do obszaru gdzie mają mniejszą energię (w materiale o większej pracy wyjścia). Zatem po stronie materiału o mniejszej pracy wyjścia tworzy się warstwa nieruchomego ładunku przestrzennego zjonizowanych donorów, natomiast po stronie przeciwnej powstaje warstwa o zwiększonej ilości elektronów swobodnych. Dlatego w skokowym heterozłączu izotypowym napięcie dyfuzyjne zależy od różnicy prac wyjścia obu półprzewodników tworzących to heterozłącze. W przypadku heterozłącza n-N (rys. 2.14):

$$V_D = \frac{\phi_1 - \phi_2}{e} = \frac{E_{F2} - E_{F1}}{e} = \frac{\Delta E_C + (E_{C1} - E_{F1}) - (E_{C2} - E_{F2})}{e}. \quad (2.41)$$



Rys. 2.14. Krawędzie pasm energetycznych nie stykających się ze sobą półprzewodników typu n i typu N (a) oraz utworzonego heterozłącza (b) [60]

Podobne rozważania można przeprowadzić dla skokowego heterozłącza p-P.

Przedstawiony powyżej model heterozłącza (wg. Andersona) nie uwzględnia występowania stanów energetycznych na granicy rozdziału półprzewodników wynikających z niedopasowania sieci krystalicznych półprzewodników, niejednorodności granicy rozdziału czy nieintencjonalnych domieszek technologicznych wbudowujących się w strukturę materiału. Występowanie dodatkowych stanów energetycznych (nieruchomego ładunku przestrzennego) powoduje dodatkowe zagięcie pasm energetycznych w heterozłączu oraz powoduje wzrost rekombinacji nośników nadmiarowych poprzez te stany pośrednie. Szczegółowe rozważania nad wpływem stanów powierzchniowych na właściwości heterozłącza znaleźć można w [54].

## 2.5. Struktury półprzewodnikowe z gradientem składu

W prezentowanej pracy przez materiał gradientowy (w szczególności półprzewodnikowy materiał gradientowy) rozumie się pewną objętość materiału którego skład jest różny w zależności od współrzędnych przestrzennych. Zmianę parametrów materiałowych opisuje funkcja materiałowa  $F_{mat}$ , która w ogólności jest funkcją trzech zmiennych przestrzennych  $x, y, z$  w kartezjańskim układzie odniesienia:

$$F_{mat} = f(x, y, z). \quad (2.42)$$

W zależności od tego ile stopni swobody ma funkcja materiałowa, można mówić o jedno-, dwu- lub trójwymiarowym materiale gradientowym:

$$\frac{dF_{mat}}{dx} \neq 0 \cap \frac{dF_{mat}}{dy} = 0 \cap \frac{dF_{mat}}{dz} = 0, \quad (2.43)$$

$$\frac{dF_{mat}}{dx} \neq 0 \cap \frac{dF_{mat}}{dy} \neq 0 \cap \frac{dF_{mat}}{dz} = 0, \quad (2.44)$$

$$\frac{dF_{mat}}{dx} \neq 0 \cap \frac{dF_{mat}}{dy} \neq 0 \cap \frac{dF_{mat}}{dz} \neq 0, \quad (2.45)$$

Jeżeli spełniony jest warunek (2.43), czyli skład materiału zmienia się wzdłuż jednego kierunku, to materiał gradientowy jest jednowymiarowy. Podobnie przy spełnieniu warunków (2.44) i (2.45) materiał gradientowy jest odpowiednio dwu i trójwymiarowy. Aby lepiej zrozumieć właściwości materiału gradientowego oraz zjawiska zachodzące w strukturach gradientowych, rozpatrzmy najprostszyp przypadk półprzewodnikowego materiału gradientowego jednowymiarowego- jakim jest heterozłącze liniowe.

Materiał gradientowy można rozpatrywać jako szczególny przypadek heterozłącza liniowego. Takie podejście jest uzasadnione przy założeniu, że funkcja materiałowa, opisana wyrażeniem (2.42), jest liniowa, jednakże może być również stosowane dla dowolnych ciągłych funkcji materiałowych.

Zmiana składu materiału wpływa na jego strukturę energetyczną, a zatem możliwa jest m.in.:

- zmiana położenia maksimum pasma walencyjnego i minimum pasma przewodnictwa
- zmiana szerokość przerwy wzbronionej,
- zmiana typu przejść absorpcyjnych (proste – skośne),
- zmiana średniego czasu życia nośników, średniej drogi dyfuzji nośników prądu,
- zmiana ruchliwości nośników prądu,
- powstanie wbudowanego pola elektrycznego związanego ze zmianą szerokości przerwy wzbronionej.

Jeżeli rozważymy oświetloną strukturę półprzewodnikową to w przypadku niestacjonarnym mamy do czynienia ze zjawiskami:

- odbicia (opisanego prawdopodobieństwem odbicia) fotonu od powierzchni struktury,
- absorpcji (opisanej szybkością generacji par elektron-dziura) fotonu na pewnej głębokości od powierzchni struktury,
- dyfuzją/unoszeniem wygenerowanych nośników (opisanych średnim czasem życia nośników),
- rekombinacji nośników (opisanej szybkością rekombinacji).

W przypadku stacjonarnym do opisu powyższych zjawisk używa się takich wielkości jak:

- współczynnik odbicia,
- współczynnik absorpcji,
- średnia droga dyfuzji.

Stosowanie warstw o ciągłej zmianie składu umożliwia modyfikowanie właściwości fizycznych struktur przyrządowych przez wpływanie na miejsce i zasięg występowania zjawisk fizycznych zachodzących w detektorze. Zastosowanie warstw i struktur z gradientem składu w fotodetektorach półprzewodnikowych stwarza szereg dodatkowych możliwości wytwarzania takich przyrządów jak detektory o czułości spektralnej zbliżonej do oka ludzkiego, fotodetektorów przestrzajalnych, analizatorów widma itp.

#### ***2.5.1. Modelowanie komputerowe półprzewodnikowych struktur $GaAs/Al_xGa_{1-x}As$ z obszarami o ciągłej zmianie składu***

Analityczny opis zjawisk elektrycznych i optycznych zachodzących w heterostrukturach półprzewodnikowych jest trudny. Stworzenie modelu matematycznego uwzględniającego zjawiska występujące w strukturach z obszarami o ciągłej zmianie składu jest problemem nietrywialnym i wymaga po pierwsze adekwatnego ich opisu matematycznego, po drugie dysponowania dokładnymi danymi materiałowymi służącymi jako dane wejściowe do modelu.

Modelowanie komputerowe struktur półprzewodnikowych jest problemem szeroko opisywanym w literaturze przedmiotu [64, 65, 66, 67].

Obecnie dostępnych jest wiele komercyjnych i badawczych narzędzi programistycznych pozwalających na symulacje przyrządów półprzewodnikowych o różnym stopniu zaawansowania. Programy te różnią się między sobą wieloma parametrami, takimi jak:

- dokładność modelu stosowanego do opisu zjawisk fizycznych zachodzących w strukturze (model dryftowo-dyfuzyjny, hydrodynamiczny),

- ilość uwzględnianych parametrów takich parametrów jak np. zmiana temperatury struktury, współczynnik jonizacji zderzeniowej itp.
- wielowymiarowość symulowanej struktury (analiza w jedno-, dwu- lub trójwymiarowa),
- użyta metoda dyskretyzacji danego zagadnienia,
- technika obliczeniowa wykorzystywana przy rozwiązywaniu równań matematycznych.

Wyniki symulacji komputerowych struktur półprzewodnikowych przedstawione w niniejszej pracy uzyskano z wykorzystaniem dwu symulatorów: SimWin oraz APSYS. Pierwszy program jest darmowym narzędziem badawczym natomiast drugi jest rozbudowanym produktem komercyjnym firmy Crosslight. Wybór tych narzędzi był podyktowany po pierwsze doświadczeniem autora pracy w ich stosowaniu, po drugie zadowalającą dokładnością modeli matematycznych wykorzystywanych w obu programach, potwierdzoną dotychczasową praktyką, po trzecie, w przypadku produktów komercyjnych – niezwykle kosztownych, ich dostępnością. Symulacje prowadzone były przede wszystkim przy użyciu programu APSYS, ze względu na zastosowany w nim bardziej złożony model matematyczny zjawisk fizycznych. Wyniki uzyskane za pomocą SimWin miały charakter informacyjny.

Program APSYS pozwala na dwu- i trójwymiarową symulację przyrządów półprzewodnikowych. Możliwe jest modelowanie takich przyrządów jak tranzystory bipolarne, tranzystory typu MESFET, MOSFET, HBT, fotodetektory, diody fotoluminescencyjne (LED) i struktury ze studniami kwantowymi. Program umożliwia przeprowadzanie analizy czasowej oraz stało- i zmiennoprądowej zadanych struktur i wyznaczyć na ich podstawie m.in.:

- charakterystyk prądowo-napięciowych,
- modeli pasmowych struktur,
- modeli przejść podpasmowych w studniach kwantowych,
- dwu- i trójwymiarowych rozkładów potencjału, prądu, koncentracji nośników i obsadzenia stanów pułpkowych,
- spektrum emisji spontanicznej, itp.

Obliczenia wykonywane są w oparciu o równanie Poisson'a (2.46), równania gęstości oraz ciągłości prądu (2.47) i (2.48) stanowiące model dryftowo-dyfuzyjny. Równania te, jeśli zachodzi potrzeba, uzupełniane są o równania opisujące zależność energii (temperatury) nośników od wielkości pola elektrycznego wywodzące się wprost z modelu hydrodynamicznego:

$$\nabla^2 V = -\frac{q}{\varepsilon} (p - n + N_D^+ - N_A^- + N_T^+ - N_T^-) \quad (2.46)$$

gdzie:  $V$  jest potencjałem,  $p$ ,  $n$  - koncentracje dziur i elektronów, a  $N_D$ ,  $N_A$ ,  $N_T^-$ ,  $N_T^+$  są odpowiednio koncentracjami zjonizowanych donorów, akceptorów i centrów pułapkowych, a  $\varepsilon$  - przenikalność dielektryczna. Gęstość prądu elektronowego  $J_n$  i dziurowego  $J_p$ :

$$\begin{aligned} J_n &= q\mu_n nE + qD_n \nabla n, \\ J_p &= q\mu_p pE - qD_p \nabla p, \end{aligned} \quad (2.47)$$

wynika ze zmiany warunków równowagowych w półprzewodniku (zmiany koncentracji elektronów i dziur), które są wynikiem zachodzenia procesów generacyjno-rekombinacyjnych:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t} &= \frac{1}{q} \nabla J_n + G_n - R_n, \\ \frac{\partial p}{\partial t} &= \frac{1}{q} \nabla J_p + G_p - R_p, \end{aligned} \quad (2.48)$$

gdzie:  $G_n$  i  $G_p$  są szybkością generacji elektronów i dziur a  $R_n$  i  $R_p$  szybkością rekombinacji elektronów i dziur.

Wykorzystywane są ponadto następujące równania pozwalające na uwzględnienie dodatkowych zjawisk takich jak:

- równania rozptyłu ciepła pozwalające na analizę temperaturową,
- równania opisujące efekt jonizacji zderzeniowej,
- modele głębokich stanów pułapkowych,
- model opisujący transport nośników przez heterozłącza lub studnie kwantowe,
- równania opisujące rozchodzenie się modów (promieni) świetlnych w strukturach prowadzących światło.

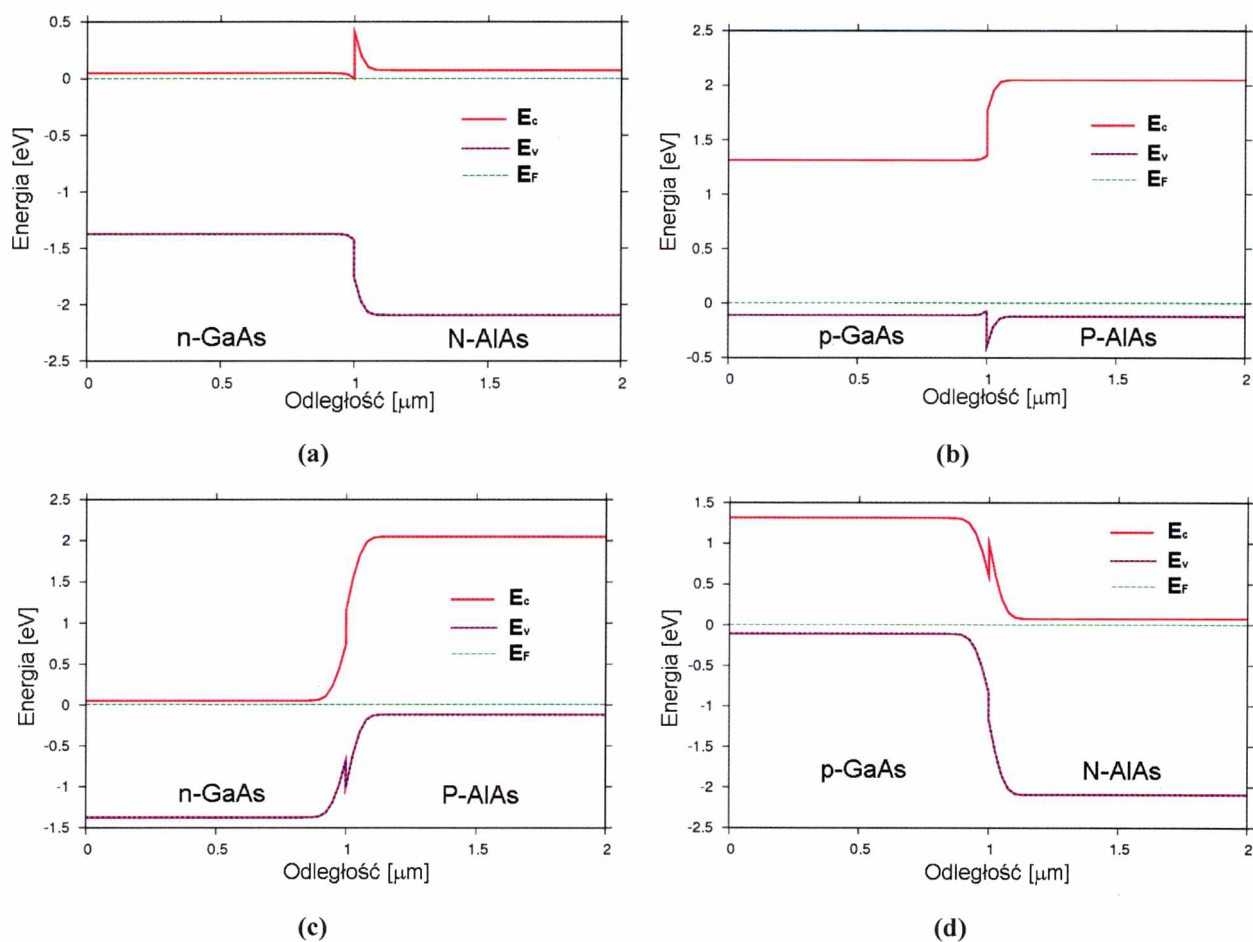
Ponadto program posiada zaimplementowaną bazę materiałową dla wielu stosowanych w technologii półprzewodnikowej materiałów z możliwością rozwijania jej o własne dane materiałowe.

W programie do dyskretyzacji stosowana jest metoda elementów skończonych, natomiast równania różniczkowe rozwiązywane są metodą iteracyjną Newtona-Richardson'a ze względu na jej niewrażliwość na zakres stosowanych napięć i pól elektrycznych przy zachowaniu dużej szybkości i dokładności obliczeń. Warunki brzegowe dla krawędzi struktury nie będącej kontaktem opisane są granicą Neumann'a a na krawędzi będącej kontaktem omowym granicą Dirichlet'a. Dokładny opis modeli matematycznych zaimplementowanych w oprogramowaniu znaleźć można w jego dokumentacji technicznej [68].



### 2.5.2. Model pasmowy heterozłącza i warstwy gradientowej

Analityczne wyznaczenie profilu pasm energetycznych heterozłączy izotypowego i anizotypowego omówiono w rozdziale 2.4. Poniżej przedstawiono wyniki modelowania heterozłączy GaAs/AlAs jako przykład heterozłącza wykonanego z materiału AIIIBV. Na rysunku 2.15 przedstawiony jest schemat symulowanych skokowych heterostruktur półprzewodnikowych oraz otrzymane profile pasm energetycznych. Przyjęto jednorodne domieszkowanie warstw na typ p i n na poziomie  $1e17 \text{ 1/cm}^3$ .

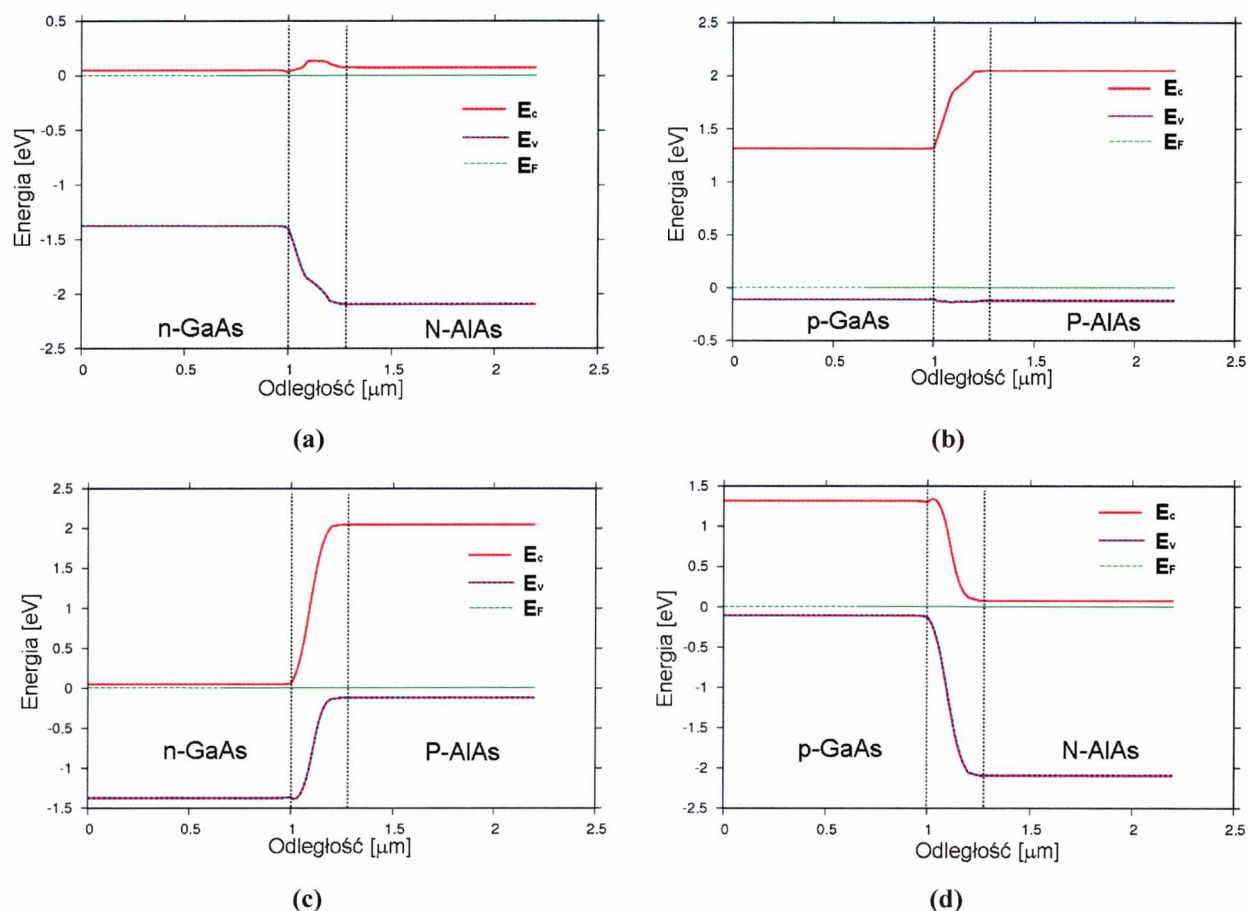


**Rys. 2.15. Profil pasm energetycznych heterozłącza GaAs/AlAs izotypowego n-N (a), p-P(b) oraz anizotypowego n-P (c) i p-N (d) [symulacje komputerowe]**

Ze względu na zmienność parametrów materiałowych (praca wyjścia, przenikalność dielektryczna i in.) w obszarze heterozłącza liniowego, bardzo trudne jest analityczne wyznaczenie profilu pasm energetycznych w takich strukturach. Konieczne jest stosowanie metod numerycznych. Na rysunku 2.16 przedstawiono profil pasm energetycznych izotypowych i anizotypowych liniowych heterozłączy GaAs/AlAs z 200 nm warstwą przejściową o liniowej



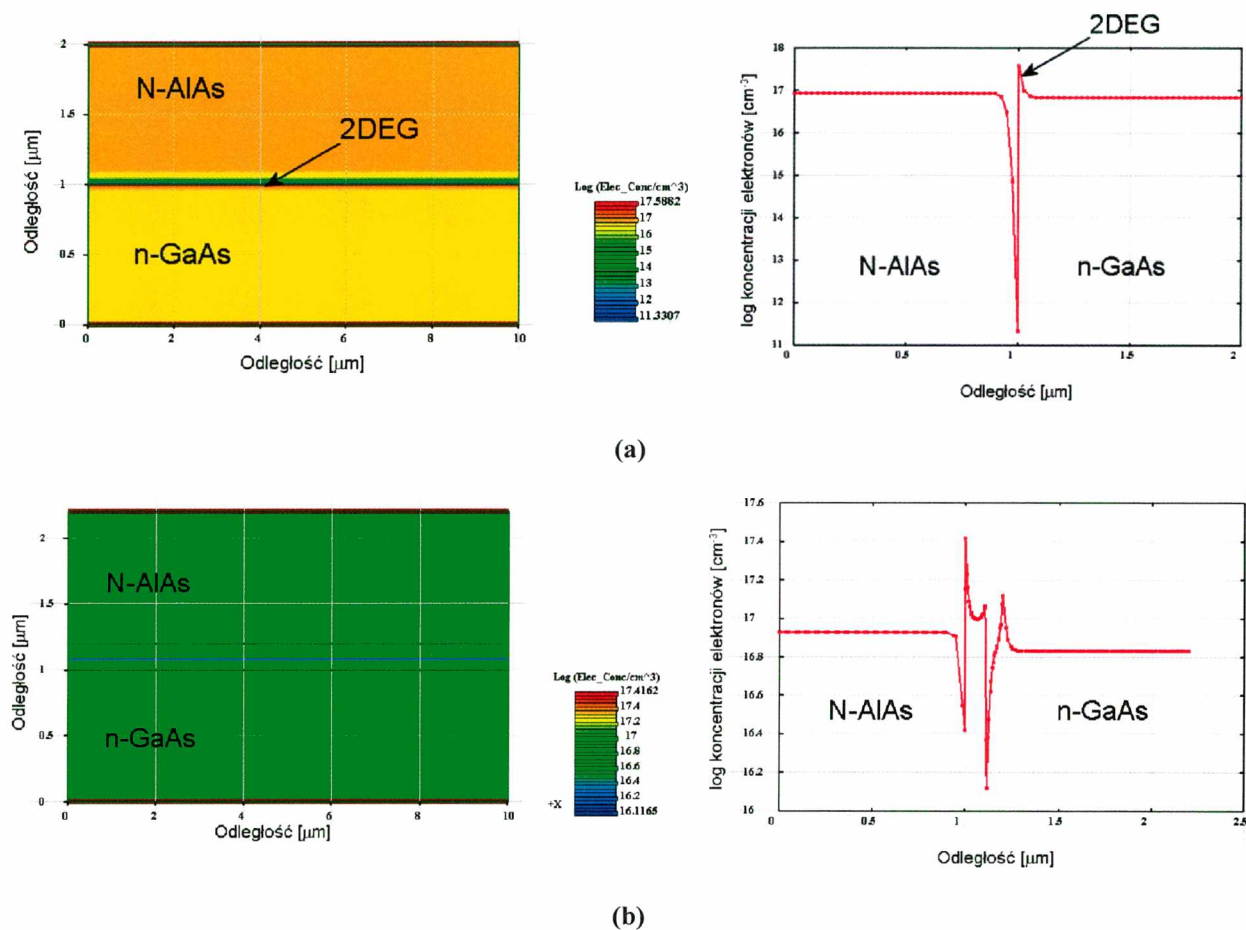
zmianie zawartości glinu. Założono, że w przypadku złączy anizotypowych zmiana typu domieszkowania zachodzi w środku warstwy przejściowej.



**Rys. 2.16. Profil pasm energetycznych heterozłącza liniowego GaAs/AlAs izotypowego n-N (a), p-P(b) oraz anizotypowego n-P (c) i p-N (d) [symulacje komputerowe]**

Jedną z wielu zalet stosowania heterostruktur półprzewodnikowych jest występowanie w heterozłączy obszaru wzbogaconego w nośniki – elektrony lub dziury. Interesujące są heterozłącza n-i oraz p-i w których powstający w obszarze złącza dwuwymiarowy gaz elektronowy lub dziurowy ma wysoką ruchliwość. Nadmiarowe nośniki prądu po stronie półprzewodnika niedomieszkowanego nie oddziałują ze zjonizowanymi centrami donorowymi lub akceptorowymi uzyskując dużą ruchliwość. Zjawisko to wykorzystywane jest np. w tranzystorach HFET [69, 70], HEMT [71, 72, 73] i HBT [74, 75]. Główne zalety tego typu konstrukcji tranzystorów to duża transkonduktancja i duża prędkość nasycenia prądu drenu oraz mały współczynnik szumów i niewielki stopień rozpraszania mocy w układach logicznych. Ponadto, w zastosowaniach wysokoczęstotliwościowych obserwowane są wyższe częstotliwości graniczne w porównaniu do konstrukcji tranzystorów, w których nie występuje heterozłącze.

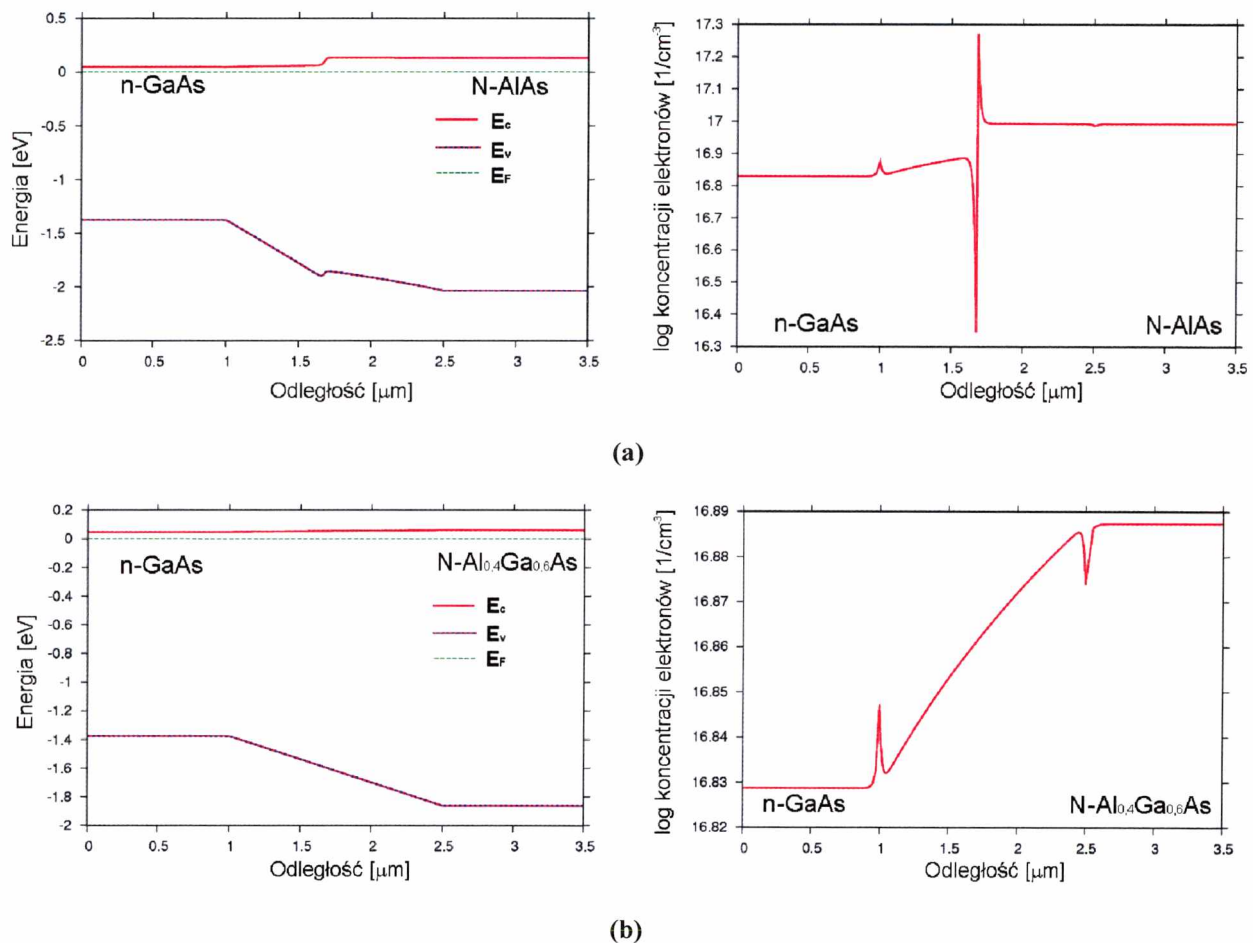
Na rysunku 2.17 przedstawiono rozkład nośników w skokowym i liniowym heterozłączu izotypowym n-N. Na skutek różnicy prac wyjścia z AlAs i GaAs powstaje warstwa dipolowa ładunku przestrzennego. Na międzypowierzchni formuje się warstwa dwuwymiarowego gazu elektronowego (2DEG). W przypadku heterozłącza liniowego o szerokości 200 nm, rozkład przestrzenny ładunku jest rezultatem rozkładu powinowactwa elektronowego  $\mathcal{G}$ , szerokości przerwy energetycznej  $E_g$ , pracy wyjścia  $\Phi$  oraz przenikalności dielektrycznej  $\varepsilon$ . W rezultacie w obszarze złącza tworzą się obszary wzbogacone i zubożone w nośniki większościowe.



Rys. 2.17. Rozkład nośników większościowych w hetelostrukturze GaAs/AlAs skokowej (a) i liniowej (b) [symulacje komputerowe]

Jednoznaczna definicja warstwy gradientowej jest skomplikowana. Często przyjmuje się, że zjawiskiem świadczącym o występowaniu heterozłącza jest nieciągłość pasm w strukturze energetycznej oraz formowanie się dwuwymiarowego gazu elektronowego. Natomiast w materiale gradientowym traktowanym jako heterozłącze liniowe zjawiska te nie występują lub nie mają istotnego wpływu na działanie przyrządów wytworzonych na bazie takich struktur. Modelowanie numeryczne może wprowadzać pewne błędy interpretacyjne. Jeżeli rozpatrzymy dwa przypadki liniowego heterozłącza n-GaAs/N-AlAs oraz n-GaAs/N-Al<sub>0,4</sub>Ga<sub>0,6</sub>As o szerokości warstwy

przejściowej 1500 nm i założymy liniową zmianę zawartości glinu w warstwie przejściowej to model pasmowy oraz rozkład koncentracji elektronów w takich strukturach będzie miał postać jak na rysunku 2.18. W przypadku heterostruktury n-GaAs/N-Al<sub>0,4</sub>Ga<sub>0,6</sub>As widoczne jest zwiększenie lub zmniejszenie koncentracji elektronów w obszarze na granicy warstwy z gradientem składu, natomiast w heterostrukturze GaAs/N-AlAs dodatkowe zaburzenie rozkładu nośników większościowych występuje w warstwie o granicznej zawartości glinu odpowiadającej przejściom prostym i skośnym w Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As. Obserwowane zjawiska spowodowane są obliczeniami numerycznymi i wynikają z niedokładności aproksymacji danych materiałowych zależnościami matematycznymi. Należy o nich pamiętać przy interpretacji wyników symulacji.

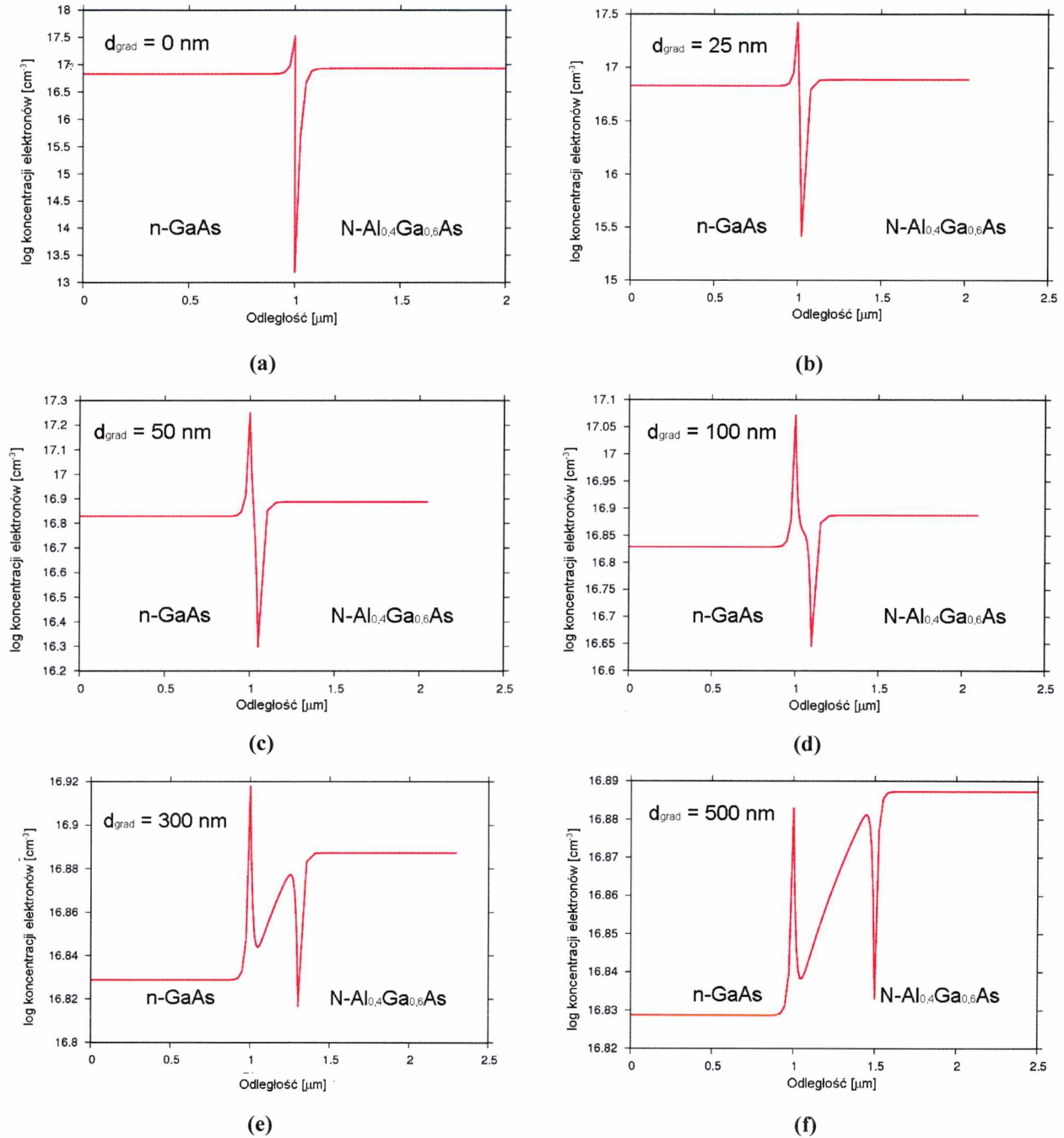


**Rys. 2.18. Profil pasm energetycznych oraz rozkład koncentracji nośników w izotypowej heterostrukturze n-GaAs/N-AlAs (a) oraz n-GaAs/N-Al<sub>0,4</sub>Ga<sub>0,6</sub>As (b) [symulacje komputerowe]**

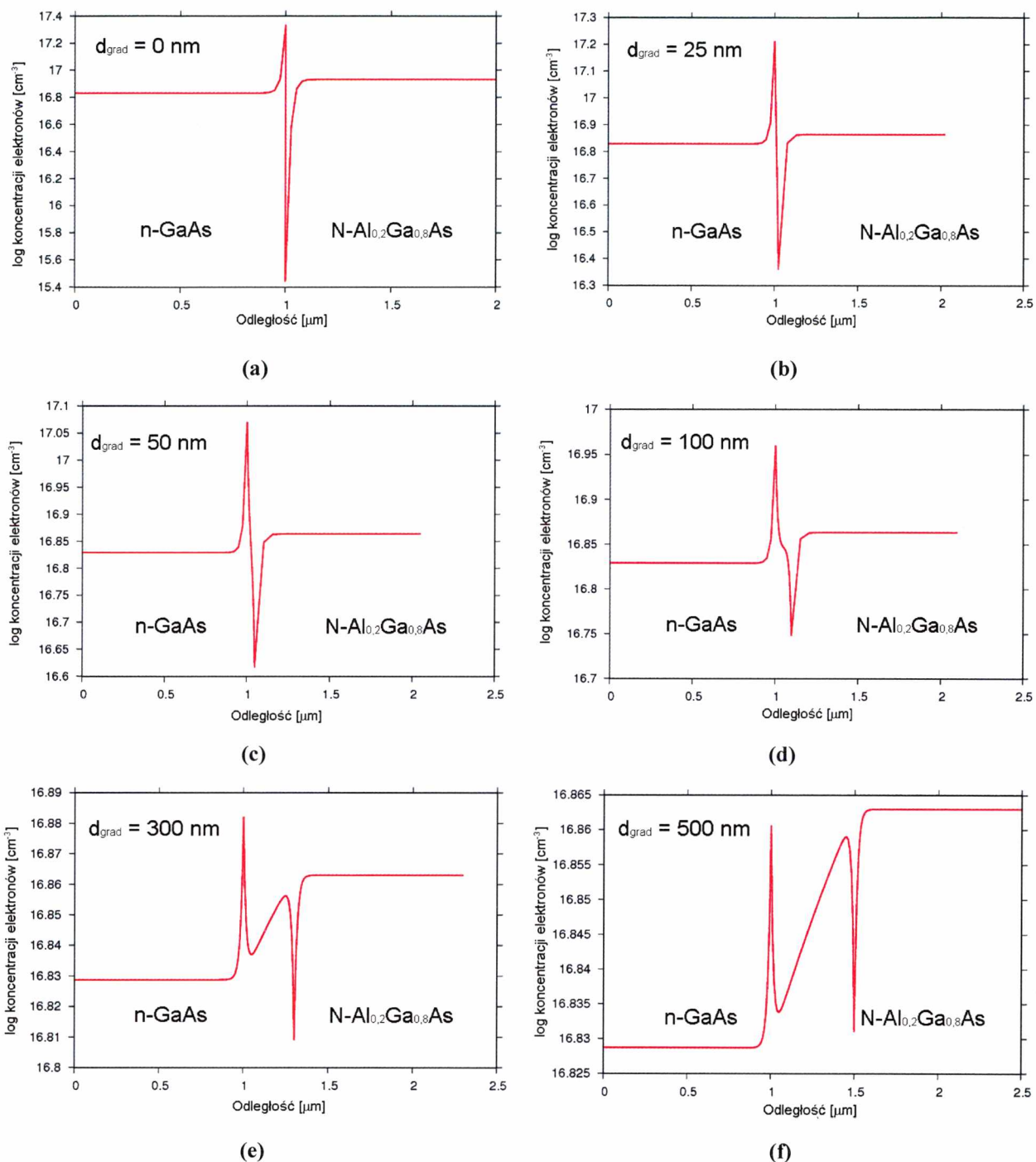
Rozpatrzmy dwa przypadki heterozłączy izotypowych n-GaAs/N-Al<sub>0,4</sub>Ga<sub>0,6</sub>As oraz n-GaAs/N-Al<sub>0,2</sub>Ga<sub>0,8</sub>As. Przyjęto różne grubości warstwy przejściowej o liniowej gradacji zawartości glinu. Wyniki symulacji przedstawiono na rysunku 2.19 i 2.20. Grubość warstwy przejściowej, przy której formuje się gaz elektronowy, zależna jest od rodzaju materiału po obu



stronach złącza (różne parametry materiałowe), stopnia domieszkowania materiału oraz profilu zmiany składu warstwy przejściowej. Można przyjąć, że w heterozłączu n-GaAs/N-Al<sub>0,4</sub>Ga<sub>0,6</sub>As występuje dwuwymiarowy gaz elektronowy przy grubości warstwy przejściowej nie większej niż 100 nm, natomiast w heterozłączu n-GaAs/N-Al<sub>0,2</sub>Ga<sub>0,8</sub>As przy grubości nie przekraczającej 50 nm.



**Rys. 2.19. Rozkład koncentracji nośników w izotypowej heterostrukturze n-GaAs/N-Al<sub>0,4</sub>Ga<sub>0,6</sub>As z warstwą przejściową o grubości 0 nm(a), 25 nm (b), 50 nm (c), 100 nm (d), 300 nm (e), 500 nm (f) [symulacje komputerowe]**



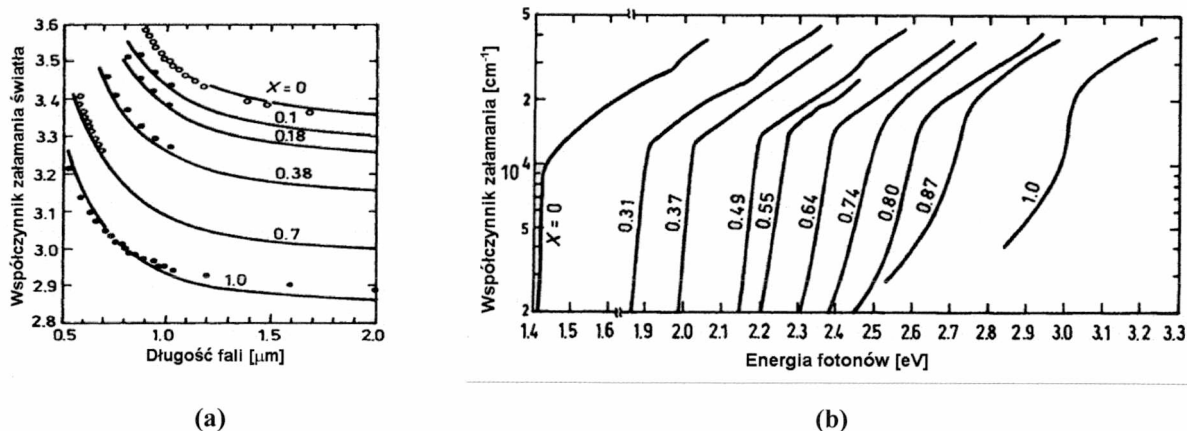
**Rys. 2.20. Rozkład koncentracji nośników w izotypowej heterostrukturze n-GaAs/N-Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>As z warstwą przejściową o grubości 0 nm(a), 25 nm (b), 50 nm (c), 100 nm (d), 300 nm (e), 500 nm (f) [symulacje komputerowe]**

Do zastosowań przyrządowych w pracy przyjęto nazywać materiałem gradientowym, warstwami gradientowymi albo warstwami o ciągłej zmianie składu warstwy półprzewodnikowe, w których skład materiału zmienia się w sposób ciągły i nie występują zjawiska formowania się obszarów o podwyższonej lub obniżonej koncentracji nośników, charakterystyczne

dla skokowych heterozłączy półprzewodnikowych. Przez zmianę składu materiału gradientowego uzyskuje się ciągłą zmianę parametrów materiałowych, elektrycznych i optycznych warstwy. Z tego powodu pojęcie materiału gradientowego lub warstwy gradientowej może być wieloznaczne i konieczne jest każdorazowe uściślanie w jakim kontekście mówi się o gradiencie składu.

### 2.5.3. Zjawiska optyczne w warstwach $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ z gradientem składu

O właściwościach refrakcyjno-absorpcyjnych materiału decyduje jego zespolony współczynnik załamania. Jego część rzeczywista związana jest z załamaniem oraz zmianą fazy fali świetlnej i nazywana jest współczynnikiem załamania światła, natomiast część urojona opisuje zmianę amplitudy fali świetlnej związaną z absorpcją w materiale i nazywany jest współczynnikiem ekstynkcji na podstawie którego można bezpośrednio wyznaczyć współczynnik absorpcji światła. Zarówno współczynnik załamania jak i współczynnik absorpcji światła silnie zależy od częstotliwości fali świetlnej. Więcej informacji o zjawiskach absorpcyjnych w półprzewodnikach zawiera dodatek B natomiast modelowanie matematyczne zjawisk refrakcyjnych w warstwach o ciągłej zmianie składu szczegółowo zostały opisane w rozdziale 4.3.2. Na rysunku 2.21 przedstawiono zależności współczynnika załamania i współczynnika absorpcji światła w warstwie  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . Różnica współczynnika załamania między GaAs i AlAs może sięgać nawet 20%, natomiast energii krawędzi absorpcji 100%. Ze względu na silną zależność współczynnika absorpcji (krawędzi absorpcji), od zawartości glinu w  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  oraz długości fali świetlnej, warstwy gradientowe wykonane w tym materiale posiadają specyficzne właściwości, które mogą być wykorzystane w fotodetektorach.

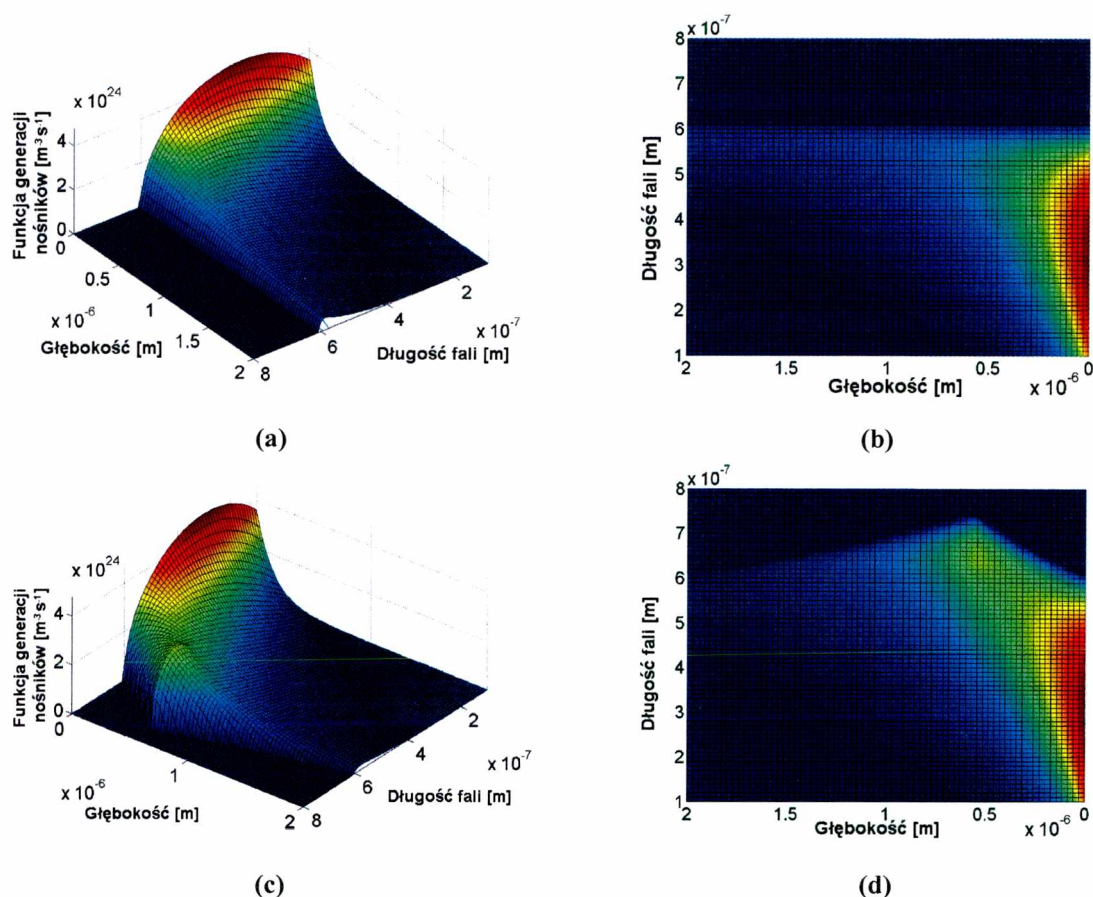


Rys. 2.21. Zależność współczynnika załamania światła (a) i współczynnika absorpcji światła (b) od długości fali/energii fotonów w  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  [76, 77]

Dobierając odpowiedni profil składu warstwy gradientowej można zmieniać miejsca generacji nośników pod wpływem oświetlenia falą o zadanej długości. Na rysunku 2.22 przedstawione



zostały wyniki symulacji funkcji generacji nośników w oświetlonej, światłem o mocy 1 W, bryle półprzewodnika o jednorodnym składzie oraz z w warstwie z obszarem o ciągłej zmianie składu. W przypadku materiału jednorodnego występuje maksimum funkcji generacji (absorpcji) tuż przy powierzchni i eksponentalny spadek włąb próbki. Wyraźnie zaznaczona jest krawędź absorpcji odpowiadająca przejściom międzypasmowym w  $\text{Al}_{0,4}\text{Ga}_{0,6}\text{As}$ . Nieco inna sytuacja obserwowana jest w strukturze, w której skład zmienia się od  $\text{Al}_{0,4}\text{Ga}_{0,6}\text{As}$  do  $\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{As}$ , na głębokość  $0,5\ \mu\text{m}$ , i od  $\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{As}$  do  $\text{Al}_{0,4}\text{Ga}_{0,6}\text{As}$ , na głębokość  $2\ \mu\text{m}$ . W zakresie długości fali od ok. 600 do 720 nm maksimum generacji nośników prądu zlokalizowane jest w pewnej odległości od powierzchni struktury. Należy zauważyć, że głębokość na której występuje obszar maksymalnej generacji zależy od długości fali. Otwiera to nowe możliwości w konstrukcji przyrządów optoelektronicznych. Przez zmniejszenie generacji w obszarze przypowierzchniowym obniża się wpływ rekombinacji powierzchniowej. Zwiększa to sprawność kwantową detektorów. Po drugie: możliwość dowolnej, w pewnym zakresie, manipulacji obszarem i wielkością generacji optycznej nośników pozwala na formowanie charakterystyki spektralnej fotodetektorów.

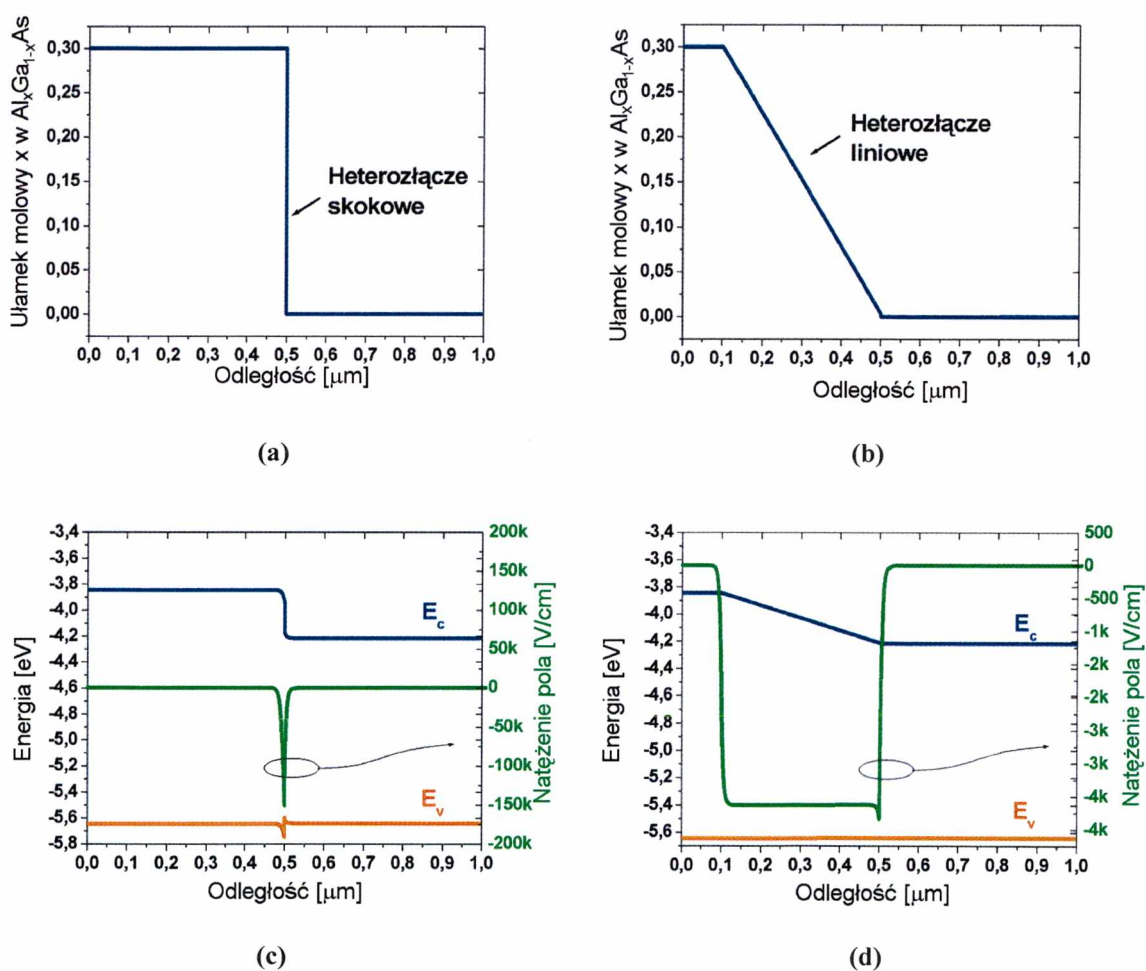


Rys. 2.22. Rozkład funkcji generacji nośników pod wpływem oświetlenia powierzchni półprzewodnika w funkcji odległości od powierzchni i długości fali dla warstwy jednorodnej  $\text{Al}_{0,4}\text{Ga}_{0,6}\text{As}$  (a, b) oraz struktury gradientowej o składzie zmieniającym się liniowo od  $\text{Al}_{0,4}\text{Ga}_{0,6}\text{As}$  do  $\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{As}$  na głębokość  $0,5\ \mu\text{m}$  i od  $\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{As}$  do  $\text{Al}_{0,4}\text{Ga}_{0,6}\text{As}$  na głębokość  $2\ \mu\text{m}$  (c, d) [symulacje komputerowe]

## 2.6. Fotodetektory $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ z obszarami aktywnymi o ciągłej zmianie składu

Ważnym faktem wynikającym ze stosowania warstw o ciągłej zmianie składu jest występowanie ugięcia pasm w strukturze energetycznej materiału (rys. 2.18b) spowodowane zmianą parametrów materiałowych (m.in. szerokości przerwy energetycznej). Konsekwencją ugięcia pasma przewodnictwa i/lub walencyjnego jest powstanie wbudowanego pola elektrycznego.

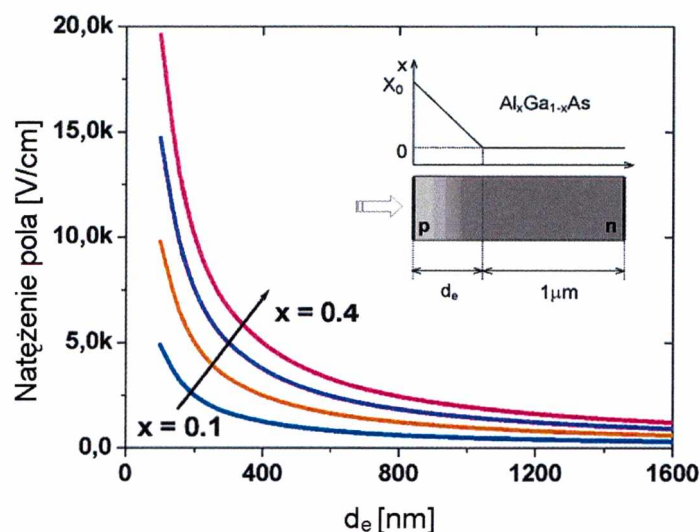
Rozpatrzmy dwa przypadki – heterozłącza skokowego oraz struktury z obszarem o ciągłej zmianie składu (heterozłącza liniowego)  $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . Rozkład natężenia pola elektrycznego wewnątrz obu struktur przedstawiono na rysunku 2.23. W porównaniu do heterozłącza skokowego w heterozłączu liniowym natężenie pola jest około 40 razy mniejsze, a jego wartość jest stała w małym obszarze przejściowym. Zjawisko to może zostać wykorzystane w fotodetektorach do separacji generowanych w wyniku oświetlenia nośników prądu.



Rys. 2.23. Profil pasm energetycznych oraz rozkład natężenia pola elektrycznego (c, d) w heterostrukturze skokowej (a) i liniowej (b) [symulacje komputerowe]



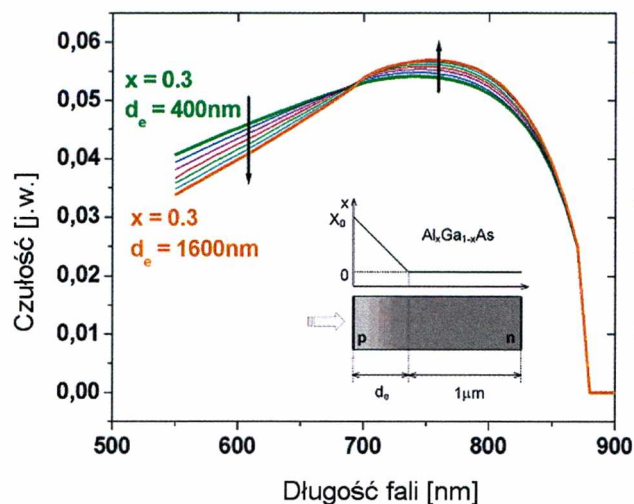
Z punktu widzenia konstrukcji fotodetektorów półprzewodnikowych występowanie pola elektrycznego w pobliżu obszaru generacji nośników, unoszącego nośniki nadmiarowe do obszaru o tym samym typie przewodnictwa, jest pożądane i niezbędne do ich działania. Na rysunku 2.24 przedstawiona została zależność wielkości natężenia pola elektrycznego od grubości oraz składu warstwy występująca w obszarze z gradientem składu. Zgodnie z przypuszczeniami natężenie pola jest większe w cienkich warstwach o dużym gradiencie składu.



**Rys. 2.24.** Wielkość natężenia pola elektrycznego występującego w warstwie gradientowej w funkcji grubości warstwy oraz składu [symulacje komputerowe]

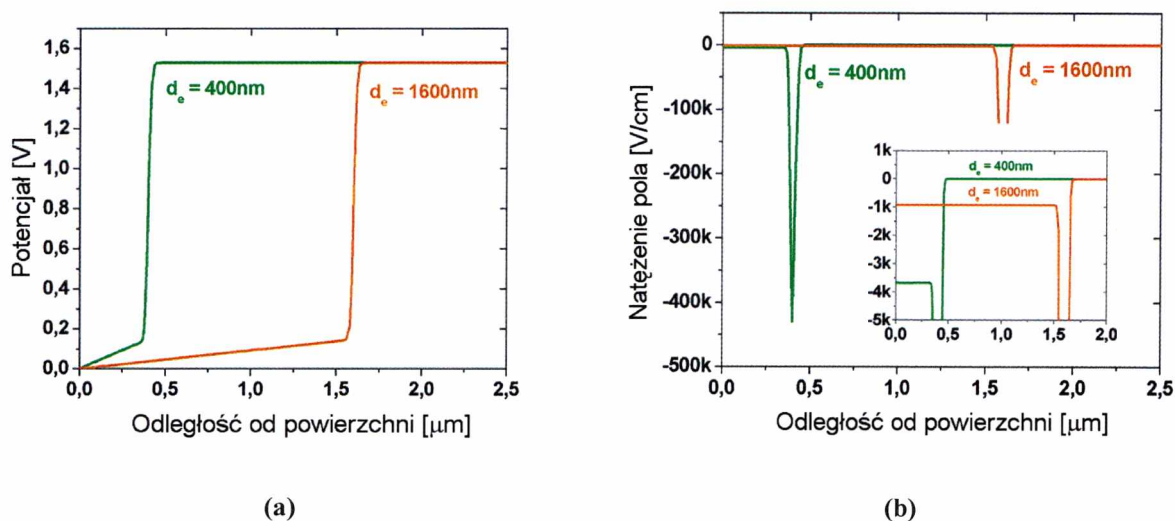
Manipulując składem oraz grubością warstw gradientowych oraz konfiguracją struktury fotodetektora można uzyskać przyrządy o wymaganych parametrach spektralnych. Stosowanie warstw i struktur o ciągłej zmianie składu pozwala np. ograniczyć obszary generacji nośników prądu oraz wprowadzić lokalne pola unoszące te nośniki.

Wykorzystanie warstw gradientowych w fotodetektorach półprzewodnikowych ukierunkowane może być np. na uzyskanie jak największej czułości bądź kształtu charakterystyki spektralnej. Na rysunku 2.25 przedstawiona została, wyznaczona na podstawie symulacji, charakterystyka spektralna czułości niespolaryzowanego fotodetektora p-n z emiterem wykonanym w warstwie gradientowej. Przyjęto jednorodne domieszkowanie na typ p i n na poziomie  $1e18 \text{ 1/cm}^3$  w całej strukturze. W zależności od zastosowanego profilu składu, w warstwie aktywnej fotodetektora, możliwe jest kształtowanie charakterystyki spektralnej, np. zwiększanie selektywności, lub uzyskiwanie stałej czułości w pewnym zakresie widma.



Rys. 2.25. Wpływ parametrów warstwy gradientowej fotodiody p-n na widmową charakterystykę czułości [symulacje komputerowe]

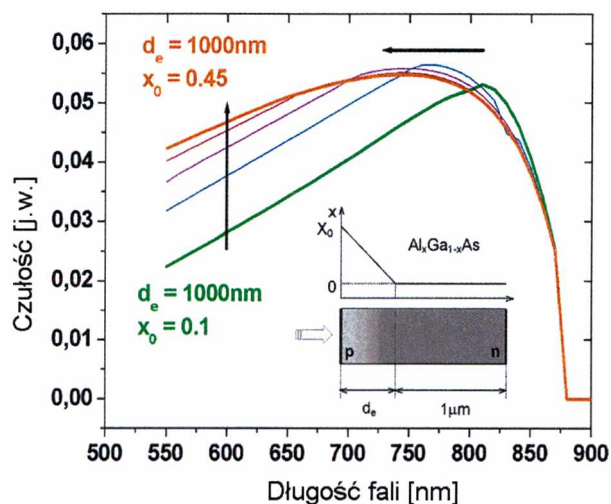
Wzrost czułości w zakresie krótkofalowym ( $<650\text{nm}$ ), dla krótkich emiterów, spowodowany jest silniejszym polem elektrycznym w warstwie gradientowej (rys 2.26) powodującym silniejsze unoszenie nośników prądu w kierunku złącza oraz obniżenie rekombinacji powierzchniowej.



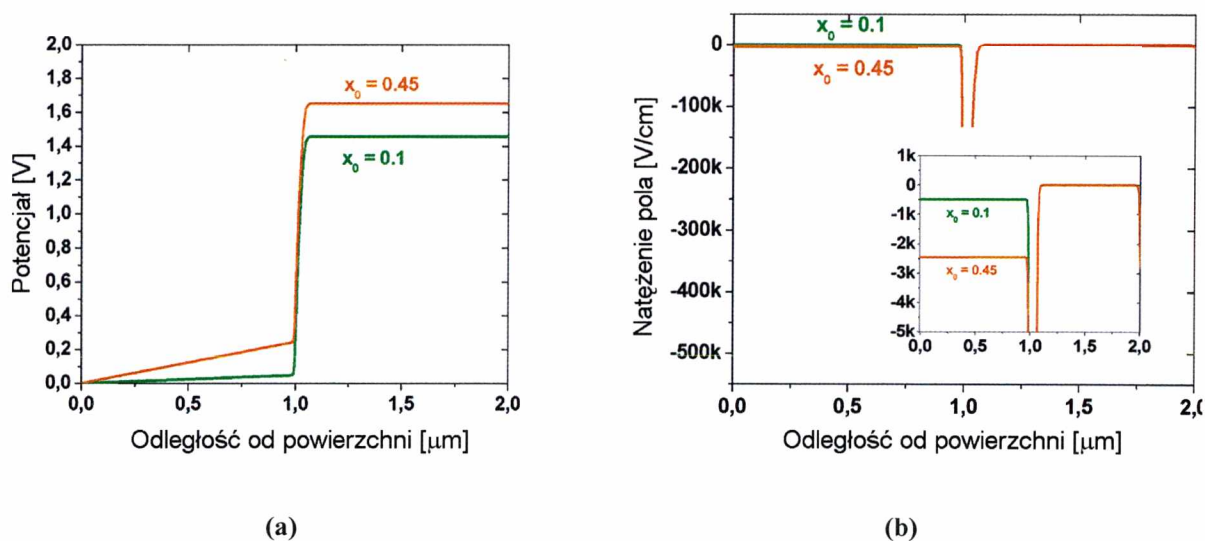
Rys. 2.26. Rozkład potencjału (a) oraz natężenia pola elektrycznego (b) w strukturze fotodetektora z emiterem wykonanym w warstwie gradientowej [symulacje komputerowe]

Podobnie, zwiększanie wartości gradientu składu poprzez zwiększenie zawartości glinu przy powierzchni struktury, pozwala na uzyskanie większego pola elektrycznego, które uczestniczy w separacji generowanych nośników prądu, szczególnie pod wpływem oświetlenia wysokoenergetycznego, które jest silnie absorbowane w warstwie przypowierzchniowej.

Wpływ składu emitera na czułość fotodetektora przedstawiona została na rysunku 2.27. Wraz ze wzrostem zawartości glinu przy powierzchni występuje przesunięcie maksimum czułości fotodetektorów, w kierunku fal krótszych, związane ze zmianą „średniej” wartości krawędzi absorpcji całej struktury. Obserwowany jest również wyraźny wzrost czułości w zakresie poniżej 700 nm, który można tłumaczyć wzrostem natężenia pola elektrycznego w warstwie przypowierzchniowej (rys. 2.28).

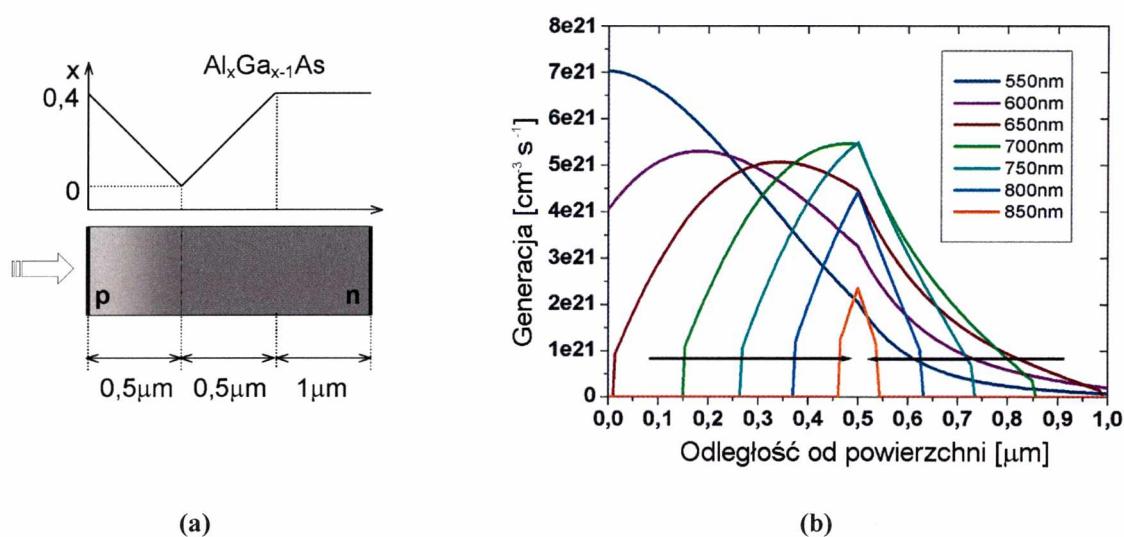


Rys. 2.27. Wpływ parametrów warstwy gradientowej fotodiody p-n na widmową charakterystykę czułości [symulacje komputerowe]



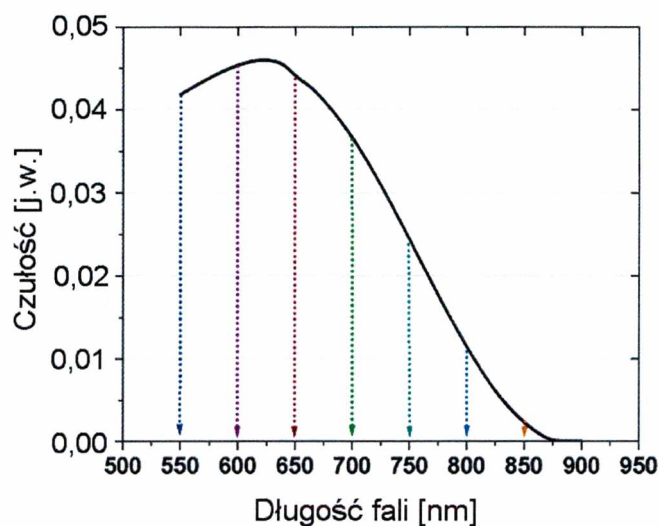
Rys. 2.28. Rozkład potencjału (a) oraz natężenia pola elektrycznego (b) w strukturze fotodetektora z emiterem wykonanym w warstwie gradientowej [symulacje komputerowe]

Lokalizacja obszarów, w których zachodzi generacja nośników prądu pod wpływem oświetlania fotonami o danej energii silnie wpływa na charakterystykę spektralną fotodetektorów. Na rysunku 2.29a przedstawiono schematycznie strukturę fotodetektora p-n z dwoma obszarami z gradientem składu. Zastosowanie takiego profilu składu umożliwia ograniczenie, w pewnym zakresie, obszaru generacji nośników pod wpływem oświetlenia światłem o konkretnej długości fali. Symulowany rozkład generacji nośników dla różnych długości fali (moc 1 W) przedstawiony został na rysunku 2.29b. Wielkość generacji silnie zależy od długości fali świetlnej, co przekłada się bezpośrednio na kształt charakterystyki spektralnej fotodetektora. W zakresie od 650 nm do 850 nm występuje prawie liniowa zależność czułości (fotoprądu) od długości światła. Ze względu na tę właściwość, tego typu konstrukcje detektorów mogą być wykorzystywane jako mierniki długości fali lub analizatory kolorów.



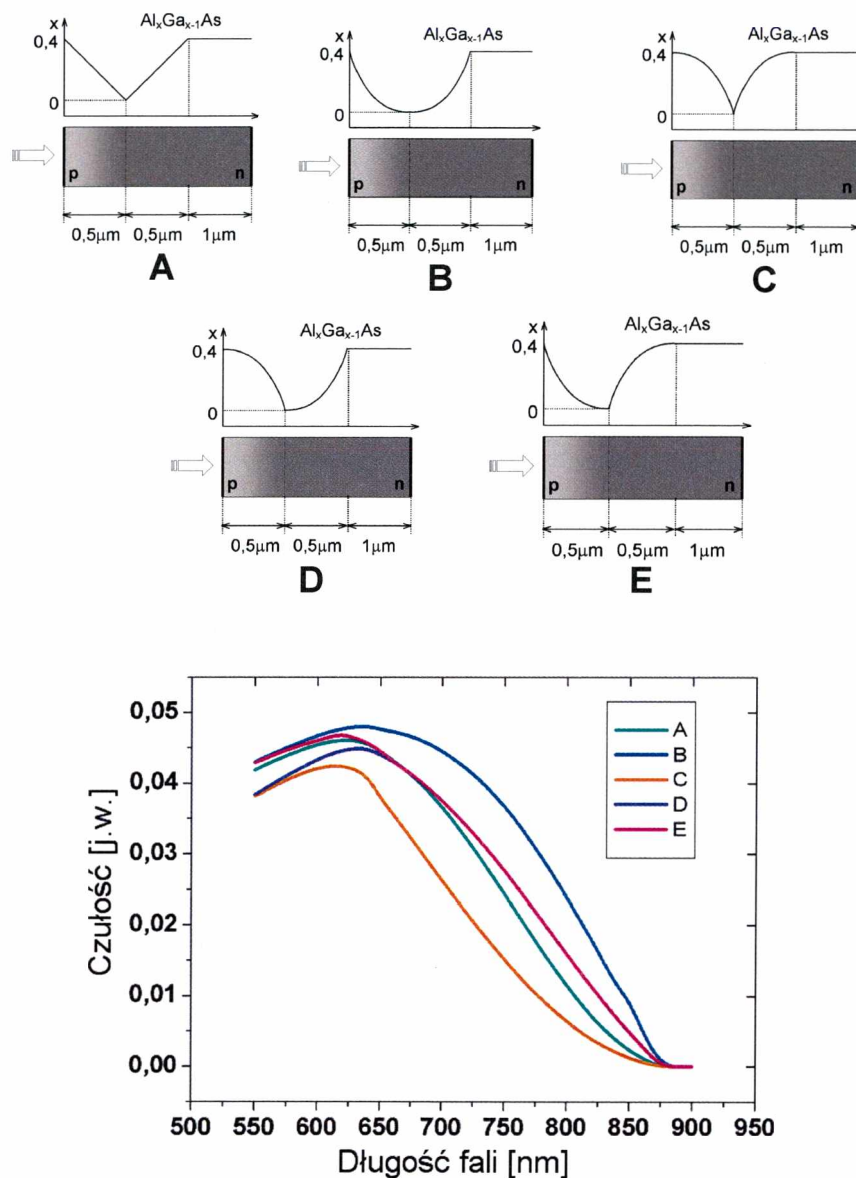
Rys. 2.29. Schemat struktury (a) oraz rozkład funkcji generacji nośników prądu (b) w strukturze fotodetektora z dwoma obszarami gradientowymi [symulacje komputerowe]





**Rys. 2.30.** Charakterystyka spektralna czułości fotodetektora przedstawionego na rysunku 2.29 [symulacje komputerowe]

Istnieje możliwość dalszego kształtowania charakterystyki spektralnej przez dobór profilu składu warstwy gradientowej. Analiza wpływu kształtu profilu składu została przedstawiona na rysunku 2.31. Modelowane były struktury z dwoma obszarami gradientowymi o liniowej oraz nieliniowej (wklęsłej i wypukłej) zmianie składu.



Rys. 2.31. Wpływ parametrów warstwy gradientowej fotodiody p-n na widmową charakterystykę czułości [symulacje komputerowe]

Modelowanie struktur fotoczułych wykonanych w warstwach o ciągłej zmianie składu wymaga stosowania metod numerycznych. Określenie właściwości tych struktur, a w szczególności ich charakterystyk spektralnych, bez wspomaganie komputerowego, jest niemożliwe z powodu złożoności zjawisk fizycznych występujących w gradientowych warstwach półprzewodnikowych. Symulacje komputerowe poprzedziły prace eksperymentalne których celem było zaprojektowanie epitaksjalnych struktur testowych oraz struktur przyrządowych fotodetektorów z obszarami



o ciągłej zmianie składu, opracowanie technologii wytwarzania tych struktur oraz adaptacja metod pomiarowych służących charakteryzacji optycznej i elektrycznej wytworzonych detektorów.

Autor pracy jest świadomy możliwości potencjalnego wykorzystania struktur z warstwami gradientowymi w przyrządach mikro- i optoelektronicznych np. w przyrządach wielozłączowych czy w wytwarzanych od szeregu lat laserach GRINSCH. Jednak, głównie, ze względu na ograniczony czas realizacji pracy doktorskiej skoncentrowano się na przyrządach jednozłączowych z jednym lub dwoma obszarami o ciągłej zmianie składu. Dalsze badania nad funkcjonalnymi materiałami gradientowymi, które będą prowadzone w Wydziałowym Zakładzie Mikroelektroniki i Nanotechnologii Politechniki Wrocławskiej pozwolą na pogłębienie tematyki oraz umożliwią powstanie nowych, bardziej złożonych przyrządów półprzewodnikowych.

Na podstawie przeglądu literaturowego i przeprowadzonych wstępnych badań za cel pracy przyjęto **opracowanie konstrukcji i technologii fotodetektorów GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As z obszarami czynnymi o ciągłej zmianie składu wytwarzanych techniką MOVPE.**

Sformułowano następujące zadania szczegółowe:

- określenie i zbadanie zjawisk fizycznych specyficznych dla struktur fotoczułych z obszarami o ciągłej zmianie składu,
- przeprowadzenie modelowania komputerowego półprzewodnikowych warstw i struktur GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As o ciągłej zmianie składu,
- zaprojektowanie konstrukcji fotodetektorów z gradientowymi obszarami aktywnymi na bazie układu materiałowego GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As,
- opracowanie procesu wzrostu warstw Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As o ciągłej zmianie składu metodą epitaksji ze związków metaloorganicznych,
- opracowanie procesów technologicznych wytwarzania fotodetektorów GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As,
- określenie metod charakteryzacji struktur testowych i przyrządowych fotodetektorów z warstwami gradientowymi,
- przeprowadzenie processingu struktur fotodetektorów oraz przeprowadzenie charakteryzacji optycznej i elektrycznej wytworzonych detektorów.

### **3. Technologia fotodetektorów na bazie półprzewodnikowych warstw i struktur gradientowych GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As**

Nowoczesne, zaawansowane przyrządy półprzewodnikowe do zastosowań w mikro- i optoelektronice takie jak: lasery i detektory z wnęką rezonansową (DBR-Distributed Bragg Reflector), modulatory optyczne, tranzystory HEMT i HBT mają coraz bardziej złożoną konstrukcję. Wytwarzane są one w wielowarstwowych strukturach epitaksjalnych, każda z warstw może mieć różny skład materiałowy oraz grubość. Skład warstw może zmieniać się w sposób skokowy lub ciągły. Parametry użytkowe przyrządów zależą od konfiguracji epitaksjalnej struktury przyrządowej. Specjalizowane oprogramowanie typowo stosowane do symulacji przyrządów umożliwia zaprojektowanie teoretycznej struktury przyrządowej oraz analizę wpływu rozrzutu parametrów poszczególnych warstw na wynikowe działanie elementu. Oprogramowanie to nie jest natomiast skorelowane z technologią wytwarzania struktur przyrządowych. W Wydziałowym Laboratorium Mikroelektroniki i Nanotechnologii Wydziału Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki Politechniki Wrocławskiej do wytwarzania takich struktur przyrządowych, na bazie materiałów AIIIBV-N, wykorzystuje się technikę MOVPE. Technika ta umożliwia precyzyjne sterowanie składem i grubością osadzanej warstwy (na poziomie pojedynczych nanometrów) oraz uzyskiwanie zadanych profili koncentracji intencjonalnych domieszek. W rezultacie w warunkach opanowanej zaawansowanej technologii, możliwe jest osadzanie przyrządowych wielowarstw epitaksjalnych o dobrze zdefiniowanych, skokowych przejściach (interfejsach) między poszczególnymi warstwami.

Heterostrukтуры półprzewodnikowe (studnie kwantowe, druty kwantowe, supersieci) znajdują szerokie zastosowanie we współczesnych przyrządach półprzewodnikowych. Projektowanie procesu epitaksjalnego tego typu struktur polega na dobraniu odpowiednich warunków wzrostu (temperatury podłoża, składu atmosfery w reaktorze) dla poszczególnych warstw. Kinetyka wzrostu warstwy epitaksjalnej, czyli zależność pomiędzy warunkami panującymi w reaktorze a szybkością wzrostu zależna jest od konfiguracji systemu epitaksjalnego. Powoduje to konieczność indywidualnego kalibrowania każdego stanowiska. Tradycyjna metoda kalibrowania polega na przeprowadzeniu serii eksperymentów mających na celu powiązanie warunków procesu ze składem i szybkością wzrostu warstw.

W procesie epitaksji MOVPE skład oraz szybkość wzrostu warstwy epitaksjalnej, krystalizującej na monokrystalicznym podłożu, zależy od szeregu czynników.

Do najważniejszych należą:

- warunki doprowadzenia reagentów nad podłoże umieszczone w reaktorze epitaksjalnym (sposób ich dozowania, masa i szybkość przepływu reagentów, stosunek molowy poszczególnych reagentów, sposób ich mieszania nad podłożem, ilość i rodzaj stosowanych domieszek, szybkość liniowa przepływu gazu nośnego),
- rozptyw reagentów w reaktorze (konfiguracja reaktora i sposób połączenia z systemem dozowania),
- warunki wbudowywania się reagentów w rosnącą warstwę (temperatura, skład fazy gazowej nad podłożem).

Mimo intensywnych prac badawczych procesy fizyczne i chemiczne, zachodzące podczas osadzania warstw półprzewodników AIIIBV-N techniką MOVPE, oraz zależności pomiędzy poszczególnymi parametrami procesu nie zostały dotychczas w pełni poznane i opisane [78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87]. Ponadto czynniki decydujące o kinetyce wzrostu warstwy półprzewodnikowej silnie zależą od aparatury, zastosowanych reagentów i metodyki realizacji procesu. Dość dobrze znane są ogólne zależności pomiędzy np. temperaturą a szybkością wzrostu warstw, natomiast doświadczenia praktyczne wskazują, że każde stanowisko epitaksjalne posiada unikalne właściwości. Powoduje to konieczność indywidualnego, doświadczonego, kalibrowania każdego systemu. Jednym z podstawowych problemów jest powtarzalność warunków procesu i parametrów osadzanej warstwy. Sprawa komplikuje się dodatkowo w przypadku osadzania warstw ze zmiennym składem, ponieważ przy projektowaniu procesu należy uwzględnić nie statyczne krzywe kalibracyjne, ale krzywe dynamiczne uwzględniające procesy zachodzące w reaktorze epitaksjalnym

Ostrość interfejsów między poszczególnymi warstwami zależy od szybkości zmian warunków panujących w obszarze osadzania, zależnych od zmiany temperatury, dynamiki dozowania reagentów, wymiany gazów w reaktorze i procesów wbudowywania się atomów w warstwę. W praktyce, ze względu na dużą bezwładność układu grzania podłoża, skład warstwy reguluje się zmieniając skład gazów reakcyjnych. Ponieważ każdy system dozowania gazów posiada pewną bezwładność, którą zwiększa objętość pasywna reaktora i ograniczona dynamika procesów zachodzących na powierzchni podłoża, niemożliwe jest uzyskanie idealnie rozdzielonych warstw w heterostrukturze. Na granicy dwu-warstw zawsze tworzy się warstwa przejściowa, której parametry nie mogą być intencjonalnie modyfikowane – zależą one ściśle od konfiguracji systemu epitaksjalnego i właściwości poszczególnych materiałów tworzących heterostrukturę.

Traktowanie wzrostu warstwy, z ciągłą zmianą składu, jako złożenie wielu etapów opisanego wcześniej procesu prowadzi do osadzenia warstwy, której parametry zależą z jednej strony od właściwości szeregu słabo zdefiniowanych warstw przejściowych, z drugiej od charakterystyki stanowiska epitaksjalnego decydującego o kinetyce wzrostu tych warstw. Z tego powodu kalibrowanie statyczne, przeprowadzone dla stałych parametrów procesu, jest niewystarczające, natomiast kalibracja dynamiczna, jest nieefektywna ze względu na konieczność przeprowadzenia bardzo dużej ilości eksperymentów dla różnych profili składu i rodzajów materiałów.

Specyfika wzrostu kolejnych monowarstw materiału z ciągłą zmianą składu uzależniona jest od:

- składu warstwy na którą nanoszona jest kolejna monowarstwa,
- składu atmosfery gazowej nad podłożem,
- składu kolejnej monowarstwy która będzie nanoszona.

Konieczność uwzględnienia warunków panujących przed i po osadzeniu analizowanej monowarstwy wynika z dynamiki zjawisk zachodzących na podłożu i w warstwie przypowierzchniowej, m.in.: dyfuzji reagentów, migracji reagentów po podłożu, częściowej dekompozycji dotychczas osadzonej warstwy. Konieczność uwzględnienia tak wielu czynników przy projektowaniu procesu osadzania wymaga zastosowania zaawansowanych technik modelowania reakcji fizycznych i chemicznych zachodzących w reaktorze a także skomplikowanych programów symulacyjnych.

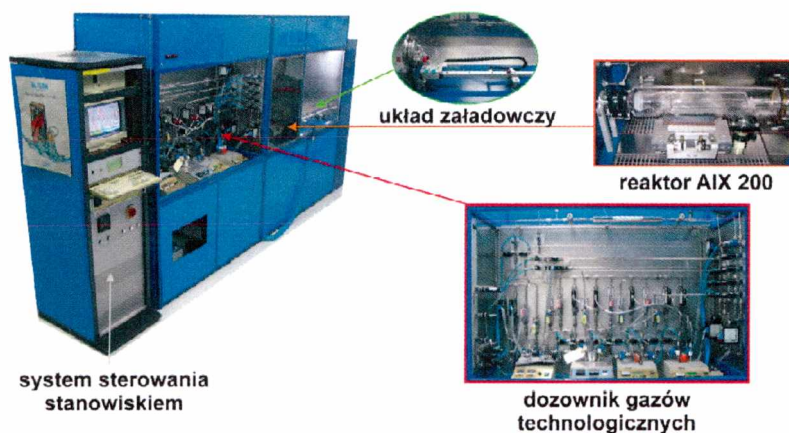
### **3.1. Wytwarzanie struktur półprzewodnikowych**

Epitaksja jest jednym z podstawowych procesów wytwarzania heterostruktur półprzewodnikowych. Krystalizacja monokryształu może następować w wyniku szeregu procesów chemicznych i/lub fizycznych. Z wielu metod wzrostu epitaksjalnego, w praktyce do wytwarzania struktur o obniżonej wymiarowości wykorzystuje się epitaksję z wiązek molekularnych oraz epitaksję ze związków metaloorganicznych. Obie metody zapewniają bardzo dobrą kontrolę szybkości wzrostu oraz składu warstw. Ponadto zapewniają stosunkowo dużą szybkość nanoszenia warstw epitaksjalnych.

Ze względu na wieloletnie doświadczenie zespołu badawczego Wydziałowego Zakładu Mikroelektroniki i Nanotechnologii Politechniki Wrocławskiej w epitaksji związków AIIIBV-N do badań nad detektorami z obszarem czynnym o ciągłej zmianie składu wybrano układ materiałowy GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As wytwarzany metodą MOVPE.

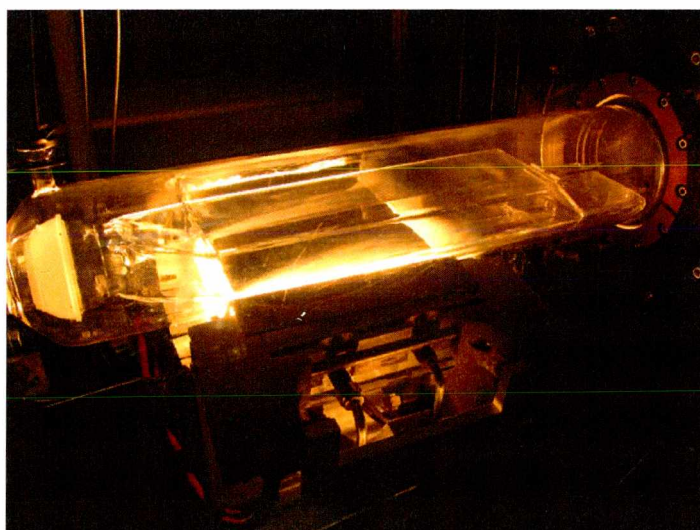
### 3.1.1. Stanowisko do epitaksji struktur techniką MOVPE

Badania na epitaksjalnym wzroście struktur  $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  prowadzone były na stanowisku MOVPE znajdującym się w Wydziałowym Zakładzie Mikroelektroniki i Nanotechnologii Politechniki Wrocławskiej (rys. 3.1). W skład stanowiska wchodzi poziomy reaktor epitaksjalny AIX200 R&D firmy AIXTRON pracujący przy ciśnieniu atmosferycznym. Opracowany w Zakładzie system dozowania gazów reakcyjnych w konfiguracji „VENT-RUN” umożliwia stosowanie pięciu źródeł metaloorganicznych oraz pięciu niezależnych źródeł gazowych.



Rys. 3.1. Stanowisko MOVPE – elementy składowe

Reaktor epitaksjalny wyposażony jest w grzany radiacyjnie stolik grafitowy z wbudowanym obrotowym dyskiem przystosowanym do pracy z podłożami o średnicy do dwóch cali. Zastosowane 5 lamp halogenowych o łącznej mocy 6 kW umożliwia regulację temperatury podłoża w zakresie  $30 \div 840^\circ\text{C}$  z dokładnością do  $\pm 0,2^\circ\text{C}$ . Zdjęcie reaktora przedstawiono na rysunku 3.2.

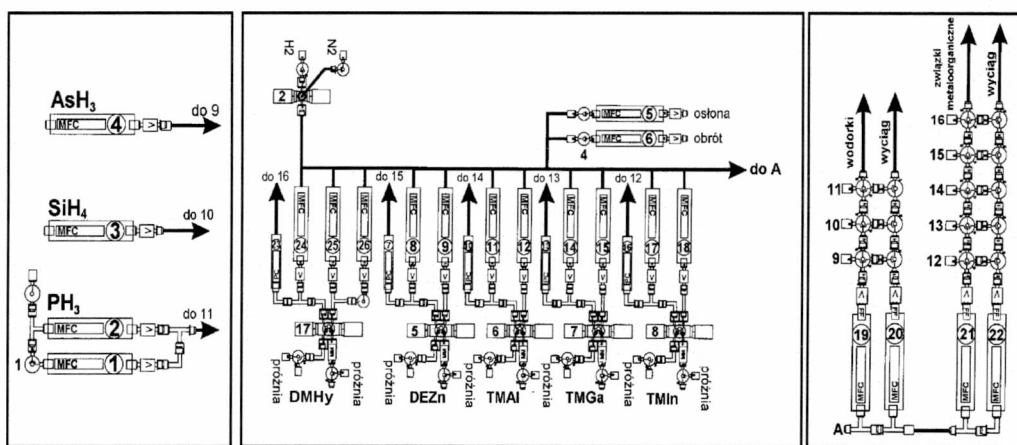


Rys. 3.2 Reaktor epitaksjalny AIX200 R&D firmy AIXTRON.



Dozownik gazów technologicznych (rys. 3.3) składa się z 4 związków metaloorganicznych. Przy epiaksji AlGaAs wykorzystywane są: trimetylogal (TMGa) i trimetyloglin (TMAI) - jako źródła pierwiastków grupy III układu okresowego, arsenowodór (10% mieszanina  $\text{AsH}_3$  w  $\text{H}_2$ ) - jako źródło arsenu oraz silan (100 ppm  $\text{SiH}_4$  w  $\text{H}_2$ ) i dietylocynk (DEZn) jako źródła domieszek, odpowiednio typu n i typu p. Jako gaz nośny stosowany jest wodór. Wszystkie wykorzystywane gazy reakcyjne są czystości 6N lub lepszej.

Sterowanie procesem wzrostu (przez ustalanie temperatury podłoża, ciśnienia i przepływu gazów reakcyjnych) realizowane jest za pomocą komputera PC, sterownika mikroprocesorowego i podłączonych do niego elementów wykonawczych, takich jak elektromagnetyczne zawory pneumatyczne, regulatory przepływu masy gazów (MFC – Mass Flow Controller), sterowniki ciśnienia (PC – Pressure Controller) oraz elektroniczny regulator temperatury. Oprogramowanie zainstalowane na komputerze PC stanowi interfejs użytkownika, dzięki któremu możliwa jest łatwa kontrola i wizualizacja stanu wszystkich elementów systemu epitaksjalnego oraz predefiniowanie przebiegu procesu osadzania. Głównym elementem sterowania jest mikroprocesor, który po otrzymaniu pliku sterownika z programu PC nadzoruje przebieg procesu.



Rys. 3.3. Schemat dozownika gazów systemu MOVPE

### 3.1.2. Osadzanie warstw gradientowych $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ o ciągłej zmianie składu As techniką MOVPE

W rezultacie przeprowadzonych wstępnych prac nad epitaksjalnym wzrostem warstw o ciągłej zmianie składu stwierdzono, że praktyczne wykorzystanie warstw półprzewodników AIIIBV z ciągłą zmianą składu wymaga opanowania technologii wytwarzania odpowiednich epitaksjalnych struktur przyrządowych. Ważnym łącznikiem między teoretycznym modelowaniem przyrządów i jego realizacją fizyczną jest projektowanie procesu wytwarzania epitaksjalnej struktury



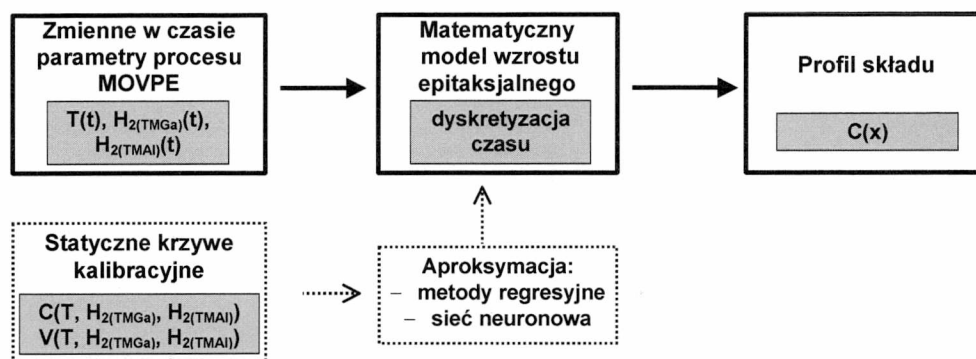
przyszyrowej. Ze względu na złożoność zjawisk zachodzących podczas epitaksji, konieczne jest stosowanie zaawansowanych metod matematycznych w celu symulowania procesu krystalizacji warstw z ciągłą zmianą składu.

Na rynku dostępnych jest szereg komercyjnych programów służących do symulowania wzrostu warstw epitaksjalnych AIIIIV, np. PROCOM firmy Crosslight. Zazwyczaj są to programy wykorzystujące rozbudowane modele matematyczne opisujące kinetykę i termodynamikę procesów fizycznych i chemicznych zachodzących w reaktorze epitaksjalnym. Z naukowego punktu widzenia są to niezwykle użyteczne programy, jednakże w praktyce technologicznej mogą być wykorzystane tylko w ograniczonym zakresie. Po pierwsze modele zastosowane w tego typu oprogramowaniu tworzone są dla obiektów idealnych, po drugie modele te nie zawsze i nie w pełni uwzględniają wszystkie czynniki wpływające na proces epitaksjalny a tym samym na krystalizowaną warstwę, po trzecie w przypadku nowych materiałów występuje problem z uzyskaniem danych fizyko-chemicznych związków niezbędnych do wykonania symulacji. Praktyka technologiczna wskazuje, że na stanowiskach epitaksjalnych tego samego typu działających w dwu różnych laboratoriach uzyskuje się różne rezultaty. Powoduje to konieczność precyzyjnego kalibrowania każdego stanowiska epitaksjalnego.

Na użytek projektowania procesu wzrostu warstw i struktur  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  o ciągłej zmianie składu opracowany został oryginalny program umożliwiający symulację wzrostu tego typu obiektów. Oprogramowanie zostało stworzone w środowisku Simulink/MATLAB umożliwiającym stosunkowo łatwą implementację algorytmów służących do symulacji procesów czasowych.

### **Algorytm symulacji procesu wzrostu warstw o ciągłej zmianie składu**

Opracowany algorytm polega na numerycznym obliczeniu składu i szybkości wzrostu warstwy o dowolnym gradiencie składu na podstawie uzyskanych własnych danych eksperymentalnych. Zbadano dwie metody modelowania procesu wzrostu epitaksjalnego warstw  $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  – za pomocą aproksymowanych krzywych kalibracyjnych oraz za pomocą sieci neuronowej. Schematycznie algorytm symulacji przedstawiono na rysunku 3.4.

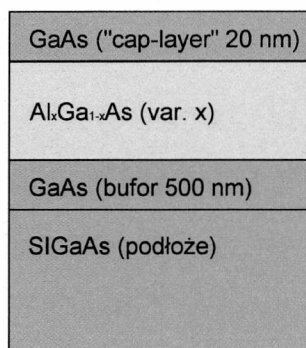


Rys. 3.4. Schemat blokowy zastosowanej metody symulacji epitaksjalnego wzrostu warstw GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As

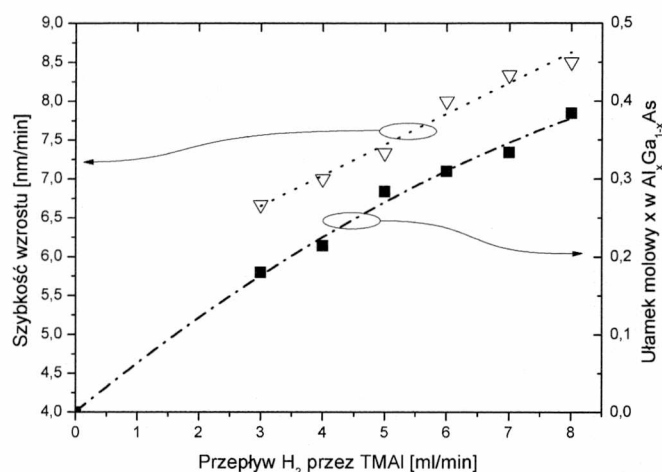
Jako parametry wejściowe w metodzie przyjęto warunki procesu wzrostu takich jak: temperatura, i szybkość przepływu gazu nośnego przez dozowniki związków metaloorganicznych. Na podstawie krzywych kalibracyjnych stworzony został model matematyczny procesu epitaksji. W celu pozyskania danych eksperymentalnych do wyznaczenia krzywych kalibracyjnych stanowiska epitaksjalnego zaprojektowano oraz wytworzono testowe struktury epitaksjalne.

### Kalibracja stanowiska MOVPE

Struktury testowe (przedstawione schematycznie na rysunku 3.5a) osadzone były na półizolacyjnych podłożach GaAs o orientacji (100) z odchyłką  $\pm 0,5^\circ$  typu „epi-ready”. Na podłożu nanoszona była ok. 0,5  $\mu\text{m}$  warstwa buforowa GaAs:Si w celu przygotowania powierzchni do osadzania warstwy właściwej AlGaAs:Si o zmiennej zawartości Al. Następnie osadzana była cienka (ok. 20nm) warstwa „cap” GaAs:si zabezpieczająca warstwę AlGaAs przed utlenianiem. Zmianę zawartości glinu w warstwie AlGaAs uzyskano przez regulację przepływu gazu nośnego ( $\text{H}_2$ ) przez saturator TMAI w zakresie od 3 do 8 ml/min. Aby zminimalizować wpływ innych czynników, utrzymywano stałą temperaturę procesu i źródeł metaloorganicznych. Zachowano też stałe przepływy gazu nośnego przez saturator z TMGa oraz pozostałe linie dozownika gazów reakcyjnych. Źródłem arsenu był  $\text{AsH}_3$ , którego przepływ stabilizowano na poziomie 350ml/min.



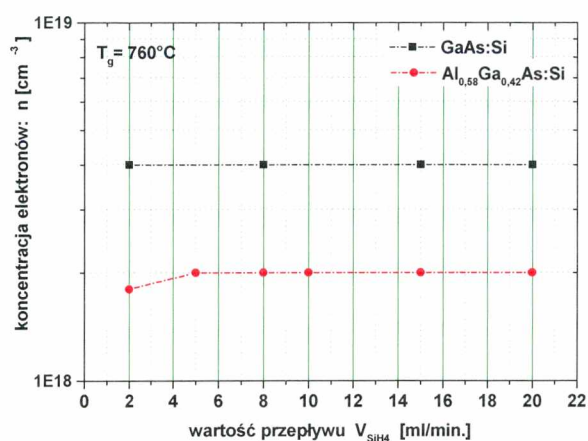
(a)



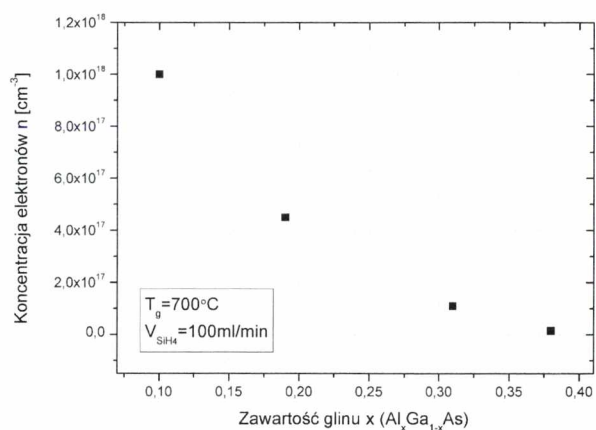
(b)

Rys. 3.5. Przykładowy schemat struktury testowej do kalibracji stanowiska MOVPE (a) oraz krzywe kalibracyjne dla zmiennego przepływu  $\text{H}_2$  przez saturator TMAI (b)

Skład oraz grubość warstwy  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  wyznaczono na podstawie pomiarów HRXRD oraz komputerowego dopasowywania widm dyfrakcyjnych. Opracowane wyniki pomiaru przedstawiono na rysunku 3.5b. Z punktu widzenia zastosowań przyrządowych, poza ścisłą kontrolą składu i profilu składu, istotne jest opracowanie metod powtarzalnego i kontrolowanego domieszkowania warstw na typ n i typ p. Na podstawie wcześniejszych badań prowadzonych w Wydziałowym Zakładzie Mikroelektroniki i Nanotechnologii opracowano technologię domieszkowanych krzemem i cynkiem warstw  $\text{AlGaAs}$ . Wyniki tych badań zostały szczegółowo opisane w [88]. Na rysunku 3.6a przedstawiono zależność koncentracji elektronów w domieszkowanych warstwach GaAs i  $\text{AlGaAs}$  przy różnych wartościach przepływu silanu przy stałej temperaturze wzrostu. Dla warstw GaAs występuje nasycenie domieszki krzemowej na poziomie  $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , natomiast dla warstw  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  nasycenie występuje przy niższych poziomach domieszkowania. Nasycenie to jest zatem limitowane temperaturą procesu wzrostu (im wyższa temperatura tym wyższy poziom domieszkowania) oraz zawartością glinu (im większa zawartość Al tym niższy poziom domieszkowania). Oznacza to, że podczas wzrostu warstw o ciągłej zmianie składu, chcąc utrzymać stały poziom domieszkowania w warstwie, konieczne jest zmienne dozowanie domieszki krzemowej. Przeprowadzone eksperymenty wykazały nieliniową zależność granicznej koncentracji elektronów od zawartości glinu (szybkości dozowania glinu) przy zachowaniu stałych pozostałych parametrów wzrostu epitaksjalnego – rysunek 3.6b.



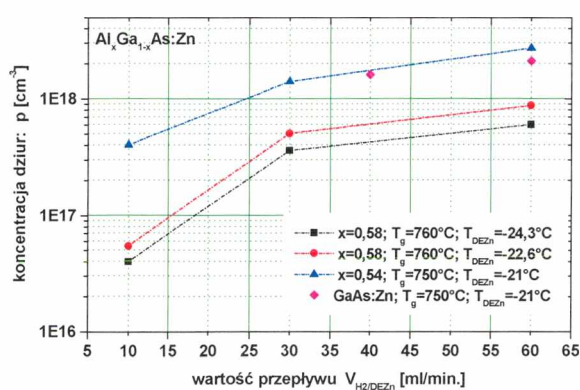
(a)



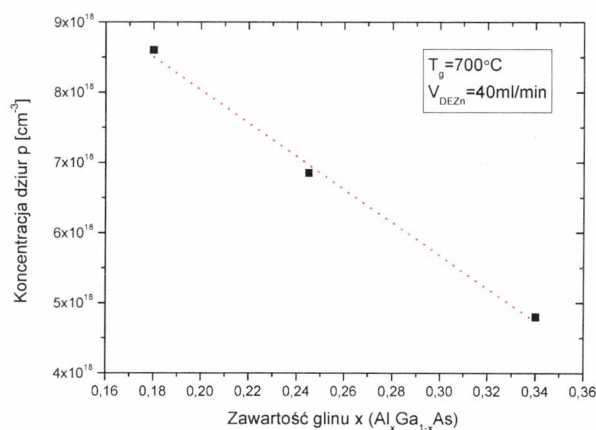
(b)

Rys. 3.6. Zależność koncentracji elektronów w funkcji wartości przepływu  $\text{SiH}_4$  [88] (a) oraz zależność koncentracji elektronów od składu warstwy  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  (b)

Podobną analizę przeprowadzono dla domieszkowanych cynkiem warstw GaAs i  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . Poziom koncentracji dziur w warstwach domieszkowanych cynkiem jest złożoną funkcją szybkości dozowania domieszki oraz temperatury wzrostu (rys. 3.7a). Wysoka prężność par cynku powoduje gwałtowny spadek koncentracji dziur ze wzrostem temperatury procesu  $T_g$  ponadto wzrost szybkości osadzania ogranicza dyfuzję cynku do powierzchni wzrostu co zapobiega jego odparowaniu [88]. Oznacza to, że ze wzrostem temperatury spada efektywność wbudowywania się cynku w strukturę krystaliczną półprzewodnika. Jednocześnie koncentracja dziur w niewielkim stopniu zależy od zawartości glinu w warstwie (rys. 3.7b) – w praktyce zależność ta jest liniowa.



(a)

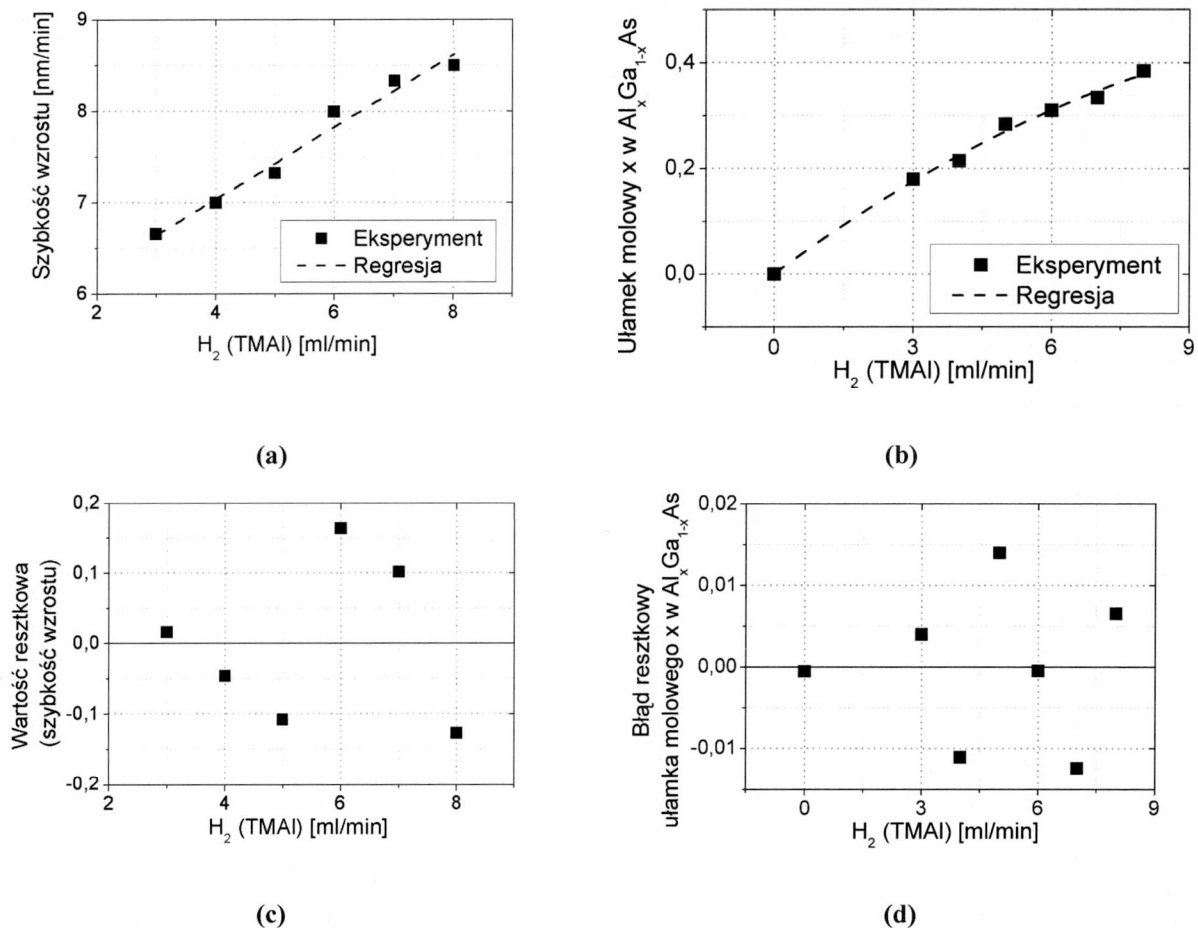


(b)

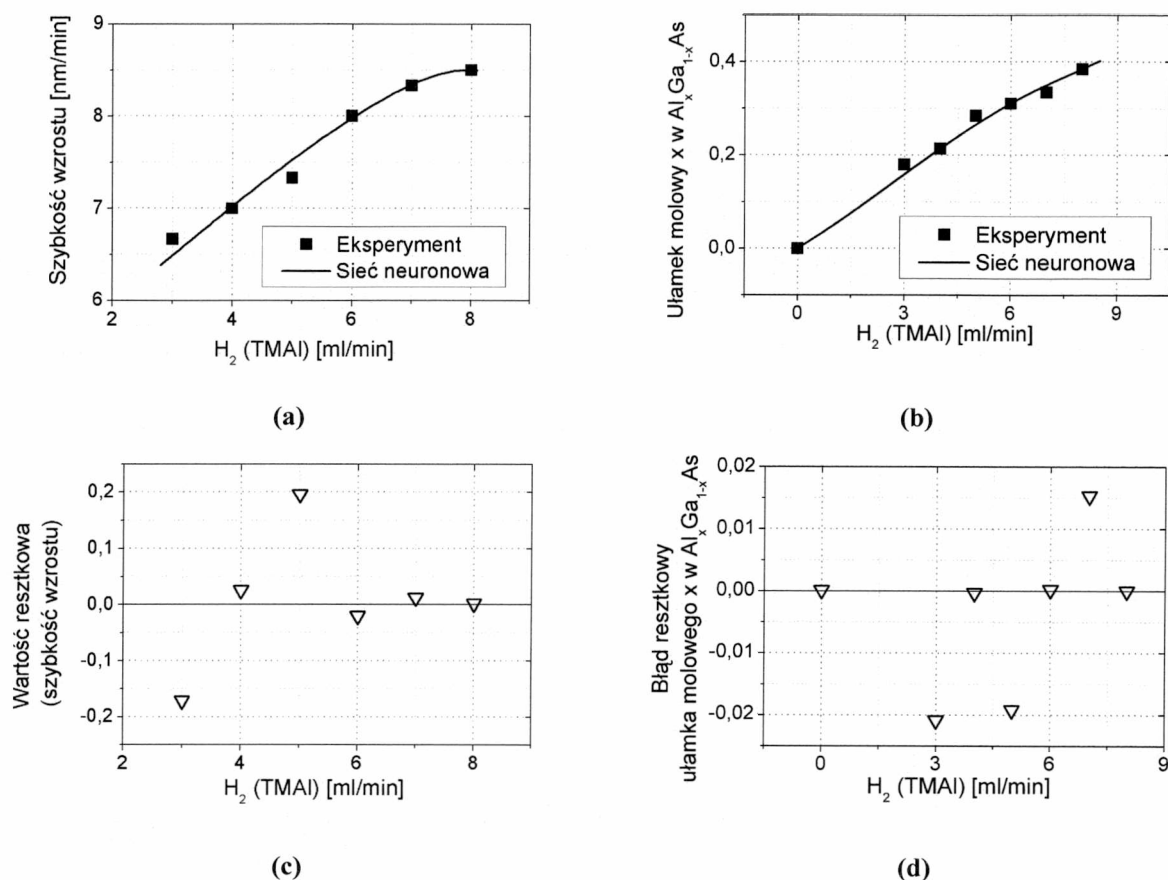
Rys. 3.7. Zależność koncentracji dziur w funkcji wartości przepływu  $\text{H}_2$  przez saturator z  $\text{DEZn}$  [88] (a) oraz zależność koncentracji dziur od składu warstwy  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  (b)

## Analiza statystyczna modelu wzrostu epitaksjalnego

Wyniki aproksymacji danych eksperymentalnych za pomocą regresji oraz sieci neuronowej przedstawiono odpowiednio na rysunku 3.8. W tabeli 3.1 zestawiono wyniki regresji liniowej szybkości wzrostu i regresji nieliniowej składu warstwy. Dokonano analizy statystycznej otrzymanych wyników obliczając dla obu metod aproksymacji błąd średniokwadratowy oraz korelację między wartościami wyliczonymi na podstawie aproksymacji oraz danymi eksperymentalnymi.



Rys. 3.8. Wynik aproksymacji metodą regresji danych eksperymentalnych z pomiaru szybkości wzrostu (a), składu warstwy  $Al_xGa_{1-x}As$  (b) oraz odpowiadające im wartości błędu resztkowego (c, d)



Rys. 3.9. Wynik aproksymacji za pomocą sieci neuronowej danych eksperymentalnych z pomiaru szybkości wzrostu (a), składu warstwy  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  (b) oraz odpowiadające im wartości błędu resztkowego (c, d)

Tab. 3.1. Wynik aproksymacji danych eksperymentalnych metodą regresji

|                                       | Parametr | Wartość | Błąd standardowy |
|---------------------------------------|----------|---------|------------------|
| Szybkość wzrostu<br>( $y=a+bx$ )      | a        | 5,47    | 0,18             |
|                                       | b        | 0,40    | 0,03             |
| Zawartość Al<br>( $y=a+b_1x+b_2x^2$ ) | a        | 5,4E-4  | 0,012E-4         |
|                                       | $b_1$    | 0,065   | 0,006            |
|                                       | $b_2$    | -0,002  | 6,7E-4           |

Miarą jakości odwzorowania krzywych kalibracyjnych, jaką przyjęto, był pierwiastek błędu średniokwadratowego (RMSE - *root mean squared error*) oraz współczynnik korelacji danych eksperymentalnych i danych wyliczonych z aproksymacji. Pierwiastek błędu średniokwadratowego obliczono na podstawie wzoru:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - x_{ri})^2}, \quad (3.1)$$



gdzie:  $n$  jest ilością próbek,  $x_i$  wartością wynikającą z aproksymacji wartości rzeczywistej  $x_{ir}$  (z pomiaru). Natomiast w celu określenia korelacji wykorzystano współczynnik korelacji Pearsona [89] będący miarą poziomu zależności liniowej pomiędzy zmiennymi losowymi, w tym wypadku danymi eksperymentalnymi i estymowanymi. Zakładając, że średnie dwu porównywanych ze sobą prób opisane są wzorami (3.2) i (3.3) to współczynnik korelacji liniowej definiuje się wzorem:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \quad (3.2)$$

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i, \quad (3.3)$$

$$r_{xy} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}}. \quad (3.4)$$

Obliczone wartości RMSE oraz współczynnika korelacji Pearsona zestawiono w tabeli 3.2. Współczynnik korelacji został wyznaczony na poziomie istotności 0,01. W przypadku obu metod aproksymacji uzyskano bardzo dobrą korelację z danymi eksperymentalnymi (współczynnik korelacji większy od 0,98). Również wartość RMSE, dla obu metod aproksymacji, miała podobne, niskie wartości. Należy jednak podkreślić, że opracowany model matematyczny wzrostu uwzględniał tylko jeden czynnik (przepływ  $H_2$  przez saturator z TMAI), dlatego metoda regresji jest najszybsza i najprostsza, jednakże już w przypadku modelu dwu- lub wielo-czynnikowego modelowanie za pomocą sieci neuronowej jest bardziej efektywne. W przypadku regresji, chcąc uwzględnić więcej czynników, konieczne jest stosowanie metod wielowymiarowych. Ponadto korzystając z modelu opartego o sieć neuronową łatwiej jest wprowadzić poprawki empiryczne uwzględniające specyfikę wzrostu warstw o ciągłej zmianie składu, takie jak pojemności pasożytnicze, bezwładność wymiany gazów reakcyjnych itp.

**Tab. 3.2. Analiza statystyczna różnych metod aproksymacji danych eksperymentalnych. Współczynnik korelacji podano przy współczynniku istotności 0,01**

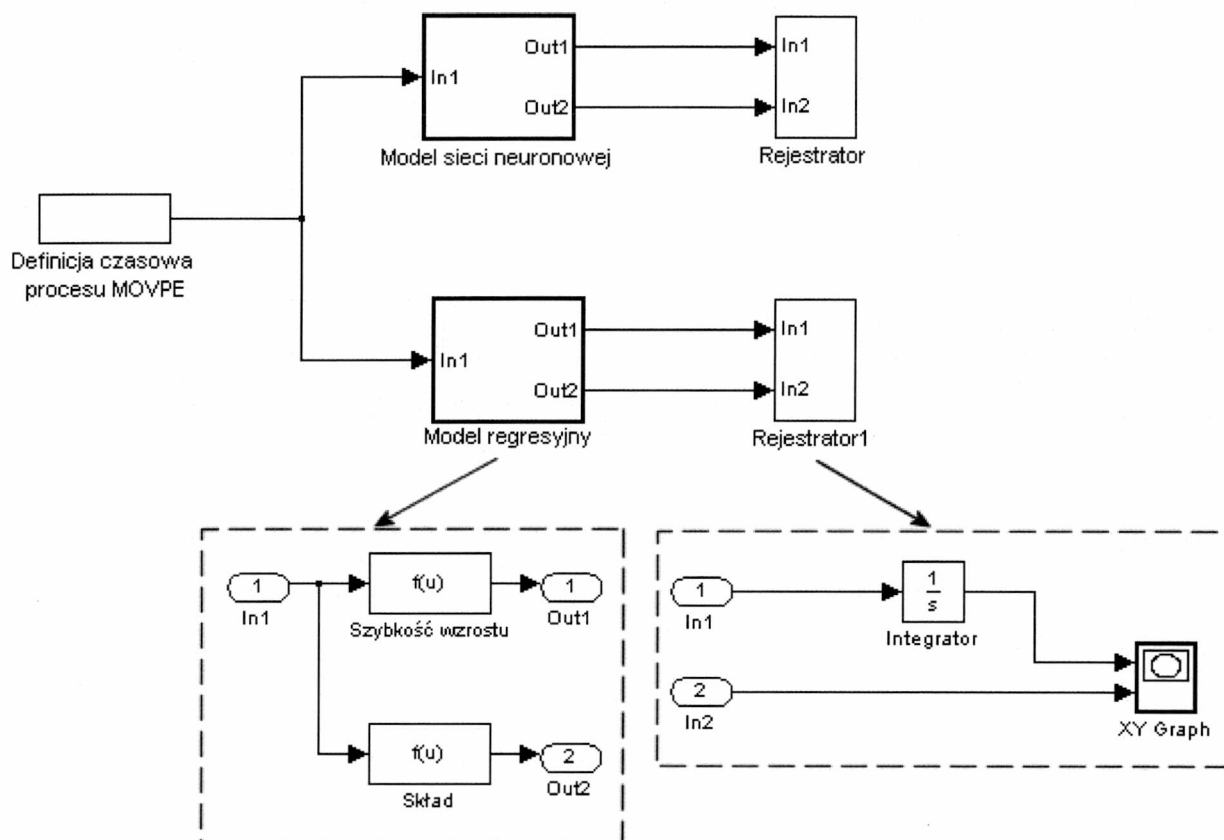
| Parametr         | Sposób aproksymacji | RMSE   | Wsp. korelacji |
|------------------|---------------------|--------|----------------|
| Szybkość wzrostu | Regresja            | 0,116  | 0,988          |
|                  | Sieć neuronowa      | 0,119  | 0,989          |
| Zawartość Al     | Regresja            | 0,0103 | 0,997          |
|                  | Sieć neuronowa      | 0,0144 | 0,996          |

## **Implementacja numeryczna algorytmu symulacji wzrostu struktur gradientowych metodą MOVPE**

Kluczowym elementem przy opracowaniu algorytmu symulacji wzrostu struktur gradientowych było uwzględnienie zjawisk fizycznych i chemicznych mający istotny wpływ na przebieg procesu epitaksji struktur o niejednorodnym składzie. Opracowywane dotychczas, analityczne modele termodynamiczne, uwzględniają jedynie stany stacjonarne przy założonych, niezmiennych w czasie, warunkach w reaktorze epitaksyjnym. Tego typu podejście nie uwzględnia wpływu zmienności warunków procesu na dekompozycję i powtórna krystalizację warstwy epitaksjalnej jaka zachodzi przy osadzaniu warstw o ciągłej zmianie składu.

W pierwszym przybliżeniu założono algorytm symulacyjny nie uwzględniający wyżej opisanych zjawisk. Do zdefiniowania modelu matematycznego użyto kalibracyjnych danych eksperymentalnych z pomiaru warstw jednorodnych AlGaAs. Algorytm polega na dyskretyzacji czasu i obliczaniu chwilowej wartości składu i szybkości wzrostu warstwy. Grubość warstwy obliczana jest po scałkowaniu szybkości wzrostu.

Implementację numeryczną opracowanego algorytmu przeprowadzono w środowisku Matlab/Simulink. Wybór tego narzędzia podyktowany był głównie łatwością implementacji, elastycznością i wydajnością oprogramowania oraz możliwością łatwej modyfikacji algorytmu. Schemat blokowy modelu przedstawiony został na rysunku 3.10. Sieć neuronowa reprezentowana była jako odwołanie do funkcji wewnętrznej Matlaba realizującej odpowiedź sieci neuronowej na konkretne pobudzenie. Model regresyjny zaimplementowany został w postaci dwu funkcji analitycznych obliczonych na podstawie aproksymacji krzywych kalibracyjnych. Blok rejestratora służył do przeliczenia szybkości wzrostu na grubość warstwy oraz wizualizacji danych wyjściowych w postaci wykresu zależności składu od grubości warstwy.



Rys. 3.10. Schemat blokowy algorytmu symulacji wzrostu MOVPE wykorzystanego w programie Simulink

Program Simulink dysponuje wieloma metodami numerycznymi realizującymi funkcję całkowania zależnymi od rodzaju zastosowanego analizatora równań matematycznych (tzw. solvera). Do numerycznego rozwiązania zadanego problemu zastosowano metodę opracowaną przez Bogackiego i Shampine [90] ze stałym krokiem (1 sek). Metoda ta jest rozwinięciem trzeciego rzędu uogólnionej metody Rungego-Kuty z czterema stanami pośrednimi przy założeniu że stan pierwszy i ostatni są tożsame (FSAL – first same as last). Najprostszym algorytmem wyznaczenia stanu układu  $x_{i+1}$  jest ekstrapolacyjny algorytm Eulera:

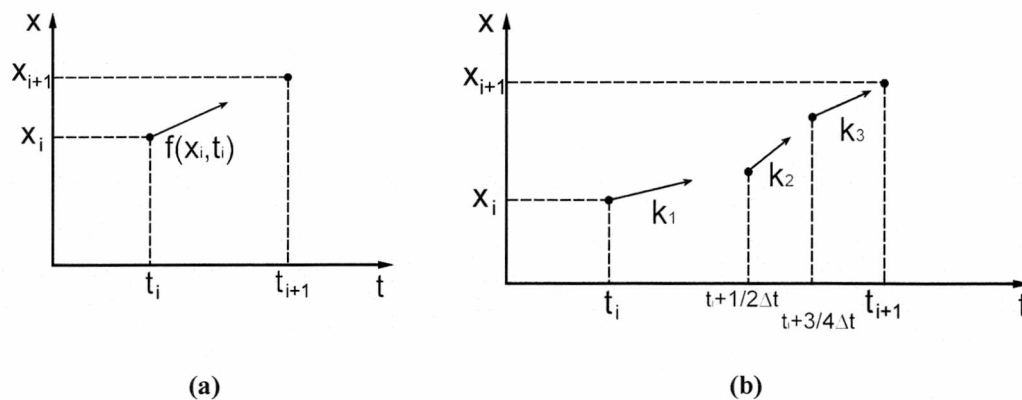
$$x_{i+1} = x_i + \Delta t \cdot f(x_i, t_i). \quad (3.5)$$

Symulacja polega na wyznaczaniu wartości stanu w kolejnych chwilach czasu począwszy od stanu początkowego  $x(t_0)$ :

$$x(t_0) = x_0. \quad (3.6)$$

Informacja dostępna w bieżącym punkcie opisana jest parą:

$$\begin{cases} x_i \\ \left. \frac{dx}{dt} \right|_{x=x_i} = f(x_i, t_i) \end{cases} \quad (3.7)$$



Rys. 3.11. Ilustracja metody Eulera (a) i Bogackiego-Shampine (b) obliczania stanu układu

Grupa algorytmów Rungego-Kutty wykorzystuje dodatkową informację w pośrednich punktach próbnych. Pochodna decydująca o następnym punkcie trajektorii rozwiązania jest uśrednieniem wartości pochodnych ze wszystkich punktów próbnych. W ten sposób lokalna krzywizna trajektorii (wyższe pochodne) mniej zaburza rozwiązanie numeryczne. Ilość punktów próbnych decyduje o rzędzie metody. W metodzie Bogackiego-Shampine przyjmuje się następujące punkty:

$$\begin{cases} k_1 = f(x_i, t_i) \\ k_2 = f\left(x_i + \frac{1}{2}\Delta t k_1, t_i + \frac{1}{2}\Delta t\right) \\ k_3 = f\left(x_i + \frac{3}{4}\Delta t k_2, t_i + \frac{3}{4}\Delta t\right) \end{cases} \quad (3.8)$$

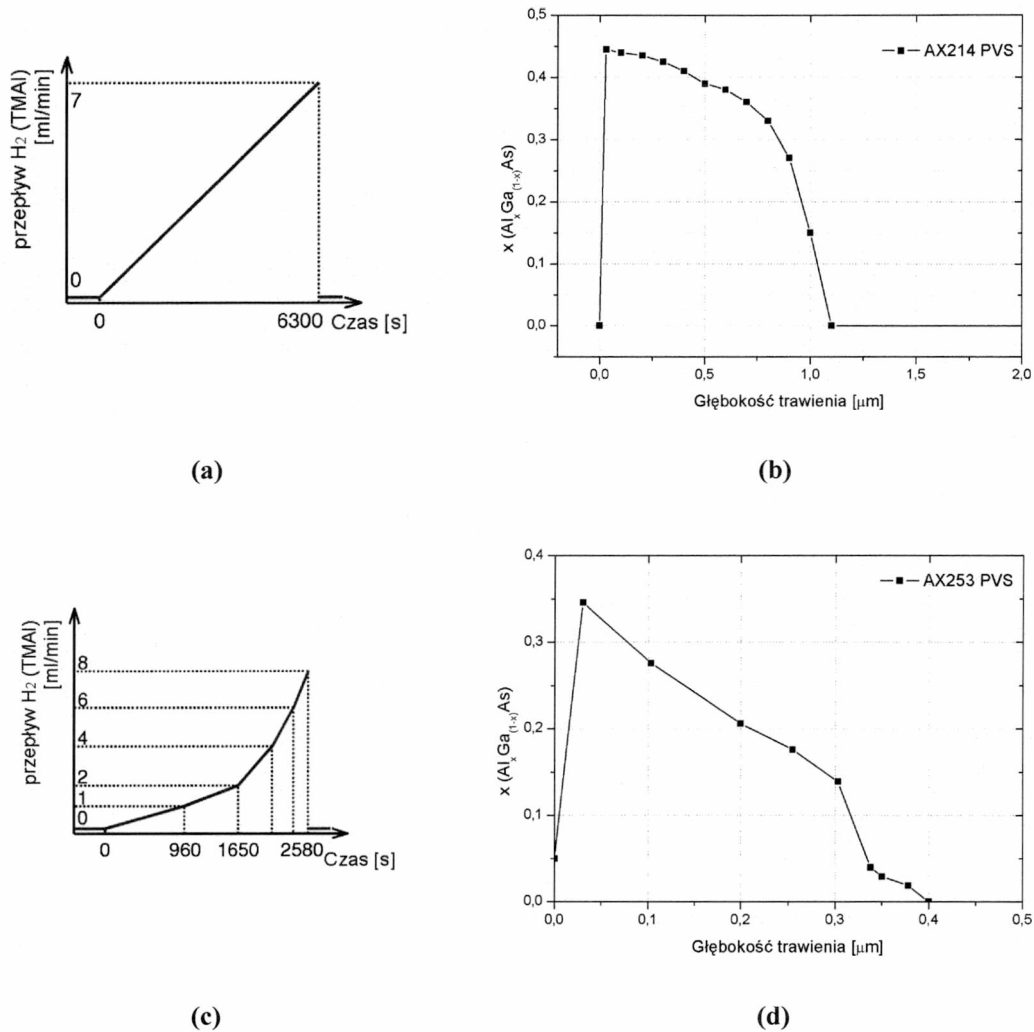
natomiast ekstrapolowana wartość obliczana jest wg wzoru:

$$x_{i+1} = x_i + \frac{2}{9}\Delta t k_1 + \frac{1}{3}\Delta t k_2 + \frac{4}{9}\Delta t k_3. \quad (3.9)$$

### Porównanie algorytmu symulacji wzrostu struktur gradientowych metodą MOVPE z wynikami eksperymentalnymi

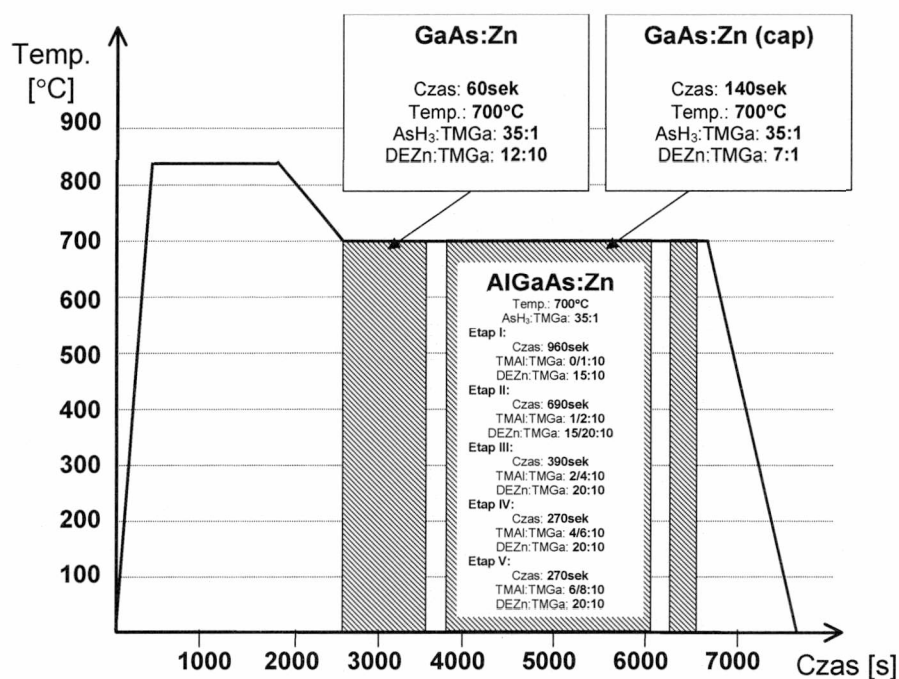
W celu sprawdzenia jakości opracowanego algorytmu zaprojektowano dwa procesy testowe MOVPE. Ponieważ szybkość wzrostu nie jest liniową zależnością szybkości przepływu  $H_2$  przez saturator (rys. 3.5b) konieczne było opracowanie procesu wieloetapowego z liniowo narastającymi nastawami kontrolera przepływu  $H_2$  przez saturator z TMAI. Porównanie procesu jedno-

i wielo-etapowego przedstawiono na rysunku 3.12. Przebieg eksperymentu projektowano tak, aby uzyskać liniową zmianę zawartości glinu w  $AlGaAs$ . Jak widać na rysunku, podział etapu wzrostu warstwy gradientowej  $Al_xGa_{1-x}As$  na krótsze podetapy istotnie poprawił dokładność odwzorowania składu.

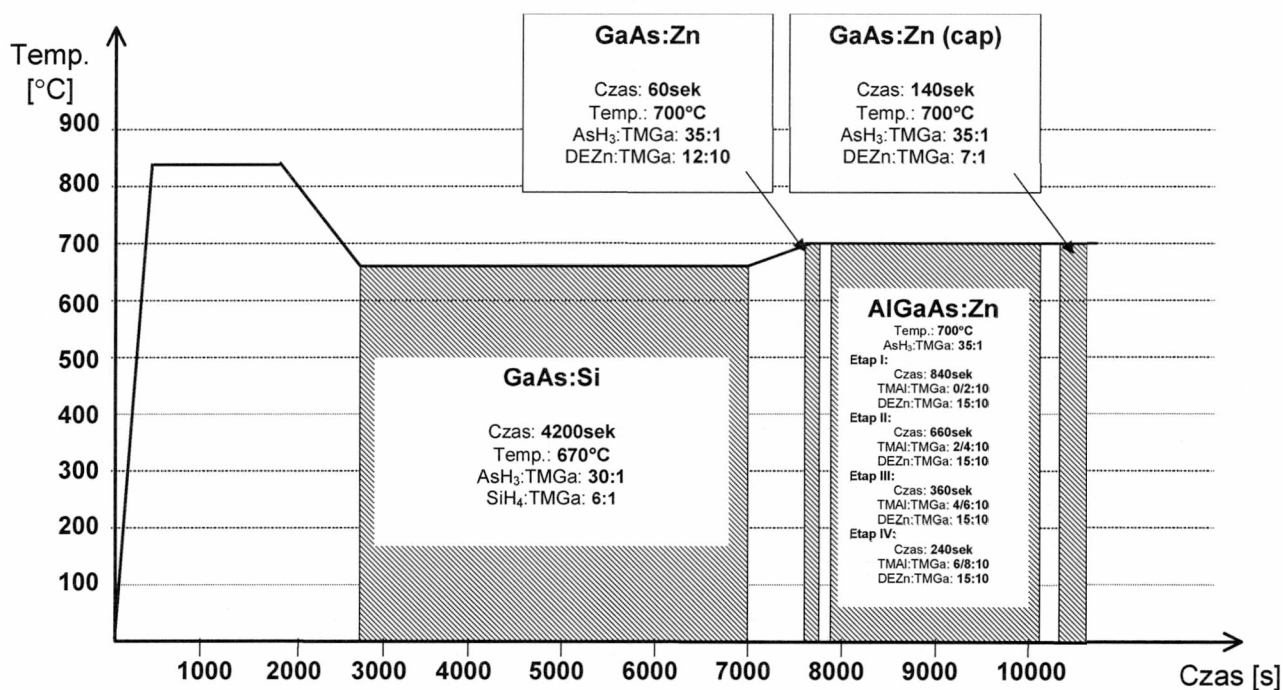


Rys. 3.12. Porównanie procesu jedno (a, b) i wieloetapowego (c, d) na profil zawartości Al w warstwie  $Al_xGa_{1-x}As$ . Zakładano liniową zmianę składu warstwy  $Al_xGa_{1-x}As$

Zaprojektowano dwie struktury testowe wykonane na podłożu GaAs typu „epi-ready” o orientacji krystalograficznej (100) i odchyłce  $0.5^\circ$ . W celu poprawienia gładkości powierzchni oraz zabezpieczenia warstwy gradientowej przed przenikaniem defektów punktowych z podłoża, wykonano warstwy buforowe GaAs. W przypadku struktury AX253 warstwa ta stanowiła obszar typu n fotodetektora p-i-n. Następnie osadzono warstwę AlGaAs o zmiennym składzie Al. Epitaksję tej warstwy podzielono odpowiednio na cztery (struktura AX253) i pięć (struktura AX257) podetapów. Powierzchnię AlGaAs zabezpieczono przed utlenieniem cienką (20nm) warstwą GaAs. Przebieg zaprojektowanych procesów testowych przedstawiono schematycznie na rysunku 3.13.



(a)

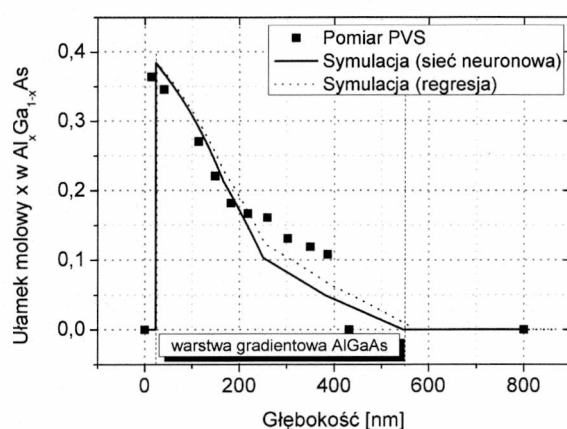


(b)

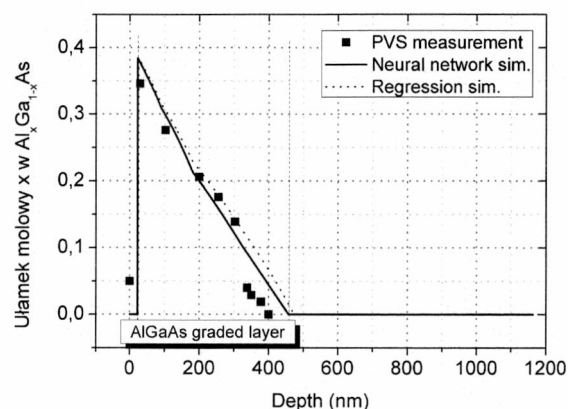
Rys. 3.13. Schematyczny przebieg procesu epitaksji struktur GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As z warstwą o ciągłej zmianie zawartości glinu: AX257 (a) i AX253 (b)

Na podstawie pomiaru PVS wyznaczono profil składu wykonanych struktur testowych. Przeprowadzono również symulację wzrostu przy użyciu opracowanego algorytmu z wykorzystaniem dwu modeli matematycznych – regresyjnego oraz sieci neuronowej. Rysunek 2.10 przedstawia porównanie danych pomiarowych z wynikami symulacji komputerowej.





(a)



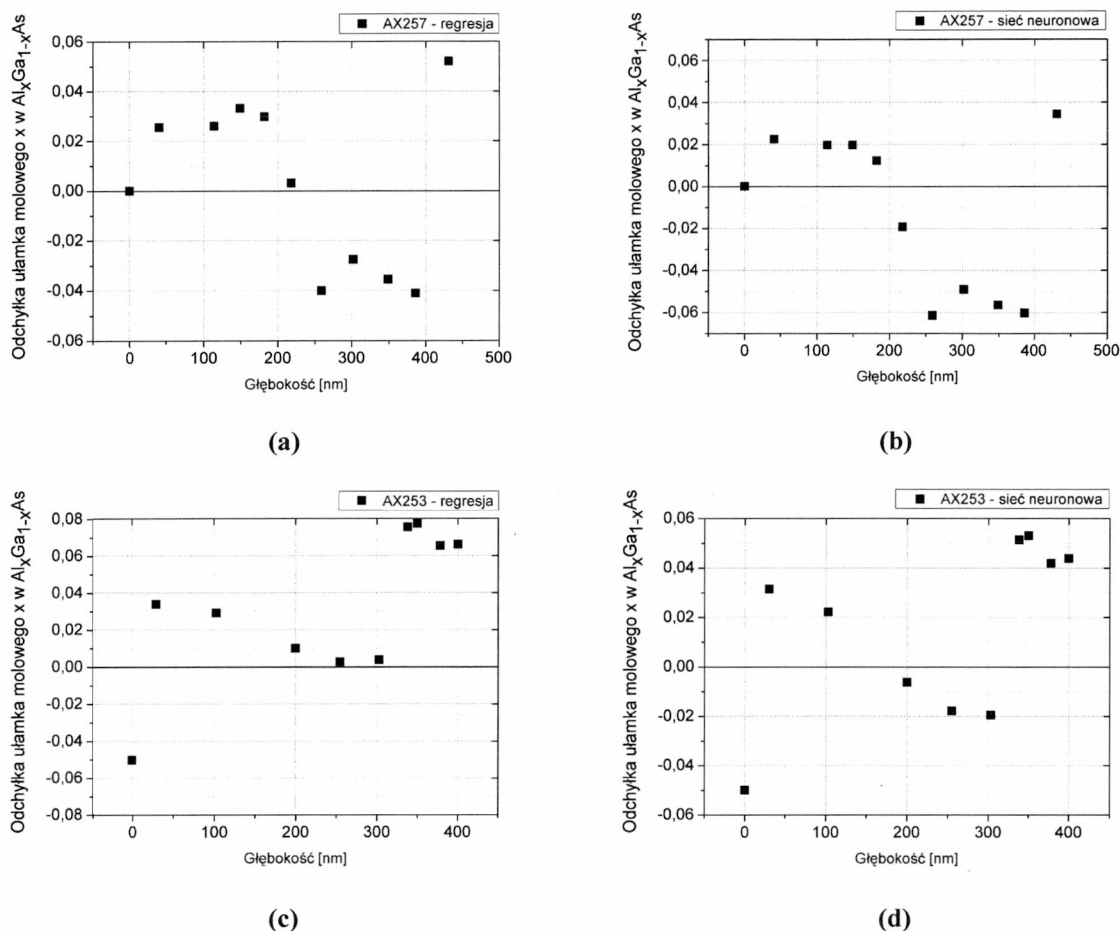
(b)

**Rys. 3.14. Porównanie wyniku symulacji komputerowej procesu wzrostu warstwy  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  techniką MOVPE z danymi pomiarowymi PVS struktur: AX257 (a) i AX253 (b)**

Dla otrzymanych danych symulacyjnych przeprowadzono analizę korelacji z danymi pomiarowymi. Wyniki obliczeń przedstawiono w tabeli 3.3, natomiast wartości błędu resztkowego pokazano na rysunku 3.15.

**Tab. 3.3. Wartości współczynnika korelacji Pearsona między danymi pomiarowymi i danymi symulacyjnymi dla struktur gradientowych. Współczynnik korelacji podano przy poziomie istotności 0,01**

| Struktura | Zastosowany model matematyczny | Wsp. korelacji |
|-----------|--------------------------------|----------------|
| AX257     | Regresja                       | 0,958          |
|           | Sieć neuronowa                 | 0,949          |
| AX253     | Regresja                       | 0,940          |
|           | Sieć neuronowa                 | 0,955          |



**Rys. 3.15. Wartość bezwzględna błędu obliczenia składu warstwy struktury AX257 (a, b) i AX253 (c, d) z zastosowaniem modelu regresyjnego (a, c) oraz sieci neuronowej (b, d)**

Dla obu modeli matematycznych wzrostu MOVPE uzyskano bardzo dobrą korelację (współczynnik korelacji Pearsona większy od 0,9) pomiędzy danymi pomiarowymi i danym pochodzącymi z symulacji wzrostu warstwy gradientowej. Oznacza to, że zastosowane modele matematyczne dobrze opisują wzrost epitaksjalny. Jednak analiza błędów resztkowych, szczególnie wykresu z rysunku 3.15c wskazuje na jego niejednorodny rozkład. Obliczanie grubości warstwy polega na numerycznym całkowaniu szybkości wzrostu. Taka metoda obciążona jest kumulacją błędów cząstkowych pochodzących od szacowania szybkości wzrostu w kolejnych przedziałach czasu całkowania. Dlatego przy optymalizacji modelu matematycznego należy kierować się minimalizacją błędu szybkości wzrostu, kosztem np. dokładności wyznaczania składu. Odrębnym zagadnieniem jest określenie błędu profilowania składu warstw gradientowych metodą PVS dlatego do analizy statystycznej wyników symulacji przyjęto, że błąd taki nie występuje.

Należy podkreślić bardzo dobrą zgodność danych symulacyjnych z danymi pomiarowymi. Niestety pełna analiza statystyczna modelu regresyjnego i sieci neuronowej wymaga

przeprowadzenia szeregu prób eksperymentalnych w celu określenia dokładności oraz zakresu stosowalności tych modeli matematycznych.

### **Optymalizacja modelu wzrostu epitaksjalnego MOVPE oraz algorytmu symulacji wzrostu struktur gradientowych**

Optymalizacja matematycznego modelu wzrostu do symulacji warstw gradientowych wymaga osadzania szeregu struktur testowych o różnych profilach składu. Jest to zadanie czasochłonne i obarczone dużymi kosztami. Z tego powodu w pracy przedstawiono jedynie możliwe do zastosowania sposoby optymalizacji. Autor ma nadzieję, że w przyszłości w Wydziałowym Zakładzie Mikroelektroniki i Nanotechnologii uda się przeprowadzić zakrojone na dużą skalę prace eksperymentalne i wykonać optymalizację modelu matematycznego oraz algorytmu symulacji.

Optymalizacja jest zadaniem znalezienia rozwiązania optymalnego według przyjętego kryterium jakości. Zazwyczaj stosowane kryteria to wartość np. sumy kwadratów odchyłek oraz wartość maksymalnej odchyłki. W takim przypadku poszukiwane jest minimum funkcji, dlatego optymalizacja najczęściej sprowadza się do minimalizacji funkcji celu.

Pierwszym etapem optymalizacji jest określenie parametrów modelu, które wpływają na wartość funkcji celu oraz samo określenie funkcji celu. Kolejnym etapem jest obliczanie wartości funkcji celu oraz jej minimalizacja wg ustalonego algorytmu. Konieczne jest również określenie kryterium po spełnieniu którego przerywana jest optymalizacja. Efektem optymalizacji jest po pierwsze wyznaczenie wektora wrażliwości funkcji celu, opisującego w jaki sposób dany parametr modelu wpływa na funkcję celu, po drugie wektor parametrów dla których funkcja celu jest najmniejsza. Dalsza optymalizacja może polegać np. na uproszczeniu modelu, poprzez eliminację parametrów mających najmniejszy wpływ na funkcję celu oraz na ponownym wyznaczeniu funkcji celu dla nowego, zmodyfikowanego modelu matematycznego. W pewnych wypadkach, jeżeli model matematyczny nie jest dostatecznie dokładny i nie uwzględnia wszystkich czynników, optymalizacja polega na uszczegółowieniu modelu, czyli uzupełnienie modelu matematycznego o kolejne parametry.

## 3.2. Procesy technologiczne wytwarzania detektorów GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

### 3.2.1. *Strukturyzacja przestrzenna struktur półprzewodnikowych z warstwami gradientowymi $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$*

Aby możliwe było zastosowanie warstw  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  o ciągłej zmianie składu do wytwarzania przyrządów, konieczne było opracowanie metod selektywnego oraz nieselektywnego względem AlGaAs i GaAs trawienia w celu wytrawiania struktur meza. W tym celu wykorzystać można metody jonowe (trawienie suche) oraz metody chemiczne (trawienie mokre). W Wydziałowym Zakładzie Mikroelektroniki i Nanotechnologii Politechniki Wrocławskiej od szeregu lat prowadzone są badania nad mokrym trawieniem (izotropowym i anizotropowym) materiałów AIIIBV, dlatego do opracowania i optymalizacji techniki strukturyzacji przestrzennej warstw gradientowych wykorzystano tę metodę trawienia.

Mokre trawienie jest procesem w którym w sposób kontrolowany następuje usuwanie warstwy przypowierzchniowej materiału w wodnych roztworach kwasów, zasad lub soli. Mokre trawienie stosowane jest do usuwania warstw materiału lub tlenku z całej powierzchni podłoża lub z wybranych obszarów ograniczonych maską z fotorezystu. Istotną zaletą metody mokrej jest izotropia trawienia wzdłuż różnych płaszczyzn krystalograficznych umożliwiającą formowanie struktur geometrycznych odpowiadających strukturze krystalicznej trawionego materiału. Oprzyrządowanie służące do trawienia mokrego jest prostsze i tańsze w porównaniu do urządzeń jonowych służących do trawienia suchego.

Do praktycznego wykorzystania prowadzonych badań nad światłoczułymi strukturami gradientowymi konieczne było opracowanie metody mokrego, anizotropowego trawienia  $\text{Al}_{x1}\text{Ga}_{1-x1}\text{As}$  selektywnego i nieselektywnego względem  $\text{Al}_{x2}\text{Ga}_{1-x2}\text{As}$  i GaAs w szerokim zakresie zawartości glinu  $x$ . Opanowanie metody nieselektywnej konieczne jest do tworzenia struktur typu „mesa” w celu separacji elektrycznej poszczególnych struktur mikroelektronicznych wykonanych w technologii planarnej. Natomiast strukturyzacja funkcjonalna przyrządów wymaga opracowania technik selektywnego trawienia AlGaAs/GaAs.

#### **Przebieg procesu trawienia mokrego**

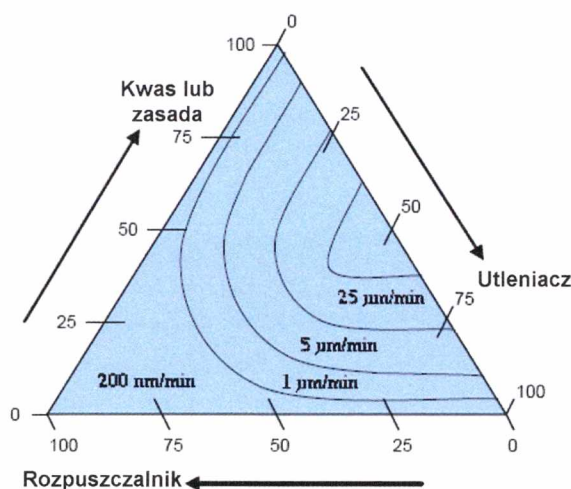
Zasadniczym procesem chemicznym podczas trawienia jest utlenianie powierzchni. Utlenianie może zachodzić na drodze reakcji z czynnikiem utleniającym znajdującym się w roztworze. W takim wypadku mówi się o trawieniu chemicznym, dla którego spełniony musi być warunek większej elektroujemności roztworu niż powierzchni utlenianej. Utlenianie może też zachodzić

przy udziale dodatnich elektrycznie nośników ładunku dostarczanych z zewnątrz (trawienie elektrochemiczne). Jeżeli nośniki ładunku dostarczane są z zewnętrznego układu elektrycznego to mówi się o trawieniu anodowym, natomiast jeżeli nośniki generowane są na drodze fotogeneracji par elektron-dziura to mówi się o trawieniu fotochemicznym.

Do trawienia materiałów AIIIBV najczęściej stosuje się roztwory trójskładnikowe, zawierające czynnik utleniający (zazwyczaj nadtlenek wodoru  $H_2O_2$ ), czynnik kompensujący (typowo kwas lub zasadę) oraz rozcieńczalnik (np.  $H_2O$ ). [91] Do opisu składu molowego roztworu trawiącego stosuje się następujący zapis:

$$\text{reduktor} : \text{utleniacz} : \text{rozcieńczalnik} (x:y:z), \quad (3.10)$$

bądź tzw. trójkąt Gibbisa (rys. 3.16) prezentujący np. szybkość trawienia (w postaci izoterm) w funkcji składu roztworu trawiącego. Wykres ten ma postać trójkąta równobocznego, którego wierzchołki odpowiadają pojedynczym składnikom (x, y, z). Boki trójkąta opisują skład procentowy lub częściej ułamki molowe zawartości par składników (odpowiednio: xy, xz i yz).



Rys. 3.16. Trójkąt Gibbisa

Proces trawienia mokrego można podzielić na trzy etapy:

1. transport reagentów do podłoża,
2. reakcje fizyko-chemiczne na powierzchni podłoża (adsorpcja reagentów, reakcja na granicy ciecz-ciało stałe, desorpcja produktów reakcji),
3. odprowadzenie produktów reakcji.

Szybkość trawienia określona jest najwolniejszym z powyższych etapów. Jeżeli o szybkości trawienia decyduje pierwszy lub trzeci etap (związany z szybkością transportu reagentów i produktów reakcji do i z podłoża) to mówi się o *procesie limitowanym transportem masy*. Natomiast jeśli szybkość trawienia zależy od szybkości zachodzenia reakcji chemicznych

na powierzchni, to *proces limitowany jest reakcją*. O tym czy trawienie ograniczone jest procesem fizycznym (dyfuzją) czy reakcją chemiczną decyduje skład roztworu, temperatura procesu oraz sposób mieszania roztworu. W celu optymalizacji procesu mokrego trawienia konieczne jest rozgraniczenie czy dla danego roztworu ograniczeniem są procesy fizyczne czy chemiczne. W tabeli 3.4 przedstawiono główne cechy towarzyszące trawieniu limitowanemu dyfuzją lub reakcją. Przy trawieniu za pomocą roztworów dla których proces ograniczony jest dyfuzją należy przede wszystkim zadbać o dokładną kontrolę sposobu mieszania roztworu podczas trawienia, gdyż ten czynnik głównie wpływa na szybkość adsorpcji i desorpcji. Natomiast w przypadku trawienia z wykorzystaniem roztworów, dla których ograniczeniem jest szybkość reakcji chemicznych priorytetowe powinno być zachowanie stałej temperatury procesu oraz dokładna kontrola składu roztworu.

**Tab. 3.4. Wpływ różnych czynników na szybkość trawienia ograniczoną procesami dyfuzyjnymi lub chemicznymi [92]**

|                                                                         | <b>Proces limitowany dyfuzją</b>                                         | <b>Proces limitowany reakcją</b>          |
|-------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| <b>Energia aktywacji procesu</b>                                        | 1-6 kcal/mol (dla GaAs)                                                  | 8-20 kcal/mol (dla GaAs)                  |
| <b>Temperatura</b>                                                      | Słabo wpływa na szybkość trawienia                                       | Silnie wpływa na szybkość trawienia       |
| <b>Mieszanie roztworu</b>                                               | Zwiększa szybkość trawienia                                              | Nie wpływa znacząco na szybkość trawienia |
| <b>Zmiana składu roztworu</b>                                           | Nie wpływa znacząco na szybkość trawienia                                | Zmienia szybkość trawienia                |
| <b>Szybkość trawienia wzdłuż różnych płaszczyzn krystalograficznych</b> | Niezmienna                                                               | Zróznicowana                              |
| <b>Głębokość trawienia</b>                                              | Zależy proporcjonalnie do pierwiastka kwadratowego czasu trwania procesu | Zależy liniowo od czasu trwania procesu   |

Niezależnie od rodzaju i stężenia roztworu, parametrem warunkującym jego użyteczność jest chropowatość powierzchni po trawieniu oraz wysoka selektywność wobec fotolakieru stosowanego jako maska.

### **Wybór roztworu trawiącego warstwy $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ o ciągłej zmianie składu**

Problem mokrego trawienia koncentruje się wokół następujących zagadnień:



- Selekttywne trawienie  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  względem GaAs,
- Selekttywne trawienie  $\text{Al}_{x1}\text{Ga}_{1-x1}\text{As}$  względem  $\text{Al}_{x2}\text{Ga}_{1-x2}\text{As}$ ,
- Selekttywne trawienie GaAs względem  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ,
- Nieselektywne trawienie  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  i GaAs.

W tabeli 3.5 przedstawiono najczęściej stosowane i opisywane w literaturze przedmiotu roztwory wykazujące selektywność trawienia wobec  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  bądź GaAs. Należy jednak rozróżnić  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  o zawartości glinu powyżej i poniżej 0,5.

**Tab. 3.5. Najczęściej stosowane roztwory do selektywnego trawienia GaAs i  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$**

| Material silnie trawiony<br>Material słabo trawiony | GaAs                                | $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ( $x < 0,5$ )  | $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ( $x > 0,5$ ) |
|-----------------------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| GaAs                                                |                                     | KI/I <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O [93, 94, 95, 96] | HF [97, 98, 99, 100]                                |
| $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ( $x < 0,5$ ) | Kwas cytrynowy [101, 102, 103, 104] |                                                      | HF [97, 98, 99, 100]                                |
| $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ( $x > 0,5$ ) | Kwas cytrynowy [101, 102, 103, 104] | Kwas cytrynowy [101, 102, 103, 104]                  |                                                     |

Powszechnie stosowanym w technologii warstw AlGaAs/GaAs roztworem trawiącym nieselektywnie jest roztwór kwasu fosforowego z nadtlenkiem wodoru i wody ( $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ ). Zaletą tego roztworu jest nieagresywność wobec tlenków pasywujących oraz szerokiej gamy metalizacji. Roztwory na bazie kwasu fosforowego wykazują właściwości izotropowe i anizotropowe. Uzależnione jest to od stosunku molowego  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_3\text{PO}_4$ . Dla stosunku molowego powyżej 2,3 trawienie przebiega anizotropowo, a dla stosunku molowego poniżej 0,9 - izotropowo. Również wzrost temperatury wpływa na anizotropię trawienia wzdłuż różnych kierunków krystalograficznych. [105, 106].

Do strukturyzacji przestrzennej wielowarstw GaAs oraz  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  o ciągłej zmianie składu konieczne było opracowanie metod nieselektywnego trawienia oraz selektywnego trawienia GaAs wobec  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . Szczególnie ważne było dobranie takich parametrów procesu (skład roztworu trawiącego, temperatura) dla których trawienie materiału miałoby charakter izotropowy i nieselektywny w szerokim zakresie zawartości Al w  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . Zbadano dwa rodzaje roztworów

trawiących:  $\text{H}_3\text{PO}_4\text{:H}_2\text{O}_2\text{:H}_2\text{O}$  (trawienie nieselektywne) oraz kwas cytrynowy: $\text{H}_2\text{O}$  (trawienie selektywne GaAs).

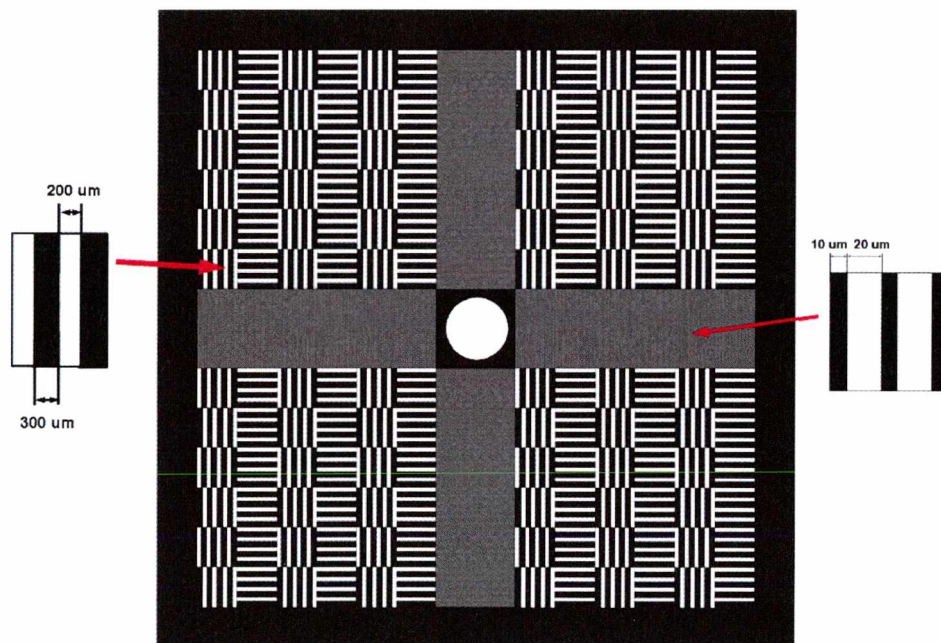
### Nieselektywne trawienie struktur GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ o ciągłej zmianie składu

Do badań nad nieselektywnym trawieniem GaAs/AlGaAs wykorzystano dwa roztwory trawiące różniące się szybkością trawienia [107, 108]:

- $\text{H}_3\text{PO}_4\text{:H}_2\text{O}_2\text{:H}_2\text{O}$  (1: 1: 40),
- $\text{H}_3\text{PO}_4\text{:H}_2\text{O}_2\text{:H}_2\text{O}$  (8: 1: 1).

Roztwory sporządzono na bazie kwasu fosforowego i nadtlenku wodoru oraz wody dejonizowanej o rezystywności  $18\text{ M}\Omega/\text{cm}$ . Trawienia przeprowadzane były w temperaturze pokojowej ( $21\text{--}23^\circ\text{C}$ ). Do badań wykorzystano próbki o różnym składzie, grubości oraz typie i stopniu domieszkowania.

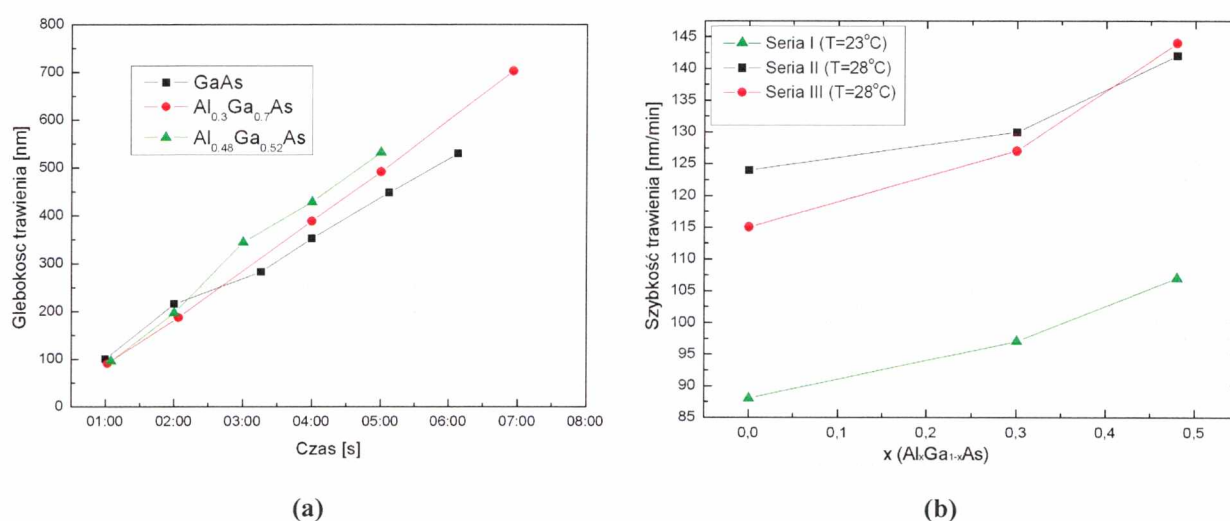
W celu określenia głębokości trawienia, próbki poddawane były trawieniu selektywnemu przez maskę z fotolakieru. Wytworzono dwa rodzaje wzorów paskowych o różnych wymiarach  $300\text{ }\mu\text{m}/200\text{ }\mu\text{m}$  oraz  $20\text{ }\mu\text{m}/10\text{ }\mu\text{m}$  w celu obliczenia głębokości trawienia metodą interferencyjną (szersze paski) oraz określenia wielkości podtrawień bocznych i obserwacji kształtu uskoku metodą SEM (węższe paski). Wzór maski testowej przedstawiono na rysunku 3.17.



Rys. 3.17. Schemat maski fotolitograficznej do trawienia struktur testowych

Po naniesieniu i wywołaniu fotorezystu próbki poddawane były obróbce wstępnej w roztworze  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$  (1:1:8) przez 1 min. w celu usunięcia z powierzchni zanieczyszczeń. Następnie próbki były płukane w wodzie dejonizowanej i zanurzane w roztworze trawiącym.

Pomiar głębokości trawienia odbywał się za pomocą mikroskopu interferencyjnego, natomiast obserwacje jakości powierzchni próbki po trawieniu wykonane były mikroskopem optycznym oraz skaningowym mikroskopem elektronowym. Badano wpływ zawartości Al na szybkość trawienia  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . Na rysunku 3.18a przedstawiono przebieg trawienia a na rysunku 3.18b obliczoną szybkość trawienia.



Rys. 3.18. Zależność głębokości trawienia od czasu (a) oraz obliczona szybkość trawienia w funkcji ułamka molowego  $x$  w  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  dla różnych temperatur (b) [107]

Przeprowadzone badania wykazały, że roztwór  $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$  (1:1:40) wykazuje dużą czułość na temperaturę - ze wzrostem temperatury wzrasta szybkość trawienia. Zaobserwowano również słabą selektywność trawienia. Różnica w szybkości trawienia GaAs i  $\text{Al}_{0.48}\text{Ga}_{0.52}\text{As}$  wynosiła około 15%. Izotropowość trawienia zbadano na podstawie oceny szerokości rowków trawionych wzdłuż prostopadłych względem siebie kierunków –  $[1\bar{1}0]\text{GaAs}$  oraz  $[110]\text{GaAs}$ . Wystąpiły różnice w wielkości podtrawień w zależności od usytuowania maski względem odpowiedniego kierunku krystalograficznego. Na podstawie obserwacji SEM przełamów trawionych struktur określono szybkość trawienia płaszczyzny „galowej”  $A\{111\}$  i „arsenowej”  $B\{111\}$  dla  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  i wyniosła ona odpowiednio 44 nm/min oraz 180 nm/min, czyli większe podtrawienia wystąpiły na krawędziach maski ułożonych wzdłuż kierunku  $[110]\text{GaAs}$ . Obserwacje mikroskopowe powierzchni trawienia wykazały powtarzalność i jednorodność niezależnie od czasu trawienia i składu materiału trawionego.

Przeprowadzono również badania roztworu kwasu fosforowego o większym stężeniu molowym:  $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$  (8:1:1). Średnia szybkość trawienia warstw  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  ( $x = 0 \div 1$ ) wynosiła  $1023 \pm 138$  nm/min, przy czym podobnie jak to miało miejsce w przypadku roztworu (1:1:40), obecność glinu w sieci krystalicznej przyspieszała trawienie. Obserwacje mikroskopowe wykazały gładką powierzchnię trawienia i ostre krawędzie uskoku.

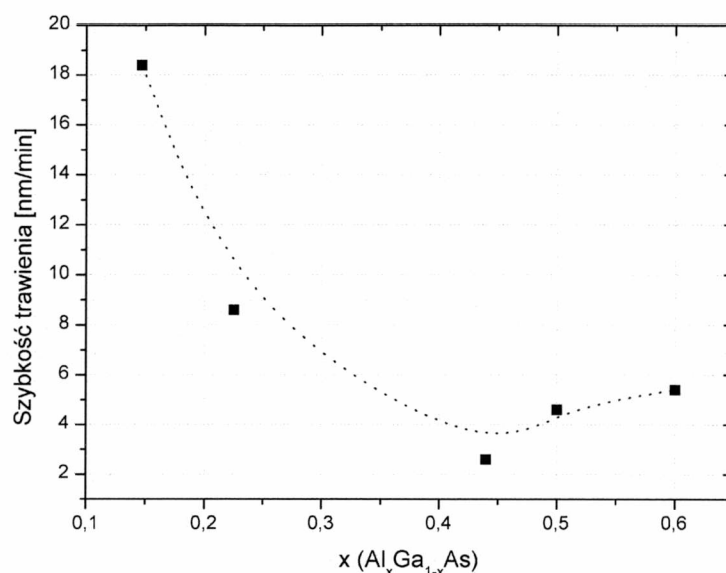
Opracowaną technikę nieselektywnego trawienia AlGaAs/GaAs wykorzystano do trawienia testowych struktur meza w warstwach o ciągłej zmianie składu. Badane próbki składały się z warstw GaAs oraz AlGaAs o zmiennej zawartości Al od 0 do 40%. Uzyskano powtarzalne trawienia na zadaną głębokość. Odchyłka rzeczywistej od zakładanej głębokości trawienia nie przekraczała 15% w przypadku roztworu (1:1:40) oraz 20% w przypadku roztworu (8:1:1).

Ze względu na mniejszą szybkość trawienia i większą powtarzalność procesu do strukturyzacji przestrzennej fotodetektorów z obszarami o ciągłej zmianie składu zastosowano roztwór  $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$  (1:1:40) – szczegóły zawiera dodatek C.

### **Selektywne trawienie struktur GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ o ciągłej zmianie składu**

Do badań nad selektywnym trawieniem GaAs względem AlGaAs wykorzystano 50% roztwór kwasu cytrynowego i nadtlenu wodoru w stosunku molowym (2:1). Wyniki przeprowadzonych trawień wykazały silną selektywność zastosowanego roztworu, która wynosiła w zależności od zawartości glinu od 27 (dla warstw  $\text{Al}_{0,14}\text{Ga}_{0,86}\text{As}$ ) do 192 (dla warstw  $\text{Al}_{0,44}\text{Ga}_{0,56}\text{As}$ ). Średnia szybkość trawienia GaAs wynosiła 504 nm/min i zależała od typu domieszkowania warstw. Dla warstw GaAs:Si wynosiła ona 554 nm/min a warstw GaAs:Zn - 427 nm/min. Zależność szybkości trawienia od składu warstw przedstawia rysunek 3.19. Trawienia prowadzone były w temp 22°C. Powierzchnia po trawieniu była gładka a krawędzie uskoku ostre. Roztwór mógł być stosowany do selektywnego trawienia struktur przyrządowych GaAs/AlGaAs z warstwami o ciągłej zmianie składu.





Rys. 3.19. Zależność szybkości trawienia Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As od składu

### 3.2.2. Wytwarzanie metalizacji kontaktów omowych do p<sup>+</sup>-GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As

Ważnym aspektem opracowania technologii przyrządowych fotodetektorów z gradientowym obszarem czynnym było uzyskanie kontaktów omowych do testowych struktur przyrządowych o ciągłej zmianie składu. [109] Kontakty takie powinny mieć niską rezystancję charakterystyczną oraz być stabilne w temperaturze do 400°C. Wymagało to:

- wyboru odpowiednich układów materiałowych metalizacji,
- doboru warunków przygotowania podłoża przed naniesieniem metalizacji (mycie podłoża),
- opracowania warunków nanoszenia metalizacji,
- opracowania warunków formowania kontaktów (wygrzewania).

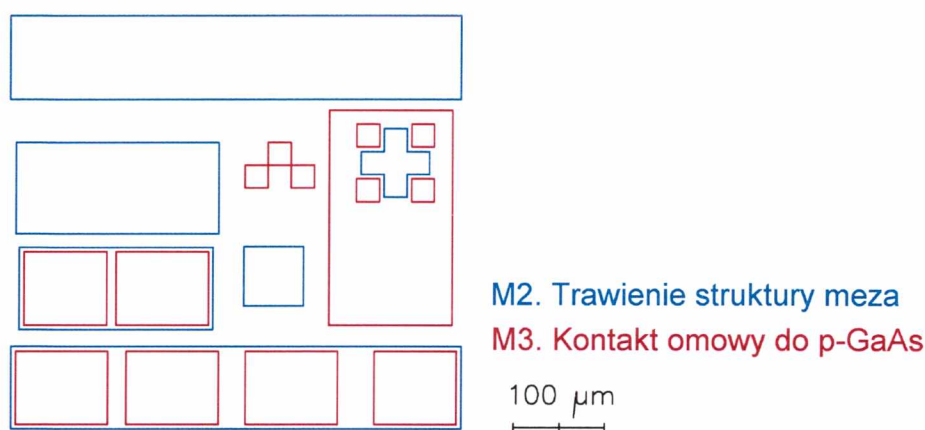
Powierzchnia półprzewodnika przed naniesieniem metalizacji była trawiona chemicznie wg procedury standardowej dla GaAs (mycie w roztworze HCl:H<sub>2</sub>O (1:1) przez 30 sek., płukanie w wodzie dejonizowanej) [91] w celu usunięcia tlenków samoistnych. Następnie wytwarzana była techniką lift-off metalizacja wielowarstwowa Ti/Pt/Ni metodą naparowywania przy pomocy działa elektronowego, na którą z grzejnika oporowego nanoszono warstwę Au. Wytworzona wielowarstwowa była poddawana formowaniu termicznemu w celu zmniejszenia naprężeń pomiędzy warstwą metaliczną i podłożem oraz w celu uzyskania pożądanych charakterystyk prądowo-napięciowych kontaktu omowego. Kryterium wyboru odpowiedniej procedury wytwarzania kontaktów była dobra adhezja warstwy metalicznej do podłoża, liniowość charakterystyki I-U oraz mała rezystancja charakterystyczna kontaktu omowego. Kontakt metaliczny wykonywany był do cienkiej (~20 nm) i silnie domieszkowanej warstwy GaAs:Zn ( $N > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) pełniącej rolę warstwy zabezpieczającej

warstwę AlGaAs przed samoistnym utlenieniem oraz odpowiadającej za niską rezystancję charakterystyczną kontaktu omowego.

Do wyznaczenia rezystancji charakterystycznej kontaktów wykorzystana została metoda TLM (transfer length method) [110]. Struktury testowe TLM wykonane były wg procedury:

- trawienie wysp mesa w roztworze  $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$  (1:1:40),
- wytworzenie okien  $80\text{ }\mu\text{m} \times 90\text{ }\mu\text{m}$  z odstępem  $10\text{ }\mu\text{m}$  do lift-off na wyspach,
- usunięcie tlenku samoistnego z powierzchni próbki w roztworze  $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$  (1:1),
- nanoszenie metalizacji metodą parowania przy ciśnieniu  $< 10^{-6}$  mbar,
- lift-off metalizacji.

Zastosowane maski fotolitograficzne zostały opisane w dodatku C, natomiast schematycznie układ struktury testowej TLM na powierzchni próbki przedstawiono na rysunku 3.20.

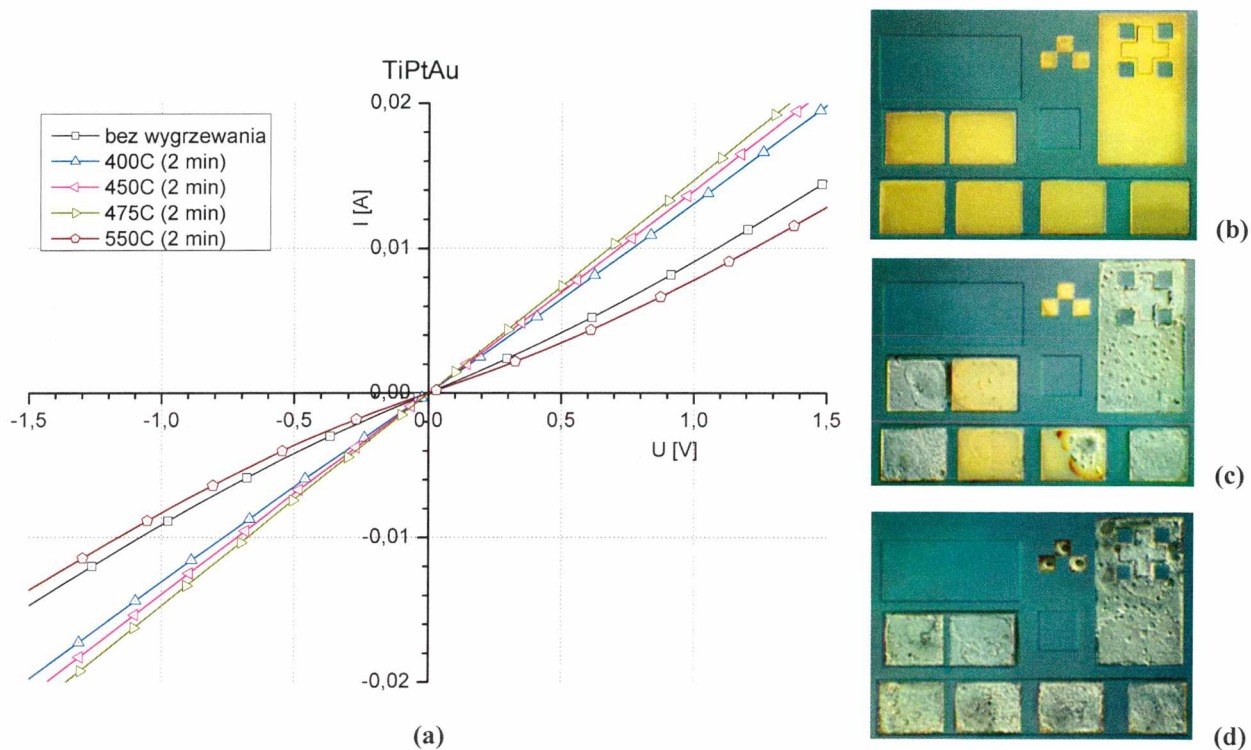


Rys. 3.20. Układ struktury testowej TLM do pomiaru parametrów metalizacji

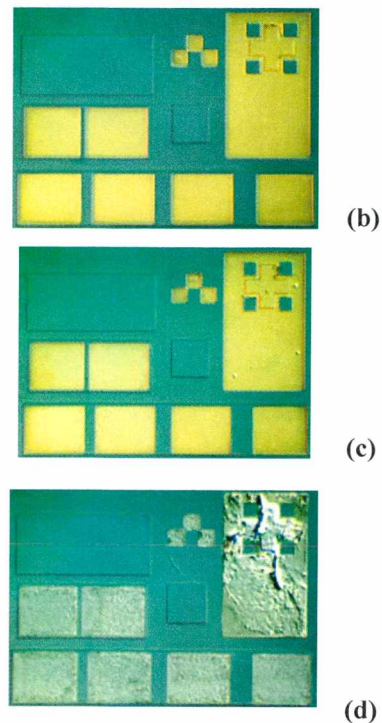
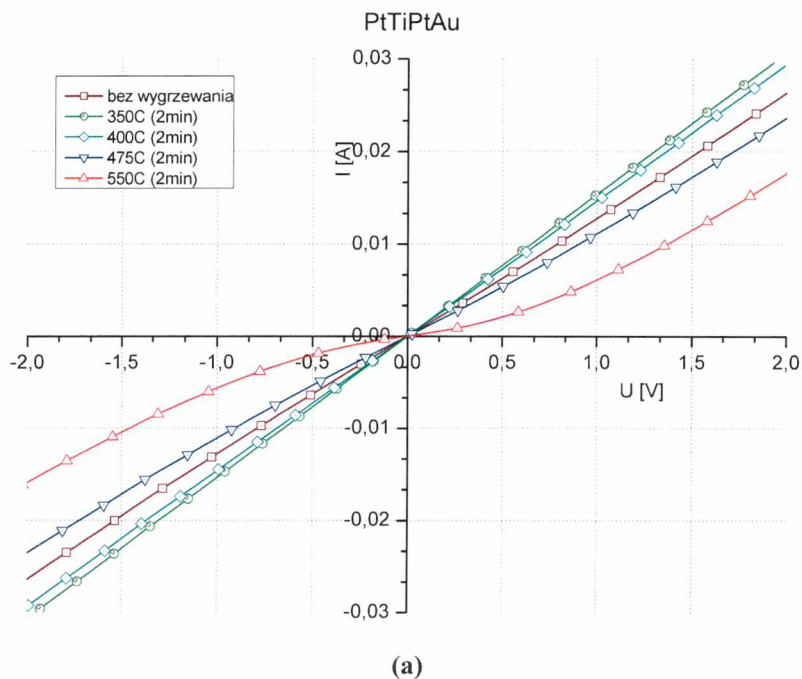
Rodzaj metalizacji wielowarstwowej dobrany został na podstawie wcześniejszych badań prowadzonych w Wydziałowym Zakładzie Mikroelektroniki i Nanotechnologii Politechniki Wrocławskiej. Badane były następujące rodzaje wielowarstw metalicznych: Ti/Pt/Au (5/30/150 nm), Pt/Ti/Pt/Au (5/5/30/150 nm) i Pt/Ti/Ni/Au (5/5/30/150 nm). Warstwa tytanu odpowiedzialna jest za poprawę adhezji wielowarstwy do powierzchni półprzewodnika oraz pełni rolę bariery przeciwdyfuzyjnej, natomiast warstwa złota obniża rezystancję charakterystyczną kontaktu. Płatyna odpowiada za omowy charakter kontaktu. Zbadany został wpływ formowania termicznego kontaktów metodą RTP (rapid thermal annealing) [111] na ich parametry elektryczne. Kolejne cykle wygrzewania trwały 2 min. i wykonywane były w zakresie temperatur 350 – 550 °C. Wyniki pomiarów I-U prowadzonych w temperaturze pokojowej przedstawione są, na rysunku 3.21a, rysunku 3.22a oraz rysunku 3.23a, natomiast obliczone na ich podstawie rezystancje charakterystyczne zebrano w tabeli 3.6.



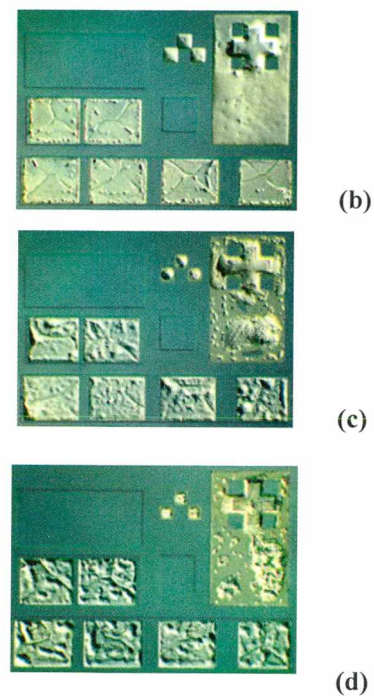
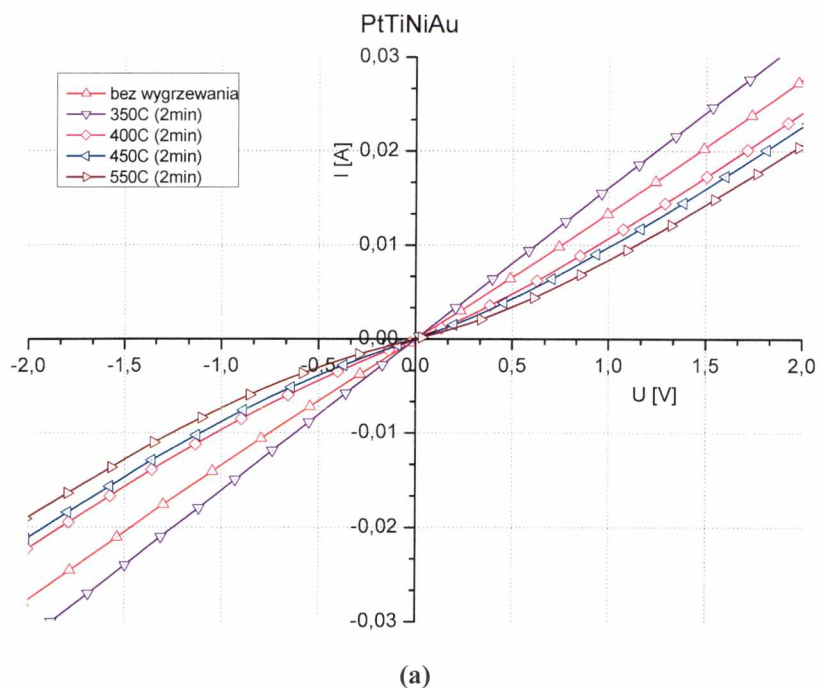
Na rysunku 3.21b-d, rysunku 3.22b-d oraz rysunku 3.23b-d przedstawiono zdjęcia mikroskopowe struktur testowych TLM wielowarstw Ti/Pt/Au, Pt/Ti/Pt/Au i Pt/Ti/Ni/Au poddanych obróbce termicznej RTA.



Rys. 3.21. Wielowarstwa Ti(5 nm)/Pt(30 nm)/Au(150 nm): charakterystyka prądowo-napięciowa zmierzona tuż po osadzeniu oraz po formowaniu termicznym (a); zdjęcia mikroskopowe struktur testowych TLM po wygrzaniu w temperaturze 400°C (b), 500°C (c) i 550°C (d)



Rys. 3.22. Wielowarstwa Pt(5 nm)/Ti(5 nm)/Pt(30 nm)/Au(150 nm): charakterystyka prądowo-napięciowa zmierzona tuż po osadzeniu oraz po formowaniu termicznym (a); zdjęcia mikroskopowe struktur testowych TLM po wygrzaniu w temperaturze 400°C (b), 500°C (c) i 550°C (d)



Rys. 3.23. Wielowarstwa Pt(5 nm)/Ti(5 nm)/Ni(30 nm)/Au (150 nm): charakterystyka prądowo-napięciowa zmierzona tuż po osadzeniu oraz po formowaniu termicznym (a); zdjęcia mikroskopowe struktur testowych TLM po wygrzaniu w temperaturze 400°C (b), 500°C (c) i 550°C (d)

Tab. 3.6. Wyniki pomiaru rezystancji charakterystycznej kontaktów omowych do wielowarstwy GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As

| Temperatura<br>wyrzewania<br>[°C] | Rezystancja charakterystyczna [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ] |                                   |                                   |
|-----------------------------------|--------------------------------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
|                                   | Ti/Pt/Au                                                     | Pt/Ti/Pt/Au                       | Pt/Ti/Ni/Au                       |
| Bez wygrzewania                   | Nieliniowa<br>charakterystyka I-U                            | $1.4 \cdot 10^{-5}$               | $1.4 \cdot 10^{-5}$               |
| 350                               | $2.8 \cdot 10^{-5}$                                          | $1.4 \cdot 10^{-5}$               | $1.4 \cdot 10^{-5}$               |
| 400                               | $2.8 \cdot 10^{-5}$                                          | $2.2 \cdot 10^{-5}$               | Nieliniowa<br>charakterystyka I-U |
| 425                               | $2.8 \cdot 10^{-5}$                                          | $3 \cdot 10^{-5}$                 |                                   |
| 450                               | $2.8 \cdot 10^{-5}$                                          | $3.6 \cdot 10^{-5}$               |                                   |
| 475                               | $3.2 \cdot 10^{-5}$                                          | $4.8 \cdot 10^{-5}$               |                                   |
| 500                               | $6.4 \cdot 10^{-5}$                                          | Nieliniowa<br>charakterystyka I-U |                                   |
| 550                               | Nieliniowa<br>charakterystyka I-U                            |                                   |                                   |

Przeprowadzone badania wskazały na kluczową rolę warstwy platyny, jako odpowiedzialnej za tworzenie kontaktu omowego do półprzewodnika GaAs typu p. Zarówno metalizacja Pt/Ti/Pt/Au jak i Pt/Ti/Ni/Au tworzyły kontakt omowy o rezystancji charakterystycznej  $1.4 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$  bez formowania termicznego. Natomiast wygrzewanie wielowarstwy Ti/Pt/Au przez 2 min. w temp. 350°C spowodowało linearyzację charakterystyki I-U kontaktu. Dzieje się tak dlatego, że w trakcie wygrzewania atomy platyny dyfundują przez warstwę tytanu do powierzchni półprzewodnika formując kontakt omowy.

Wewnętrzna warstwa Pt w wielowarstwie Pt/Ti/Pt/Au raz Ni w wielowarstwie Pt/Ti/Ni/Au pełnią rolę bariery dyfuzyjnej ograniczającej migrację atomów złota w kierunku powierzchni półprzewodnika. Wygrzewanie metalizacji Pt/Ti/Ni/Au w temperaturach powyżej 350°C powodowało dramatyczne pogorszenie parametrów kontaktu do warstwy GaAs – zanik liniowej charakterystyki (rys 3.23a) wywołany dyfuzją niklu przez warstwę Pt/Ti. Ponadto zaobserwowano degradację powierzchni metalizacji (rys. 3.23b-d) spowodowaną rozpuszczaniem warstwy Au w warstwie Ni.

Wyniki badań wykazały użyteczność wielowarstwy Pt(5 nm)/Ti(5 nm)/Pt(30 nm)/Au(150 nm) jako kontaktu omowego do struktur GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As w zastosowaniach wysokotemperaturowych. Metalizacja odznacza się dobrą adhezją do podłoża, tworzy stabilny kontakt omowy o liniowej charakterystyce I-U i rezystancji charakterystycznej  $1.4 \cdot 10^{-5} - 4.8 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$  w temperaturze do 75°C.

## 4. Charakteryzacja warstw półprzewodnikowych z gradientem składu

Istotnym problemem badawczym było określenie przydatności wybranych metod pomiarowych do charakteryzacji materiału o ciągłej składzie składu.

### 4.1. Metody pojemnościowe

Wykonane struktury testowe służące do wytworzenia fotodetektorów z gradientowym obszarem czynnym charakteryzowane były metodami spektroskopii CV w celu określenia koncentracji domieszek. Wielowarstwy „as-grown” charakteryzowane były metodą ECV (*Electrochemical Capacitance Voltage*) – pomiar CV wspomagany trawieniem elektrochemicznym.

#### 4.1.1. Metoda ECV

Metoda ECV jest metodą niszczącą umożliwiającą określenie koncentracji nośników prądu w warstwach i strukturach półprzewodnikowych. Pomiar polega na pomiarze charakterystyki pojemnościowej złącza wytworzonego na granicy elektrolit-półprzewodnik. Istotą metody jest dobranie takiego elektrolitu, który tworzy złącze o charakterze prostującym do badanego półprzewodnika. W przypadku wytworzenia złącza Schottky’ego poniższe wyrażenia opisują grubość  $W_d$  i pojemność  $C$  warstwy zubożonej:

$$W_d = \left( \frac{2(\Phi_d - V)\epsilon_0\epsilon_r}{qN} \right)^{1/2}, \quad (4.1)$$

$$C = A_d \left( \frac{qN\epsilon_0\epsilon_r}{2(\Phi_d - V)} \right)^{1/2}. \quad (4.2)$$

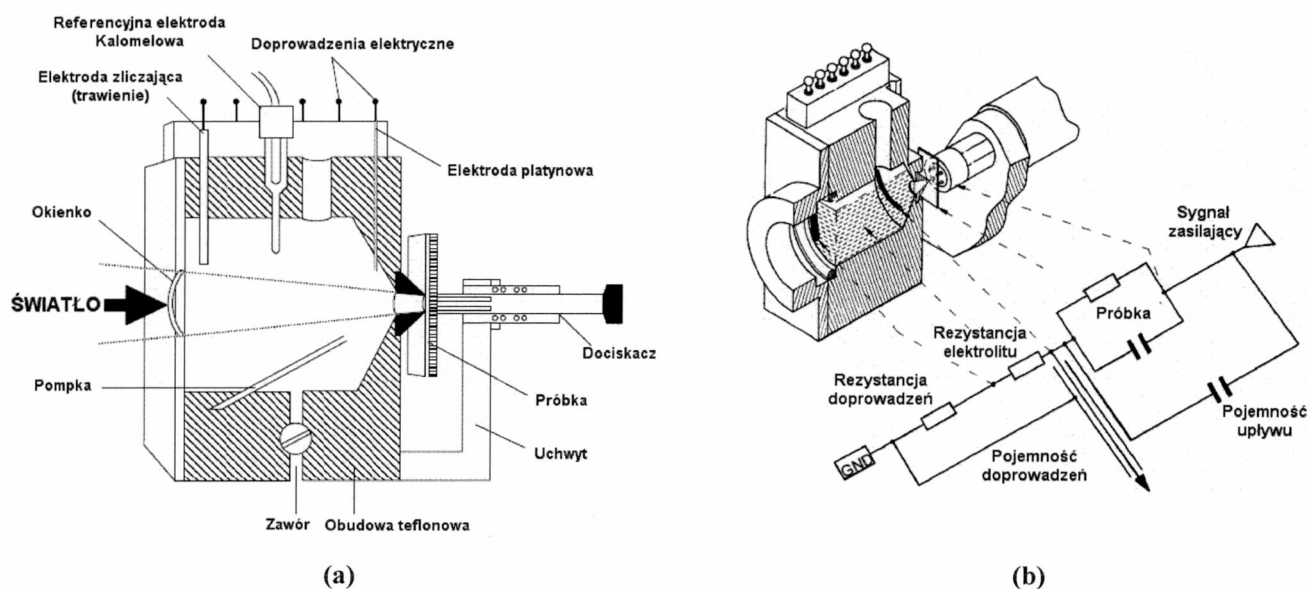
Stosując wzory (4.1) i (4.2) oraz znając parametry materiałowe badanego półprzewodnika oraz potencjał złącza elektrolit-półprzewodnik, na podstawie zmierzonej ch-ki C-V możliwe jest wyznaczenie koncentracji nośników w warstwie złącza. Podstawowym ograniczeniem klasycznej metody C-V jest ograniczona głębokość profilowania spowodowana koniecznością stosowania wysokich napięć polaryzujących i możliwością wystąpienia przebiccia elektrycznego badanej warstwy półprzewodnikowej. Tego ograniczenia nie ma metoda ECV, w której w trakcie pomiaru C-V stopniowo trawione jest mierzona warstwa.

W przypadku półprzewodnika typu p trawienie ograniczone jest transportem jonów między elektrolitem i trawionym materiałem, czyli prądem trawienia przy polaryzacji złącza elektrolit-półprzewodnik w kierunku przewodzenia. Głębokość trawienia  $W_r$  opisana jest prawem Faradaya dla elektrolizy.

Trawienie półprzewodnika typu n możliwe jest tylko wtedy, gdy w warstwie przypowierzchniowej półprzewodnika wygenerowane bądź wstrzyknięte zostaną dziury. W praktyce dziury generowane są w wyniku oświetlenia powierzchni światłem o długości fali krótszej od krawędzi absorpcji danego półprzewodnika. Trawienie materiału o n-typie przewodnictwa następuje przy polaryzacji złącza elektrolit-półprzewodnik w kierunku zaporowym. Szybkość trawienia zależy od natężenia oświetlenia. Podobnie jak w przypadku półprzewodnika typu p miarą szybkości trawienia jest prąd elektrolizy.

Pomiary ECV oraz PVS (opisane dalej) wykonane były w Zakładzie Mikroelektroniki i Nanotechnologii Politechniki Wrocławskiej na profilometrze PN4300PC firmy Bio-Rad. Schemat komórki elektrochemicznej przedstawiono na rysunku 4.1a. Komórka wypełniona jest roztworem Triton tworzącym kontakt elektryczny do powierzchni próbki oraz pełniącym jednocześnie rolę roztworu trawiącego. Potencjał elektrolitu ustalany jest względem referencyjnej elektrody kalomelowej, natomiast do trawienia elektrochemicznego wykorzystywana jest dodatkowa elektroda mierząca prąd trawienia. Pomiary I-V oraz C-V wykonywane są z wykorzystaniem elektrody platynowej, która przez roztwór wypełniający komórkę zamyka obwód elektryczny z próbką stanowiącą elektrodę roboczą. Do pomiarów spektralnych PVS oraz elektrochemicznego trawienia wspomaganego światłem wykorzystuje się zewnętrzny monochromator pracujący w zakresie 500 – 1000 nm. Powierzchnia próbki oświetlana jest przez wizjer wykonany w obudowie komórki elektrochemicznej. Pole powierzchni oświetlonej oraz trawionej definiowane jest przez średnicę pierścienia uszczelniającego pomiędzy komórką a badaną próbką. W zależności od rezystywności podłoża, na którym wykonana została badana warstwa epitaksjalna, możliwe jest wykorzystanie elektrod doprowadzanych do powierzchni próbki lub od spodniej strony podłoża.





Rys. 4.1. Schemat budowy komórki elektrochemicznej (a) oraz jej elektryczny schemat zastępczy (b), służącej do pomiarów ECV i PVS z wykorzystaniem profilometru PN4300PC firmy Bio-Rad [112]

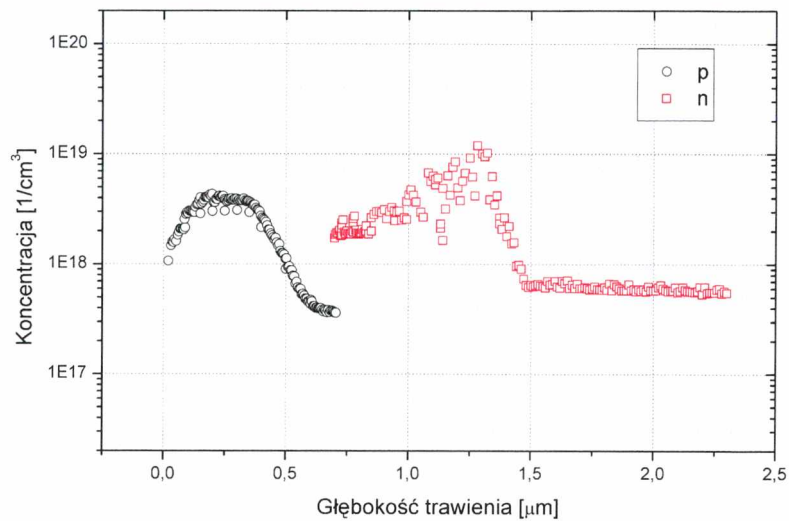
Pomiar materiału gradientowego metodą ECV obarczony jest błędem wynikającym z niejednorodności przenikalności dielektrycznej w badanym obszarze. Dlatego pomiary CV wykonywane były jednocześnie z pomiarami PVS umożliwiającymi określenie składu warstwy. Pozwalało to na przyjęcie odpowiednich materiałowych danych wejściowych w metodzie CV. Wyczerpujące informacje dotyczące tej techniki pomiarowej znaleźć można w pracy [112].

Przeprowadzono profilowanie szeregu struktur epitaksjalnych z warstwami o ciągłej zmianie składu. Na rysunku 4.2 przedstawiono schemat projektowanych struktur oraz wynik ich profilowania metodą ECV. Ważnym aspektem technologicznym wytwarzania warstw półprzewodnikowych o ciągłej zmianie składu jest kontrola i zachowanie stałego poziomu domieszkowania w warstwie. Zagadnienie to zostało szerzej opisane w rozdziale 3.1.2. Wyniki pomiarów ECV wykazały jednorodny poziom koncentracji nośników większościowych w warstwach  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  z gradientem składu.



|                                                                                                                                |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| p- GaAs (cap $\approx 20\text{nm}$ )                                                                                           |
| p- $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As} \searrow \text{GaAs}$ ( $d=1,2\mu\text{m}$ ,<br>$N_a=1\text{e}18 \text{ 1/cm}^3$ ) |
| n-GaAs ( $d=1,5\mu\text{m}$ , $N_d=1\text{e}18 \text{ 1/cm}^3$ )                                                               |
| n-GaAs (podłoże przew.)                                                                                                        |

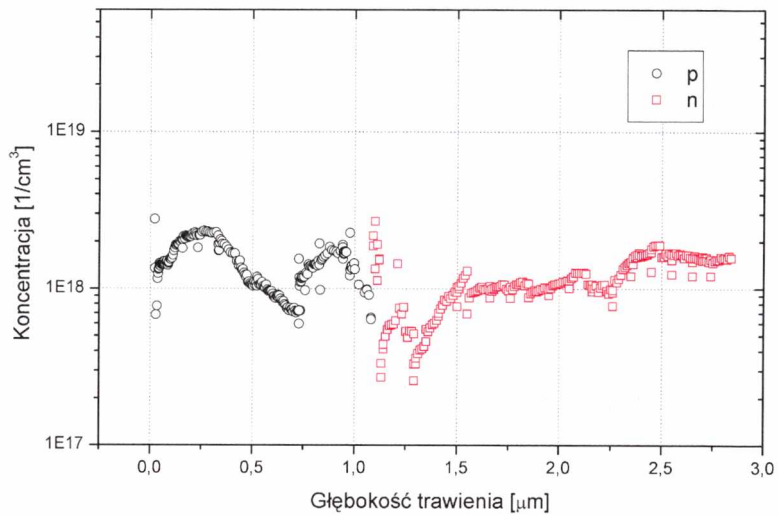
(a)



(b)

|                                                                                                                                  |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| p- GaAs (cap ok. 20nm)                                                                                                           |
| p- $\text{Al}_{0.45}\text{Ga}_{0.55}\text{As} \searrow \text{GaAs}$ ( $d=0,9\mu\text{m}$ ,<br>$N_a=1\text{e}18 \text{ 1/cm}^3$ ) |
| i- GaAs ( $d=400\text{nm}$ $N_d \approx 1\text{e}15 \text{ 1/cm}^3$ )                                                            |
| n-GaAs $\searrow \text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ ( $d=0,9\mu\text{m}$ ,<br>$N_d=1\text{e}18 \text{ 1/cm}^3$ )           |
| n- $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ ( $d=1\mu\text{m}$ ,<br>$N_d=1\text{e}18 \text{ 1/cm}^3$ )                          |
| n- $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As} \searrow \text{GaAs}$ ( $d=400\text{nm}$ ,<br>$N_d=1\text{e}18 \text{ 1/cm}^3$ )     |
| n-GaAs (podłoże przew.)                                                                                                          |

(c)

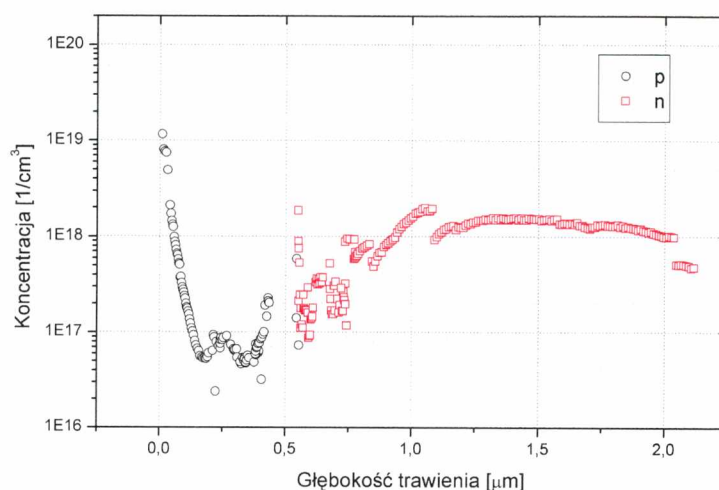


(d)

Rys. 4.2. Schemat projektowanej struktury epitaksjalnej (a,c,e,g) oraz zmierzony profil ECV koncentracji domieszek w wykonanych strukturach (b, d, f, h)

|                                                                                                                                 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| p- GaAs (cap $\approx 20\text{nm}$ , $N_a=1\text{e}18 \text{ 1/cm}^3$ )                                                         |
| p- $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As} \searrow \text{GaAs}$ ( $d=0,45\mu\text{m}$ ,<br>$N_a=1\text{e}17 \text{ 1/cm}^3$ ) |
| n-GaAs ( $d=1\mu\text{m}$ , $N_d=1\text{e}18 \text{ 1/cm}^3$ )                                                                  |
| n-GaAs (podłoże przew.)                                                                                                         |

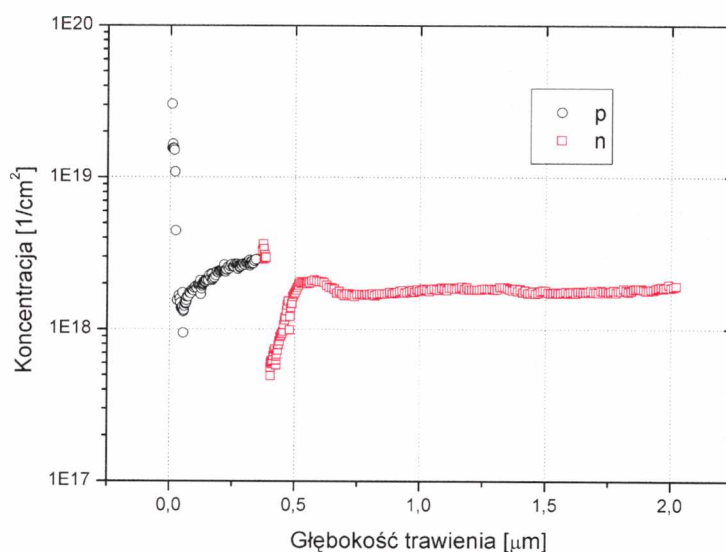
(e)



(f)

|                                                                                                                                 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| p- GaAs (cap $\approx 20\text{nm}$ , $N_a=1\text{e}17 \text{ 1/cm}^3$ )                                                         |
| p- $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As} \searrow \text{GaAs}$ ( $d=0,45\mu\text{m}$ ,<br>$N_a=1\text{e}18 \text{ 1/cm}^3$ ) |
| n-GaAs ( $d=1\mu\text{m}$ , $N_d=1\text{e}18 \text{ 1/cm}^3$ )                                                                  |
| n-GaAs (podłoże przew.)                                                                                                         |

(g)



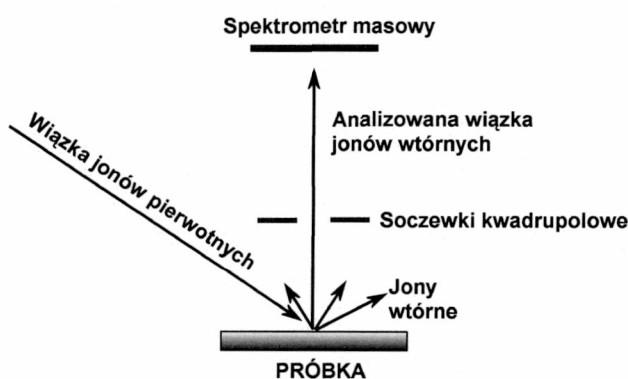
(h)

**Rys. 4.2.** Schemat projektowanej struktury epitaksjalnej (a,c,e,g) oraz zmierzony profil ECV koncentracji domieszek w wykonanych strukturach (b, d, f, h)

Przeprowadzone pomiary wykazały dużą przydatność metody ECV do charakteryzacji epitaksjalnych struktur GaAs/AlGaAs z warstwami o ciągłej zmianie składu. Przy analizie wyników konieczne było uwzględnienie specyfiki badanych próbek. W szczególności wymagane było przyjęcie odpowiedniego modelu zastępczego złącza półprzewodnik – elektrolit. Również istotna była znajomość składu badanego materiału, ponieważ dane te umożliwiały wyznaczanie parametrów złącza (np. grubość warstwy zubożonej opisanej wyrażeniem (4.1)) niezbędnych do wyznaczenia koncentracji nośników większościowych. W praktyce duży wpływ na jakość pomiarów miało doświadczenie osoby je wykonującej.

## 4.2. Metoda SIMS

Spektroskopia mas jonów wtórnych – SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) jest jedną z najczulszych metod badania ciała stałego umożliwiającą analizę zawartości pierwiastków na poziomie ppm-ppb. W metodzie tej zogniskowana na powierzchni próbki wiązka jonów służy do rozpylania materiału. W wyniku oddziaływania jonów z atomami próbki następuje emisja elektronów, neutralnych i zjonizowanych atomów, molekuł oraz fotonów. Wybite z powierzchni jony poddawane są przyspieszeniu w polu magnetycznym i separowane ze względu na masę i ładunek. Dzięki temu możliwa jest interpretacja składu powierzchni próbki w postaci spektrum masowego, czyli koncentracji atomów w funkcji masy w zależności do krotności zjonizowania. Schematycznie zasadę działania spektrometru mas jonów wtórnych przedstawiono na rysunku 4.3.



Rys. 4.3. Zasada pomiaru SIMS

Ponieważ SIMS jest metodą niszczącą polegającą na trawieniu próbki, możliwe jest przeprowadzenie analizy profilowej. Jako źródło jonów pierwotnych wykorzystuje się wiązki  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{Ar}^+$  i  $\text{Ga}^+$  przyspieszanych do energii od 1 do 30 keV. Szybkość trawienia zależy od energii kinetycznej jonów, kąta bombardowania próbki oraz rodzaju rozpylanego materiału. Głębokość oddziaływania jonów pierwotnych z atomami próbki rośnie proporcjonalnie do ich energii kinetycznej dlatego wraz ze wzrostem szybkości trawienia zwiększa się również głębokość zbierania informacji o składzie rozpylonego materiału. Wydajność trawienia liczona jako stosunek ilości rozpylonych cząstek do ilości jonów pierwotnych waha się między 0,05 a 0,15 co odpowiada szybkości trawienia 0,5 do 5 nm/s. Strumień jonów wtórnych pochodzi z powierzchni próbki – z głębokości do 1 nm. Rozdzielczość profilowania w głąb próbki uzależniona jest od gładkości powierzchni. Ponieważ wiązka jonów pierwotnych ma rozkład Gaussa dlatego obszar trawienia musi być większy od obszaru analizy powierzchni.

#### 4.2.1. Metoda TOF-SIMS

Metoda TOF-SIMS (time of flight secondary ion mass spectroscopy) jest metodą spektroskopii, w której analizę składu rozpylonego materiału próbki dokonuje się przez pomiar czasu przelotu rozpylonych jonów i zjonizowanych molekuł z próbki do detektora. Źródło jonów pierwotnych pracuje w trybie impulsowym cyklicznie wybijając z powierzchni próbki zjonizowane cząstki, które następnie są przyspieszane w polu elektrostatycznym zyskując energię kinetyczną  $E_k$  opisaną wyrażeniem:

$$E_k = eU_0 = \frac{mV^2}{2}, \quad (4.3)$$

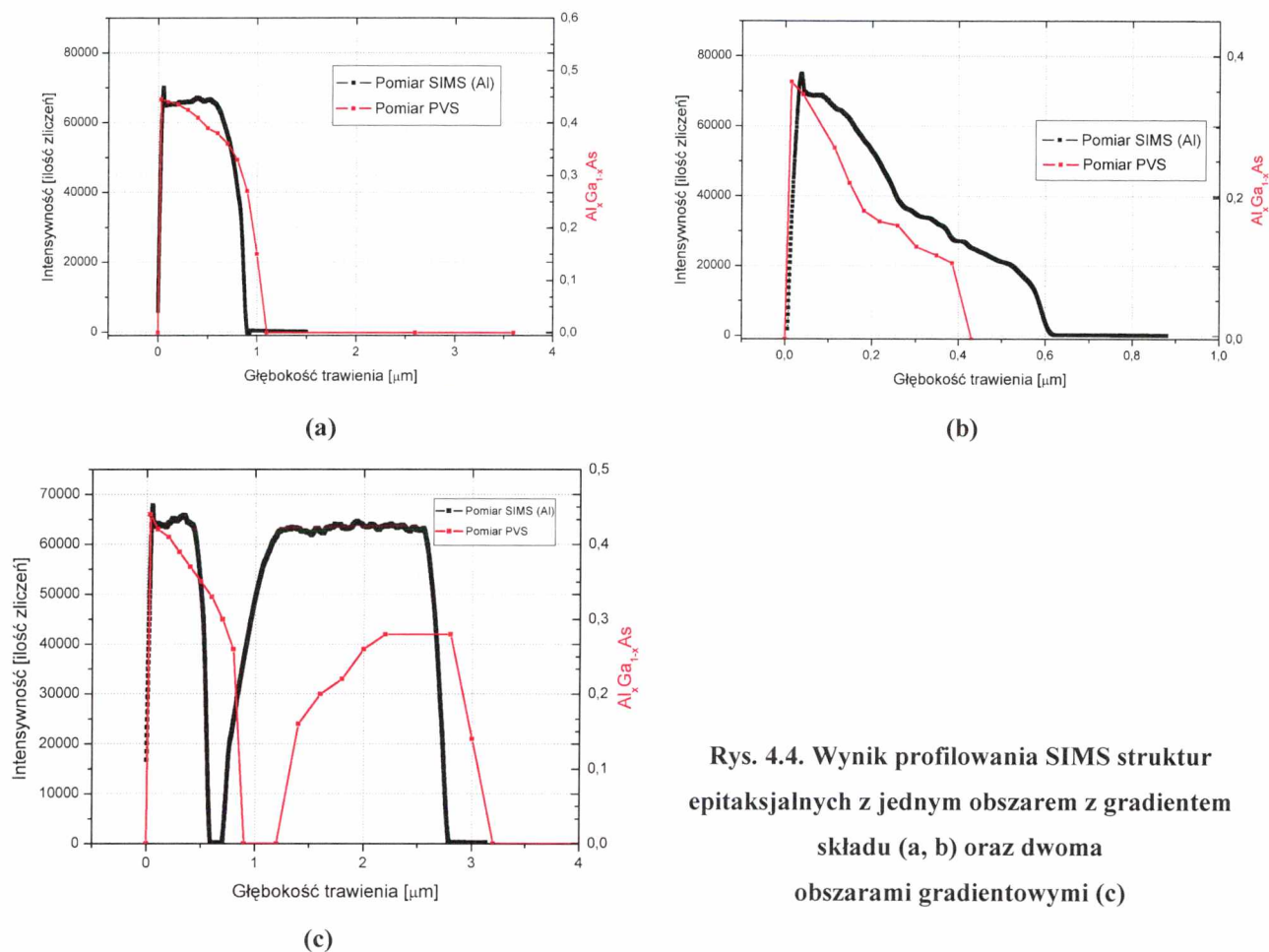
gdzie:  $U_0$  jest napięciem przyspieszającym,  $m$  - masą cząstki a  $V$  jej prędkością przelotu. Ze wzoru (4.3) wynika, że jony i molekuly o niższej masie będą miały większą prędkość przelotu przy stałym napięciu przyspieszającym, czyli zostaną zarejestrowane w spektrometrze masowym szybciej niż cząstki cięższe. Czas przelotu wyrazić można następującym równaniem:

$$t = \frac{L}{\sqrt{\frac{2eU_0}{m}}}, \quad (4.4)$$

gdzie  $L$  jest efektywną długością spektrometru.

Do badania gradientowych struktur GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As wykorzystano spektroskop SIMS IV firmy Ion-TOF znajdujący się w Instytucie Techniki Laserowej w Bratysławie. Profilowanie składu próbek wykonywane było przy pomocy niskoenergetycznych wiązek O<sub>2</sub><sup>+</sup> oraz Cs<sup>+</sup>. Obszar trawienia i analizy wynosił odpowiednio 300 μm × 300 μm i 80 μm × 80 μm. Średnia szybkość rozpylania, zależna od składu badanego materiału, wynosiła około 0,8-0,9 nm/s dla wiązki jonów O<sub>2</sub><sup>+</sup> o energii 2 keV oraz 0,4 - 0,6 nm/s dla wiązki Cs<sup>+</sup> o energii 2 keV.

Wyniki pomiarów SIMS struktur epitaksjalnych z warstwami o ciągłej zmianie składu przedstawiono na rysunku 4.4. Dla porównania zamieszczono wyniki pomiarów PVS i ECV tych samych struktur.



**Rys. 4.4. Wynik profilowania SIMS struktur epitaksjalnych z jednym obszarem z gradientem składu (a, b) oraz dwoma obszarami gradientowymi (c)**

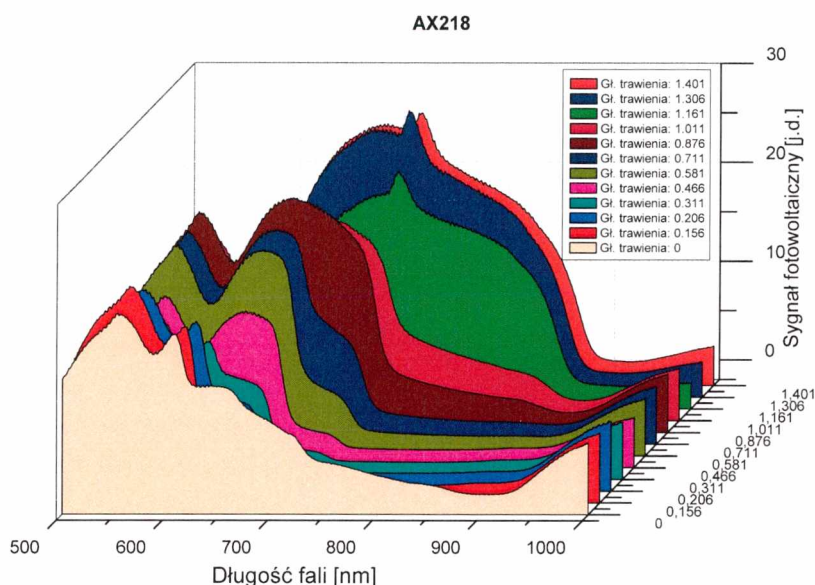
Analiza wyników spektroskopii SIMS jest zadaniem złożonym a analiza warstw o ciągłej zmianie składu dodatkowo komplikuje to zadanie. Podstawowym problemem jest oznaczanie szybkości rozpylania materiału oraz przeliczanie intensywności detekowanej wiązki jonów danego pierwiastka na skład procentowy materiału próbki. W praktyce konieczna jest kalibracja danego stanowiska pomiarowego w celu wyznaczenia tych parametrów, co wymaga wytworzenia szeregu próbek testowych o różnym składzie. Ze względu na ograniczoną dostępność do techniki pomiarowej, kalibracja nie została przeprowadzona, dlatego przedstawione wyniki obarczone są pewnym błędem. W takiej sytuacji pomiary SIMS stanowią źródło informacji nie tyle ilościowej co jakościowej o strukturze wewnętrznej półprzewodnikowych warstw z gradientem składu. Niemniej jednak metoda, po przeprowadzeniu kalibracji, będzie bardzo wartościowa do charakteryzacji struktur GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  z warstwami o ciągłej zmianie składu.



### 4.3. Metody optyczne

#### 4.3.1. Metoda PVS

Metoda PVS (*Photo-Voltage Spectroscopy*) opiera się na pomiarze fotoprądu generowanego w warstwie półprzewodnikowej pod wpływem oświetlenia. Badając charakterystyki spektralne (długofalową krawędź absorpcji) można wyznaczyć szerokości przerwy energetycznej badanego materiału, a w rezultacie np. zawartości glinu w warstwie  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . Ograniczeniem metody jest możliwość identyfikacji co najwyżej związków potrójnych. Na rysunku 4.5 przedstawiono przykładowy wynik pomiaru PVS warstwy  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  o schodkowo zmieniającym się profilu zawartości glinu. Metoda uzupełniona była o trawienie elektrochemiczne umożliwiające profilowanie przestrzenne próbki.



Rys. 4.5. Przykładowy wynik profilowania PVS warstwy  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  o zmiennej zawartości glinu

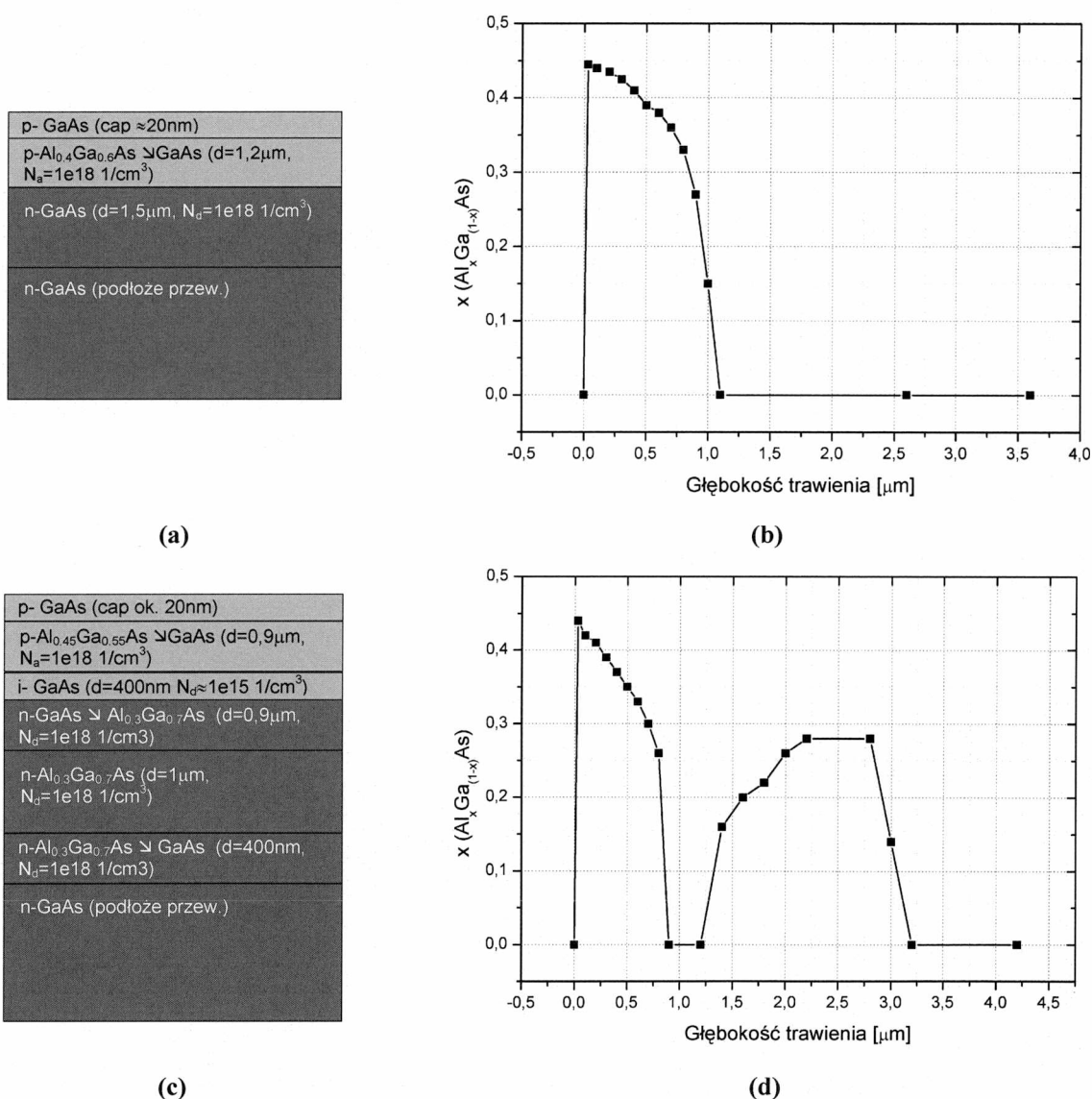
Wyznaczenie długofalowej krawędzi absorpcji badanego materiału polega na analizie funkcyjnej krzywych pomiarowych – znalezieniu punktów przegięcia. Następnie na podstawie zmierzonej szerokości przerwy energetycznej materiału możliwe jest określenie składu pierwiastkowego.

Opisana metoda wyznaczania składu jest uniwersalna, choć wymaga znajomości przybliżonej struktury badanej próbki w celu poprawnej interpretacji wyniku. W zastosowaniu do półprzewodnikowych warstw z gradientem składu konieczne jest uwzględnienie głębokości zbierania wygenerowanych pod wpływem światła nośników prądu, ponieważ może to w znaczny sposób wpływać na określenie składu materiału.



Pomiary PVS wykonane były w Zakładzie Mikroelektroniki i Nanotechnologii Politechniki Wrocławskiej na profilometrze PN4300PC firmy Bio-Rad (opisanym w rozdziale 4.1.1) wyposażonym w przystawkę umożliwiającą pomiar charakterystyki spektralnej sygnału fotowoltaicznego w zakresie 500 – 1000 nm. Zaletą stosowanej w urządzeniu komórki fotochemicznej (rys. 4.1) jest możliwość wykonywania pomiarów warstw epitaksjalnych bez konieczności wcześniejszego wytwarzania kontaktów metalicznych.

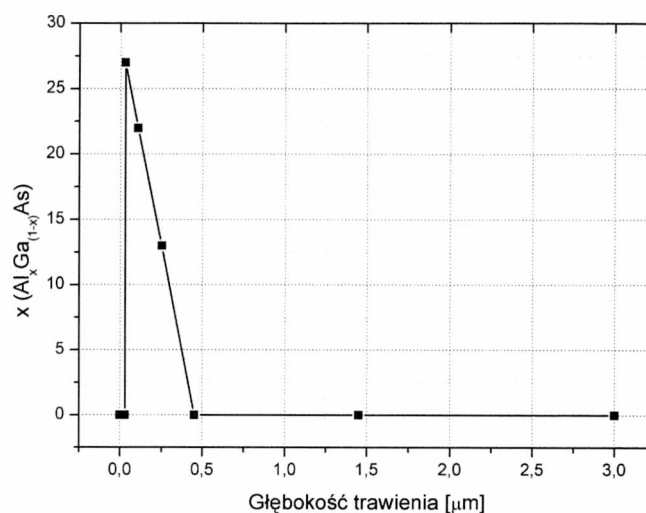
Wyniki profilowania PVS struktur z warstwami o ciągłej zmianie składu przedstawiono na rysunku 4.6 i 4.7. Dla porównania na wcześniej przedstawionym rysunku 4.4 pokazano jednocześnie wynik profilowania struktur metodami PVS i SIMS.



**Rys. 4.6. Schemat projektowanej struktury epitaksjalnej (a,c,) oraz zmierzony profil składu wykonanych struktur sporządzony na podstawie pomiaru PVS (b, d)**

|                                                                                                                           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| p- GaAs (cap $\approx 20\text{nm}$ , $N_a=1\text{e}18\text{ 1/cm}^3$ )                                                    |
| p- $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ $\text{AlGaAs}$ ( $d=0,45\mu\text{m}$ ,<br>$N_a=1\text{e}17\text{ 1/cm}^3$ ) |
| n-GaAs ( $d=1\mu\text{m}$ , $N_d=1\text{e}18\text{ 1/cm}^3$ )                                                             |
| n-GaAs (podłoże przew.)                                                                                                   |

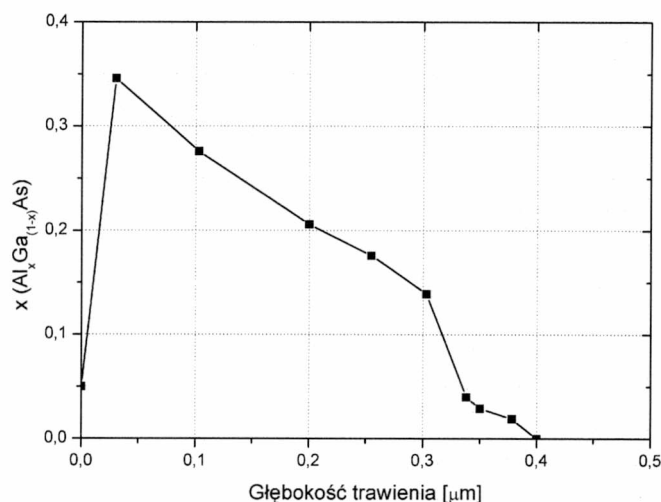
(a)



(b)

|                                                                                                                           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| p- GaAs (cap $\approx 20\text{nm}$ , $N_a=1\text{e}17\text{ 1/cm}^3$ )                                                    |
| p- $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ $\text{AlGaAs}$ ( $d=0,45\mu\text{m}$ ,<br>$N_a=1\text{e}18\text{ 1/cm}^3$ ) |
| n-GaAs ( $d=1\mu\text{m}$ , $N_d=1\text{e}18\text{ 1/cm}^3$ )                                                             |
| n-GaAs (podłoże przew.)                                                                                                   |

(c)



(d)

Rys. 4.7. Schemat projektowanej struktury epitaksjalnej (a,c) oraz zmierzony profil składu wykonanych struktur sporządzony na podstawie pomiaru PVS (b, d)

Ponieważ metoda PVS jest metodą pośrednią wyznaczania składu warstw półprzewodnikowych, polegającą na analizie widma sygnału fotowoltaicznego, obarczona jest ona pewnymi błędami interpretacyjnymi. Do prawidłowej analizy wyników konieczna jest znajomość zarówno przybliżonej struktury badanej próbki jak i znajomość zjawisk elektro-optycznych zachodzących w badanym materiale. Przede wszystkim metoda nie jest powierzchniowa. Objętość charakteryzowanego materiału definiowana jest przez rozmiar wiązki oświetlającej oraz głębokość zbierania złącza elektrolit-półprzewodnik. Oznacza to, że sygnał PVS pochodzi od materiału na powierzchni oraz materiału w objętości. Może to w znaczący sposób wpływać na wyniki pomiaru cienkich warstw materiału o większej przerwie wzbronionej na materiale

o mniejszej przerwie wzbronionej np. AlAs na GaAs. W takim wypadku sygnał od GaAs będzie „maskował” sygnał fotowoltaiczny pochodzący z AlGaAs. Innym czynnikiem wprowadzającym błąd pomiarowy jest występowanie w strukturze lokalnych silnych pól elektrycznych zaburzających rozptył generowanych w wyniku oświetlenia półprzewodnika nośników prądu. Pola te mogą zarówno zwiększać jak i zmniejszać obszar wychwytu nośników a co za tym idzie zmniejszać lub zwiększać rozdzielczość pomiaru.

W przypadku struktur GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As z warstwami o ciągłej zmianie składu oba wymienione wcześniej czynniki mogą zakłócać profilowanie składu metodą PVS. Występowanie pola elektrycznego związanego z zakrzywieniem pasm pochodzącym od gradientu szerokości przerwy wzbronionej oraz niejednorodności domieszkowania kryształu w objętości, istotnie wpływa na jakość pomiaru. Odrębnym problemem jest jednorodność oraz nieselektywność trawienia materiału, która decyduje o błędach pomiaru głębokości. W każdym wypadku przy analizie i interpretacji wyników profilowania konieczna jest świadomość możliwości występowania czynników wprowadzających, często niemierzalny, błąd pomiaru. Nieodzowne w tym zakresie jest doświadczenie osób wykonujących i interpretujących wynik.

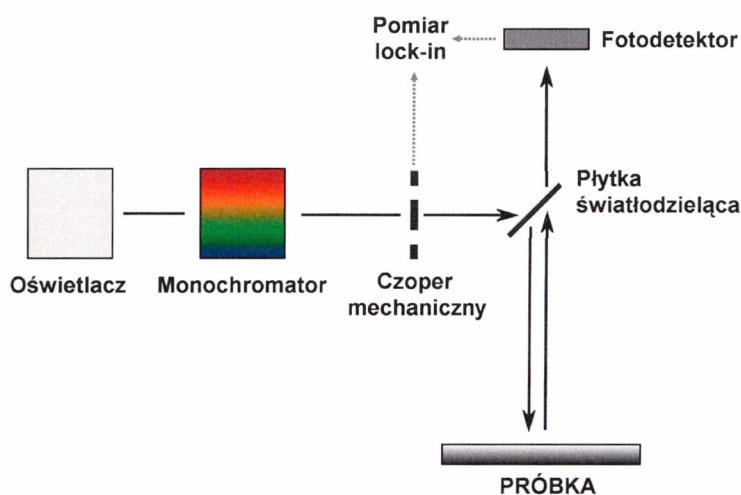
#### **4.3.2. Fotoodbicie**

Szybka i jednocześnie stosunkowo prosta w implementacji metodą charakteryzacji warstw i struktur półprzewodnikowych jest fotoodbicie. Umożliwia pośredni pomiar składu oraz grubości wielowarstw półprzewodnikowych.

Od szeregu lat do charakteryzowania powierzchni oraz międzypowierzchni struktur półprzewodnikowych stosuje się fotoodbicie z modulowanym pobudzeniem optycznym lub elektrycznym [113, 114, 115, 116]. Metoda ta umożliwia pomiar energii przejść między pasmami i między poszczególnymi poziomami energetycznymi w materiale półprzewodnikowym. Standardowo do pomiaru używa się dwu źródeł promieniowania elektromagnetycznego. Pierwsze, nazywane pobudzającym emituje światło o długości fali krótszej od wynikającej z przerwy energetycznej badanego półprzewodnika w celu wzbudzenia nośników prądu ze stanu podstawowego do wzbudzonego. Drugie, przestrajane w szerokim zakresie, źródło światła służy do pomiaru odbicia od powierzchni próbki. W celu odseparowania sygnału pobudzającego od pomiarowego, wiązka pobudzająca modulowana jest czasowo, a sygnał odbity od powierzchni jest filtrowany. Pobudzenie optyczne lub elektryczne nośników prądu powoduje zmiany w widmie odbiciowym. Dzięki temu uzyskuje się informację o strukturze energetycznej badanych obiektów. Trudno jest jednak jednoznacznie określić ich parametry fizyczne takie jak skład i grubość.

Do badania gradientowych struktur  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  wykorzystano zmodyfikowaną metodę fotoodbicia. Różnica pomiędzy opisaną powyżej klasyczną spektroskopią modulacyjną i stosowaną w Wydziałowym Zakładzie Mikroelektroniki i Nanotechnologii polegała na bezpośrednim pomiarze odbicia bez zastosowania dodatkowego źródła pobudzającego. Schemat układu pomiarowego przedstawiono na rysunku 4.8. Stanowisko pomiarowe składało się z:

- oświetlacza (lampa halogenowa),
- monochromatora siatkowego firmy Yobin Ivore,
- czopera mechanicznego sprzężonego z fotodetektorem za pomocą miernika lock-in (PARC5301A),
- toru optycznego.



Rys. 4.8. Schemat układu do pomiaru odbicia światła

Stanowisko pomiarowe zostało zestawione w taki sposób, aby po prostej modyfikacji, możliwe było przeprowadzanie pomiarów charakterystyk spektralnych fotodetektorów (rozdział 5.1). Pomiary odbicia światła pośrednio posłużyły do wyznaczenia wewnętrznej sprawności kwantowej wytworzonych fotodetektorów z gradientowym obszarem czynnym. Wraz z opracowanym oprogramowaniem służącym do obliczania teoretycznych widm odbiciowych umożliwiły wyznaczenie składu i grubości warstw epitaksjalnych w których wykonano detektory.

Jednoznaczne powiązanie widma odbiciowego ze strukturą badanej próbki jest niezwykle trudne, ponieważ jest ono funkcją uwikłaną wielu parametrów. Analityczne wyznaczenie takiego widma w przypadku struktur wielowarstwowych jest niemożliwe – konieczne jest stosowanie metod numerycznych. Również odtworzenie struktury badanej próbki na podstawie pomiaru jest bardzo trudne. Jednak znając przybliżoną strukturę badanej próbki oraz dysponując modelem

matematycznym fotoodbicia możliwe jest dopasowanie eksperymentalnej i teoretycznej charakterystyki widmowej.

Określenie struktury wewnętrznej wielowarstwy na podstawie widm odbiciowych wymaga zrozumienia zjawisk optycznych i falowych zachodzących w warstwach i na międzywarstwach badanej próbki. Główne zjawiska fizyczne decydujące o kształcie charakterystyki spektralnej to:

- odbicie światła (związane ze zmianą części rzeczywistej zespolonego współczynnika załamania światła),
- załamanie światła (związane ze zmianą części rzeczywistej zespolonego współczynnika załamania światła),
- absorpcja światła (związane ze zmianą części urojonej zespolonego współczynnika załamania światła),
- rozpraszanie światła (związane z jednorodnością materiału),
- interferencja światła (związana z rozkładem przestrzennym współczynnika załamania światła w strukturze).

Do najważniejszych czynników wpływających na widmo odbiciowe, związanych z właściwościami badanej próbki, należą:

- struktura powierzchni próbki:
  - gładkość powierzchni (wpływająca na rozpraszanie światła),
- wewnętrzna struktura próbki:
  - skład poszczególnych warstw (wpływający na odbicie i absorpcję światła),
  - grubość poszczególnych warstw (wpływająca na tłumienie oraz interferencję światła),
  - jednorodność materiału (wpływająca na rozpraszanie światła).

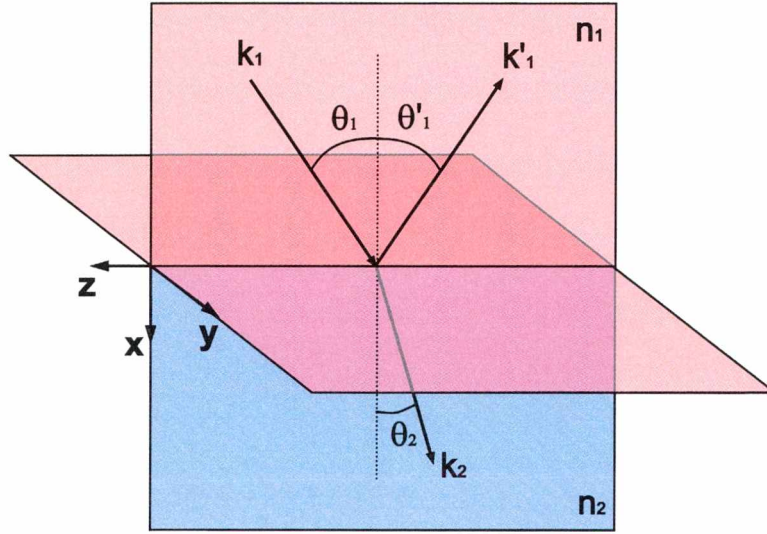
Do obliczenia teoretycznych widm odbiciowych opracowany został model matematyczny uwzględniający załamanie i Fresnelowskie odbicie światła na granicy dwu ośrodków, absorpcję oraz interferencję światła w ośrodku. Model matematyczny uwzględnia kąt oświetlenia próbki oraz typ polaryzacji światła.

### **Model matematyczny fotoodbicia**

Rozpatrzmy falę elektromagnetyczną na granicy dwu ośrodków izotropowych o współczynnikach załamania  $n_1$  i  $n_2$  [117]. Padająca fala na granicę ośrodków ulega załamaniu oraz odbiciu, przy czym linie pól na granicy załamują się z zachowaniem ciągłości składowych stycznych wektorów natężenia pola elektrycznego  $\mathbf{E}$  i magnetycznego  $\mathbf{H}$  oraz składowych



normalnych wektorów indukcji elektrycznej  $\mathbf{D}$  i magnetycznej  $\mathbf{B}$ . Przy przejściu przez granicę ośrodków częstość  $\omega$  fali EM nie ulega zmianie.



Rys. 4.9. Odbicie i załamanie fali na granicy dwu ośrodków o współczynnikach załamania  $n_1$  i  $n_2$

Przyjmuje się następujące założenia (rys. 4.9):

- kąt padania  $\theta_1$  jest równy kątowi odbicia  $\theta'_1$ ,
- załamanie światła spełnia prawo Snelliusa:

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2, \quad (4.5)$$

- wektory falowe fali padającej  $k_1$ , odbitej  $k'_1$  i załamanej  $k_2$  leżą w jednej płaszczyźnie:

$$k_j = [k_{x,j}, 0, k_{z,j}] = \left[ n_j \frac{\omega}{c} \cos \theta_j, 0, n_j \frac{\omega}{c} \sin \theta_j \right], \quad (4.6)$$

dla  $j=1,2$ .

W takim wypadku ogólne rozwiązanie stacjonarnych równań Maxwella jest superpozycją fal płaskich padającej i odbitej (4.7). Przyjęto oznaczenia zgodne z rysunkiem 4.10.

$$E = \begin{cases} E_1^{(+)} e^{-ik_1 r} + E_1^{(-)} e^{-ik'_1 r}, & x < 0 \\ E_2^{(+)} e^{-ik_2 r} + E_2^{(-)} e^{-ik'_2 r}, & x < 0 \end{cases} \quad (4.7)$$

Pary wektorów  $E_1^{(+)}$  i  $E_1^{(-)}$  oraz  $E_2^{(+)}$  i  $E_2^{(-)}$  odpowiadają fali padającej i odbitej w ośrodku o współczynniku załamania  $n_1$ , oraz fali załamanej i odbitej w ośrodku o współczynniku załamania  $n_2$ . W przypadku gdy w obszarze  $x > 0$  nie występuje odbicie, to amplituda wektora  $E_2^{(-)}$  wynosi zero. Dla światła spolaryzowanego typu s wektor pola elektrycznego jest prostopadły do płaszczyzny padania  $\mathbf{E}=[0, E_y, 0]$  (rys. 4.10a), natomiast dla światła o polaryzacji typu p wektor natężenia pola magnetycznego jest prostopadły do płaszczyzny padania  $\mathbf{H}=[0, H_y, 0]$  (rys. 4.10b).



Przy założeniu, że jedynie składowe styczne pola elektrycznego i magnetycznego zachowują ciągłość w punkcie  $x=0$  wzory Fresnela określające relacje między natężeniem fali padającej i odbitej oraz padającej i załamanej przyjmują postać opisaną wyrażeniami (4.8) i (4.9) odpowiednio dla polaryzacji typu s oraz dla polaryzacji typu p:

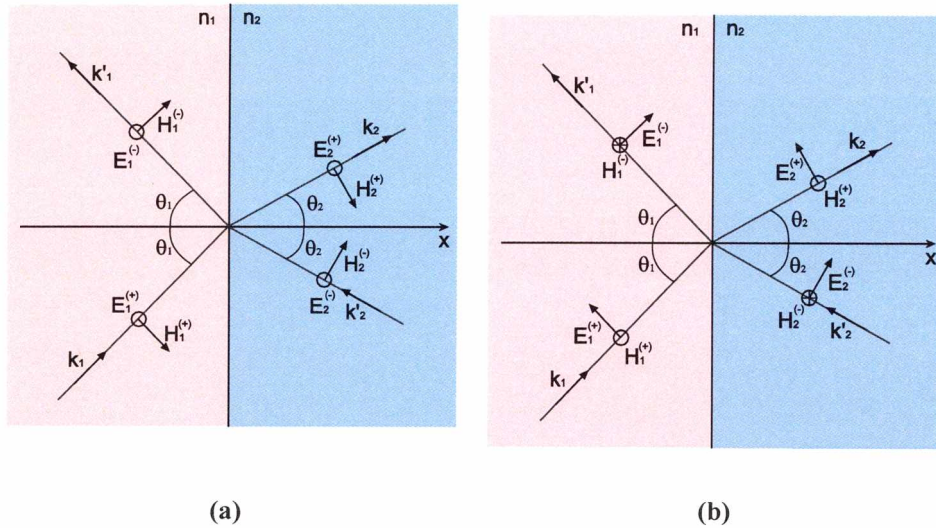
$$r_s = \left( \frac{E_1^{(-)}}{E_1^{(+)}} \right)_s = \frac{(k_{x,1}/\mu_1) - (k_{x,2}/\mu_2)}{(k_{x,1}/\mu_1) + (k_{x,2}/\mu_2)}, \quad (4.8)$$

$$t_s = \left( \frac{E_2^{(-)}}{E_1^{(+)}} \right)_s = \frac{2k_{x,1}/\mu_1}{(k_{x,1}/\mu_1) + (k_{x,2}/\mu_2)}$$

$$r_p = \left( \frac{H_1^{(-)}}{H_1^{(+)}} \right)_p = \frac{2\varepsilon_2 k_{x,1}}{\varepsilon_1 k_{x,2} + \varepsilon_2 k_{x,1}} = \frac{n_1^2 (k_{x,2}/\mu_1) - n_2^2 (k_{x,1}/\mu_2)}{n_1^2 (k_{x,2}/\mu_1) + n_2^2 (k_{x,1}/\mu_2)}, \quad (4.9)$$

$$t_p = \left( \frac{H_2^{(-)}}{H_1^{(+)}} \right)_p = \frac{\varepsilon_1 k_{x,2} - \varepsilon_2 k_{x,1}}{\varepsilon_1 k_{x,2} + \varepsilon_2 k_{x,1}} = \frac{2n_1 n_2 (k_{x,1}/\mu_1)}{n_1^2 (k_{x,2}/\mu_1) + n_2^2 (k_{x,1}/\mu_2)}$$

gdzie:  $\mu_1$  i  $\varepsilon_1$  oraz  $\mu_2$  i  $\varepsilon_2$  oznaczają współczynnik przenikalności magnetycznej i elektrycznej ośrodka o współczynniku załamania  $n_1$  i  $n_2$ .



**Rys. 4.10. Układ wektorów natężenia pola elektrycznego i magnetycznego na granicy ośrodków o różnych współczynnikach załamania dla światła o polaryzacji typu s (a) i typu p (b)**

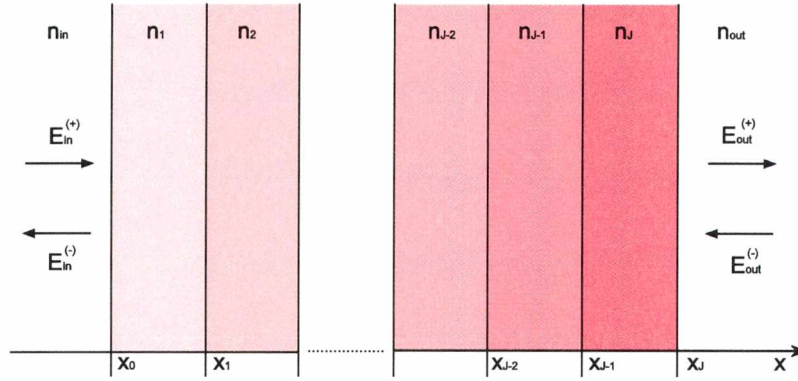
Energetyczne współczynniki odbicia  $R$  i transmisji  $T$  dla światła spolaryzowanego opisuje wyrażenie (4.10), natomiast dla światła niespolaryzowanego wyrażenie (4.11):

$$R_s = r_s^2, T_s = \frac{n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1} t_s^2, \quad (4.10)$$

$$R_p = r_p^2, T_p = \frac{n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1} t_p^2$$

$$R = \frac{1}{2}(R_s + R_p), T = \frac{1}{2}(T_s + T_p). \quad (4.11)$$

Chcąc obliczyć energetyczne współczynniki odbicia (reflektancję) i energetyczny współczynnik transmisji (transmitancję) ośrodka wielowarstwowego, rozpatrzmy taki ośrodek (rys. 4.11) przy założeniu, że składa się on z  $J$  jednorodnych niemagnetycznych ( $\mu_j=1$ ) i izotropowych warstw o współczynnikach załamania  $n_j$  i grubościach  $d_j=x_j-x_{j-1}$ . Przyjmuje się że warstwy  $j=0$  i  $j=J+1$  to ośrodki zewnętrzne oznaczone jako „in” i „out”.



Rys. 4.11. Wielowarstwa dielektryczna

Rozpatrzmy płaską falę EM o długości  $\lambda$  padającą pod kątem  $\theta_{in}$  na granicę ośrodków  $n_{in}$  i  $n_1$ . Do określenia relacji między amplitudami wektora natężenia pola elektrycznego fal padającej  $E_{in}^{(+)}$ , odbitej  $E_{in}^{(-)}$  i przechodzącej  $E_{out}^{(+)}$  posłużyć się można formalizmem macierzy przejścia [118, 119]. W takim wypadku relacje te można opisać wzorem (4.12), korzystając z macierzy charakterystycznej  $\Gamma$  opisującej przejście fali świetlnej przez wielowarstwę. Macierz charakterystyczna jest iloczynem macierzy transmisji  $\mathbf{D}$  i propagacji  $\mathbf{P}$  w poszczególnych warstwach (4.13):

$$\begin{bmatrix} E_{in}^{(+)} \\ E_{in}^{(-)} \end{bmatrix} = \Gamma \begin{bmatrix} E_{out}^{(+)} \\ E_{out}^{(-)} \end{bmatrix}, \quad (4.12)$$

$$\Gamma = \begin{bmatrix} \Gamma_{11} & \Gamma_{12} \\ \Gamma_{21} & \Gamma_{22} \end{bmatrix} = D_{in,1} \left[ \prod_{j=1}^J P_j D_{j,j+1} \right]. \quad (4.13)$$

Macierz propagacji  $j$ -ej warstwy opisana jest wzorem (4.14), natomiast macierz transmisji wzorem (4.15):

$$P_j = \begin{bmatrix} e^{i\phi_j} & 0 \\ 0 & e^{-i\phi_j} \end{bmatrix} \quad \phi_j = d_j n_j \frac{2\pi}{\lambda} \cos \theta_j, \quad (4.14)$$

$$D_{j,j+1} = \frac{1}{t_{j,j+1}} \begin{bmatrix} 1 & r_{j,j+1} \\ r_{j,j+1} & 1 \end{bmatrix}, \quad (4.15)$$

gdzie:  $\theta_j$  jest kątem rozchodzenia się fali świetlnej w  $j$ -tej warstwie,  $t_{j,j+1}$  i  $r_{j,j+1}$  odpowiednio współczynnikami transmisji i odbicia na granicy warstw  $j$ -tej i  $j+1$ -ej.

Macierz propagacji opisująca przejście fali EM przez warstwę jednorodną jest niezależna od rodzaju polaryzacji światła, natomiast macierz transmisji związana z przejściem przez granicę ośrodków, w zależności od rodzaju polaryzacji, przyjmuje fresnelowskie amplitudowe współczynniki odbicia (4.8) i (4.9). W rozpatrywanym przypadku wielowarstwy amplitudowy współczynnik odbicia na granicy ośrodków j-ego i j+1-ego opisuje wzór (4.16), natomiast amplitudowy współczynnik transmisji wyrażenie (4.17):

$$t_{j,j+1} = \begin{cases} \frac{2k_{x,j}}{k_{x,j} + k_{x,j+1}} = \frac{2n_j \cos \theta_j}{n_j \cos \theta_j + n_{j+1} \cos \theta_{j+1}} & \text{polaryzacja}_s \\ \frac{2k_{x,j}}{k_{x,j}n_j/n_j + k_{x,j+1}n_j/n_{j+1}} = \frac{2n_j \cos \theta_j}{n_j \cos \theta_{j+1} + n_{j+1} \cos \theta_j} & \text{polaryzacja}_p \end{cases}, \quad (4.16)$$

$$r_{j,j+1} = \begin{cases} \frac{k_{x,j} - k_{x,j+1}}{k_{x,j} + k_{x,j+1}} = \frac{n_j \cos \theta_j - n_{j+1} \cos \theta_{j+1}}{n_j \cos \theta_j + n_{j+1} \cos \theta_{j+1}} & \text{polaryzacja}_s \\ \frac{k_{x,j+1}n_j/n_{j+1} - k_{x,j}n_{j+1}/n_j}{k_{x,j+1}n_j/n_{j+1} + k_{x,j}n_{j+1}/n_j} = \frac{n_j \cos \theta_{j+1} - n_{j+1} \cos \theta_j}{n_j \cos \theta_{j+1} + n_{j+1} \cos \theta_j} & \text{polaryzacja}_p \end{cases}. \quad (4.17)$$

Transmitancja ośrodka wielowarstwowego  $T_\Gamma$  opisana jest wyrażeniem (4.18) [118, 119]:

$$T_\Gamma = \frac{n_{out} \cos \theta_{out}}{n_{in} \cos \theta_{in}} \left| \frac{1}{\Gamma_{11}} \right|^2, \quad (4.18)$$

natomiast reflektancja wyrażeniem  $R_\Gamma$  (4.19):

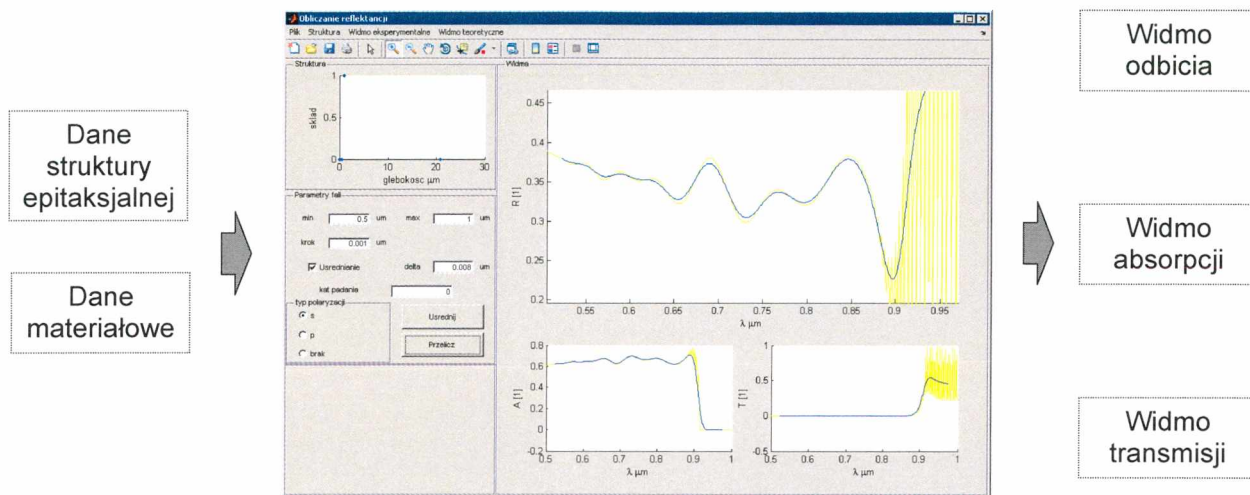
$$R_\Gamma = \left| \frac{\Gamma_{21}}{\Gamma_{11}} \right|^2. \quad (4.19)$$

### Implementacja komputerowa metody obliczenia macierzy przejścia do symulacji fotoodbicia od wielowarstwy gradientowej

Zaprezentowana powyżej metoda obliczenia amplitudowego współczynnika transmisji i odbicia od struktury wielowarstwowej jest stosunkowo prosta do realizacji w postaci programu komputerowego. Ponieważ większość operacji matematycznych polega na mnożeniu macierzy, zdecydowano się na implementację metody w środowisku Matlab. Oprogramowanie to jest zoptymalizowane pod kątem obliczeń na macierzach. Ponadto dysponuje programowalnym językiem wysokiego poziomu umożliwiającym szybkie i efektywne tworzenie interfejsu użytkownika.

Program do obliczeń współczynnika odbicia i transmisji wielowarstwów półprzewodników AIIIBV(N) opracowano przy współpracy z Instytutem Fizyki, Wydziału Podstawowych Problemów Techniki, Politechniki Wrocławskiej. Stworzony program komputerowy umożliwia obliczenie transmitancji i reflektancji struktury półprzewodnikowej, po oświetleniu światłem

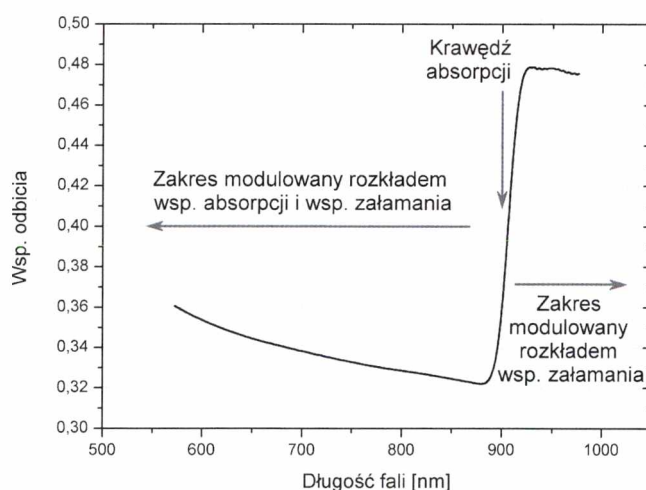
monochromatycznym o polaryzacji typu p i s, padającym pod dowolnym kątem do powierzchni. Na podstawie danych materiałowych, zdefiniowanych w osobnych plikach wsadowych, oraz danych opisujących strukturę (skład, profil składu, grubość warstw) wyznacza widmowe charakterystyki odbicia i transmisji (rys. 4.12).



Rys. 4.12. Interfejs graficzny opracowanego programu służącego do obliczania optycznych widm transmisyjnych i odbiciowych struktur przyrządowych z warstwami o ciągłej zmianie składu

### Analiza teoretycznych widm odbiciowych

Przy użyciu opracowanego oprogramowania komputerowego przeprowadzono szereg symulacji odbicia światła od wielowarstw  $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . Na rysunku 4.13 przedstawiono przykładowe teoretyczne widmo odbicia od dwustronnie polerowanego podłoża GaAs.

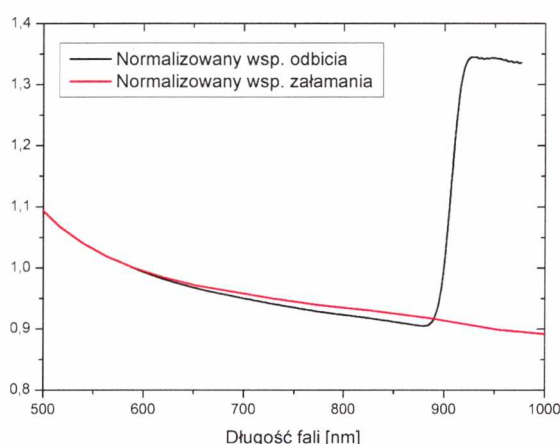


Rys. 4.13. Teoretyczne widmo współczynnika odbicia od dwustronnie polerowanego podłoża GaAs



W zależności od tego, które zjawiska głównie decydują o kształcie charakterystyki, wyróżnić można dwa zakresy spektralne. Pierwszy z nich, dla długości fali krótszych od odpowiadających szerokości przerwy energetycznej materiału (w przytoczonym przykładzie dla podłoża GaAs około 890nm), zdominowany jest przez absorpcję w warstwach i odbicie na granicy ośrodków, natomiast drugi - dla fal dłuższych, zależy głównie od zjawisk odbicia. Wzrost współczynnika odbicia na charakterystyce widmowej odpowiada krawędzi absorpcji i wyznacza podział między oboma zakresami spektralnymi.

Charakterystyka spektralna współczynnika odbicia dla fal krótszych od krawędzi absorpcji, w przypadku próbek jednorodnych (np. dwustronnie polerowane podłoże GaAs), odtwarza charakterystykę spektralną współczynnika załamania materiału próbki (rys. 4.14).



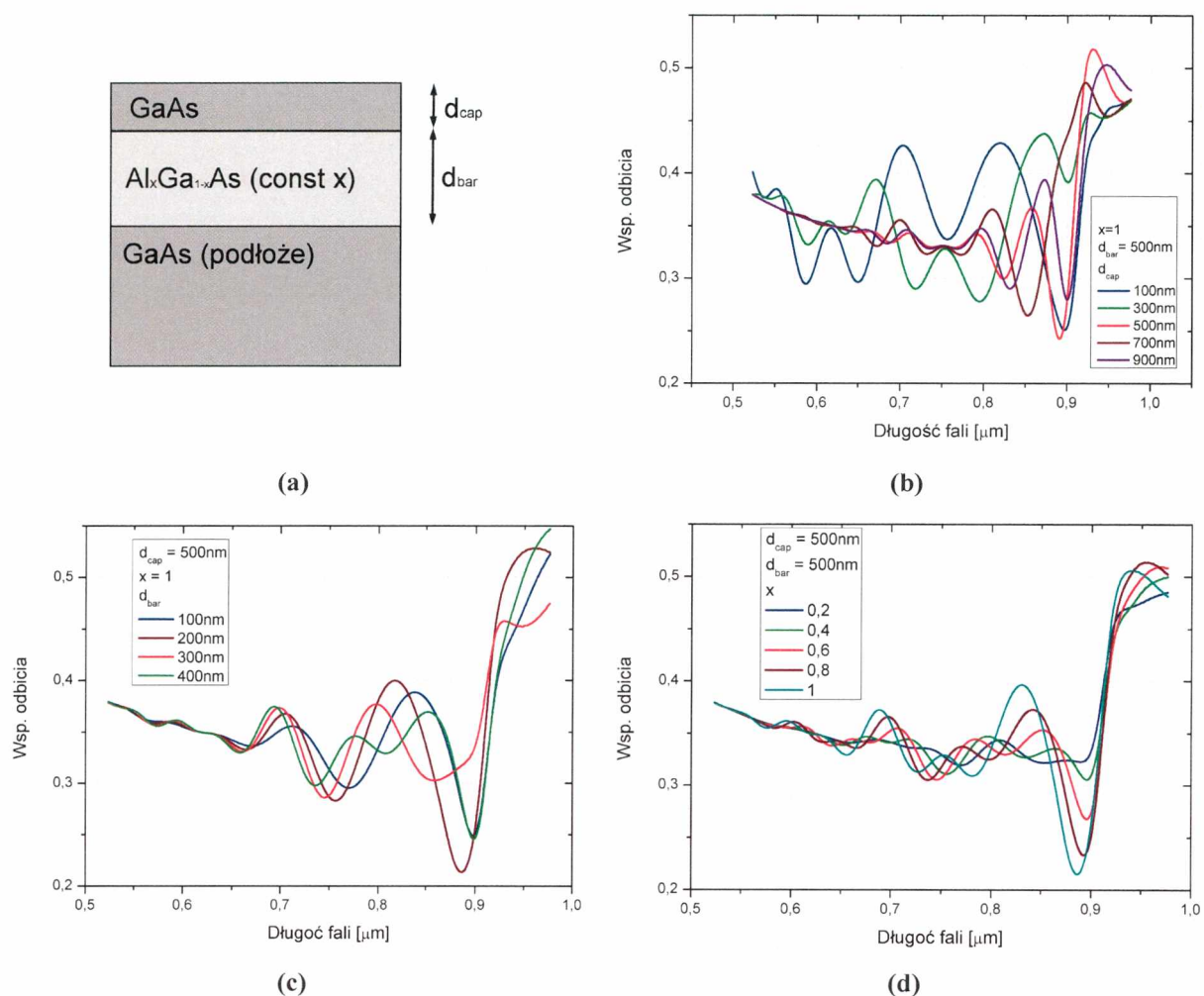
**Rys. 4.14. Charakterystyka spektralna znormalizowanego współczynnika odbicia od dwustronnie polerowanego podłoża GaAs oraz znormalizowanego współczynnika załamania GaAs. Wartość współczynników znormalizowano odpowiednio do wartości wsp. odbicia i wsp. załamania dla 590nm**

W przypadku bardziej skomplikowanych struktur widmo współczynnika odbicia może być złożone, np. przy silnym rozpraszaniu na powierzchni, jakie ma miejsce dla podłoży jednostronnie polerowanych, wzrost współczynnika odbicia w okolicach krawędzi absorpcji może nie być obserwowalny. W strukturach z warstwami o ciągłej zmianie składu, krawędź absorpcji zależy od składu warstwy, dlatego w widmie współczynnika odbicia pojawiać się mogą dodatkowe maksima pochodzące od obszarów gradientowych. Na widmo odbiciowe istotny wpływ mają również efekty interferencyjne, które ujawniają się w przypadku heterostruktur (wnęć rezonansowych, periodycznych sieci optycznych itp.). Ponieważ zjawiska wpływające na charakterystykę spektralną współczynnika odbicia zachodzą równolegle i mogą być od siebie zależne, trudno jest je analizować bez wspomagania komputerowego. Można wprowadzić pewne zależności empiryczne pomiędzy kształtem charakterystyki spektralnej

a strukturą badanej próbki, ale jest to możliwe jedynie dla prostych, np. jedno- i dwu-warstwowych struktur.

Przeprowadzone symulacje komputerowe wykazały dużą czułość metody pomiarowej. Nawet niewielkie zmiany w strukturze wewnętrznej badanej próbki dawały zauważalne zmiany w widmie współczynnika odbicia. Na rysunku 4.15a przedstawiono wyniki symulacji dla heterostruktury GaAs/AlGaAs/GaAs. Warstwa AlGaAs stanowiła barierę energetyczną dla nośników prądu i formowała z przyległymi obszarami GaAs (o większym niż AlGaAs współczynniku załamania) wnęki rezonansowe. Widmo odbiciowe było modulowane zarówno szerokością poszczególnych warstw (zmianą długości fizycznej i optycznej rezonatora) oraz składem warstwy  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  (zmianą długości optycznej rezonatora). Ponadto wraz ze zmianą grubości poszczególnych warstw zmieniał się natężenie absorbowanego światła wnikającego w głąb próbki. Dlatego o kształcie charakterystyki spektralnej współczynnika załamania, w zakresie fal krótkich, decydowała głównie przypowierzchniowa struktura próbki. Wpływ grubości i składu warstwy  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  na charakterystykę spektralną współczynnika odbicia został przedstawiony na rysunku 4.15c,d.





**Rys. 4.15 .Modelowana heterostruktura (a) oraz wpływ grubości warstwy „cap” (b) oraz grubości (c) i składu warstwy  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  (d) na widmo współczynnika odbicia**

Trudno jest jednoznacznie interpretować otrzymane wyniki, można jedynie stwierdzić, że w rozpatrywanej strukturze na kształt charakterystyki spektralnej współczynnika załamania istotny wpływ mają zjawiska interferencyjne. Świadczą o tym silne oscylacje na charakterystyce spektralnej. Widma z rysunku 4.15b odpowiadające różnym grubościom warstwy „cap” posiadają lokalne ekstremum w okolicach 750 nm, prawdopodobnie powstałe na skutek rezonansu fali świetlnej w warstwie  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ .

Rozwój współczesnej optoelektroniki półprzewodnikowej, w szczególności laserów VCSEL i detektorów selektywnych, nie byłby możliwy bez zastosowania prawa Bragga i działających w oparciu o to prawo zwierciadeł Bragga. Teoria konstrukcji tego typu zwierciadeł jest szeroko opisana w literaturze przedmiotu [120, 121, 122, 123]. Dokładność opracowanej metody obliczania widm współczynnika odbicia od struktur półprzewodnikowych sprawdzono modelując strukturę

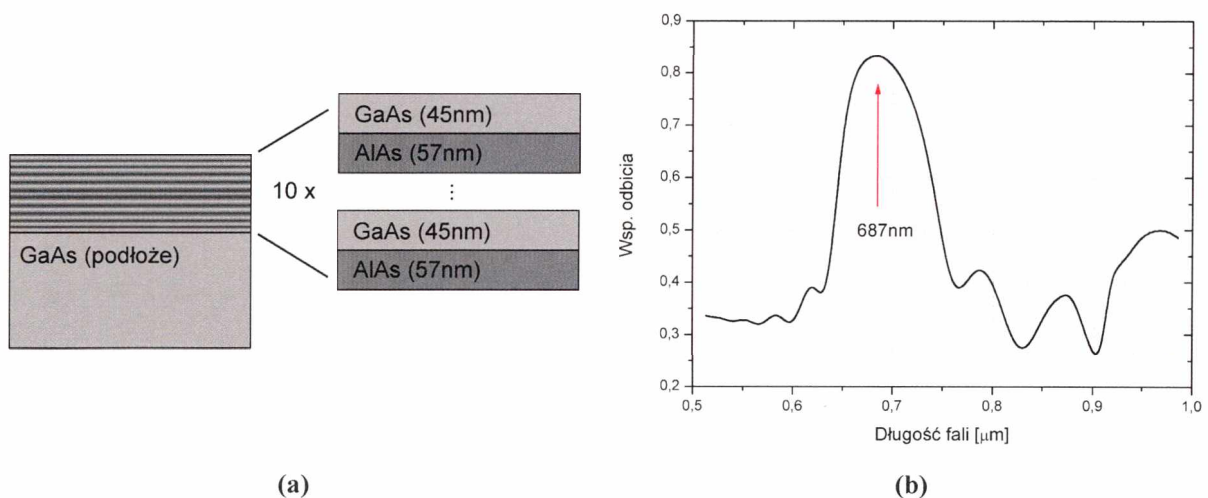
zwierciadła Bragga składającą się z 10 par warstw GaAs/AlAs (45 nm / 57 nm). Zwierciadło zostało zaprojektowane na długość fali 788nm, przy założeniu że współczynnik załamania światła GaAs i AlAs dla tej długości fali wynosiły odpowiednio 3,786 i 3,039. Warunek Bragga definiujący grubość warstwy  $d_w$  opisany jest wzorem (4.20), gdzie:  $\lambda$  oznacza długość fali w powietrzu, dla której wystąpi maksimum odbicia od zwierciadła a  $n$  jest współczynnikiem załamania światła materiału z którego wykonane jest zwierciadło:

$$d_w = \frac{\lambda}{4n} \quad (4.20)$$

Natomiast współczynnik odbicia  $R$  od zwierciadła otoczonego ośrodkami o współczynnikach załamania  $n_o$  i  $n_s$  składającego się z  $N$ -par warstw o współczynnikach załamania  $n_1$  i  $n_2$  opisuje wyrażenie:

$$R = \left[ \frac{n_o(n_2)^{2N} - n_s(n_1)^{2N}}{n_o(n_2)^{2N} + n_s(n_1)^{2N}} \right]^2 \quad (4.21)$$

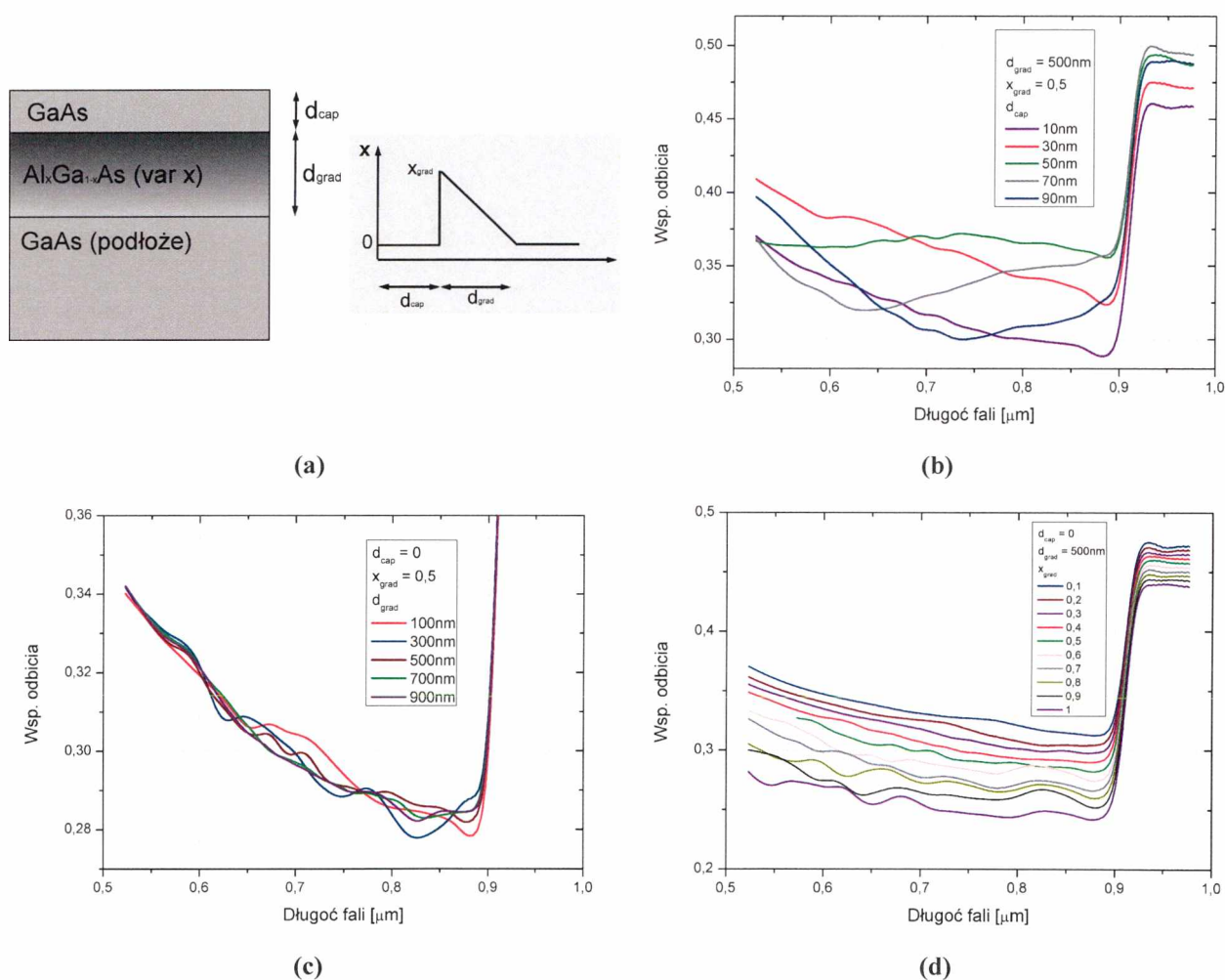
Obliczony wg powyższego wzoru współczynnik odbicia dla badanego zwierciadła wynosi 0,918, jednak wzór ten nie uwzględnia absorpcji światła w obszarze zwierciadła. Problem ten został opisany w pracy [123]. Wynik symulacji odbicia światła od struktury Braggowskiej, przedstawiony na rysunku 4.16, uwzględnia absorpcję światła. Dlatego maksimum współczynnika odbicia przypada dla światła o długości 687nm i wynosi 0,832.



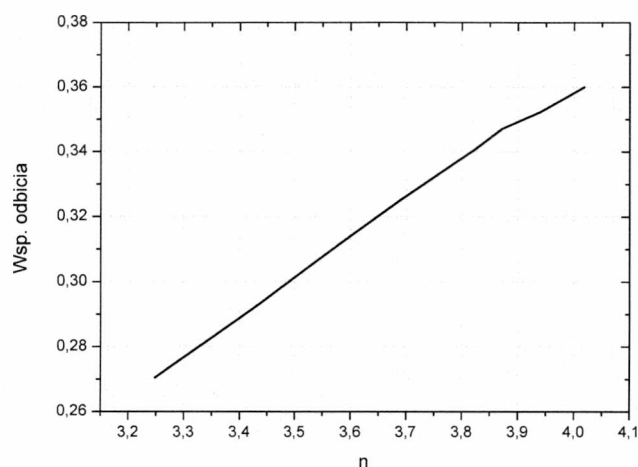
**Rys. 4.16. Modelowana struktura zwierciadła Bragga (a) oraz obliczona charakterystyka widmowa współczynnika odbicia (b)**

Uwzględnienie w modelu matematycznym absorpcji w warstwach optycznych daje możliwość dokładnej analizy właściwości optycznych zwierciadeł Bragga. Przede wszystkim zwierciadeł wykonanych w warstwach z gradientem składu.

Analiza widm odbiciowych od struktur z warstwami o ciągłej zmianie składu jest bardzo złożona. Na rysunku 4.17 przedstawiono strukturę oraz wpływ parametrów poszczególnych warstw, takich jak ich grubość i skład, na widmową charakterystykę współczynnika odbicia. Stwierdzono, że przypadku struktur nie posiadających warstwy „cap” o kształcie charakterystyki decyduje początkowa zawartość Al w warstwie gradientowej  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  (rys. 4.17c). Przesunięcie charakterystyk widmowych wzdłuż osi y wynika ze zmiany współczynnika załamania przy powierzchni próbki (zmiany zawartości Al w warstwie  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ). Na rysunku 4.18 przedstawiono zależność współczynnika odbicia od współczynnika załamania materiału w funkcji ułamka molowego Al na powierzchni próbki dla fali o długości 550 nm. Przesunięcie charakterystyk widmowych wzdłuż osi y jest liniową funkcją wartości współczynnika załamania na powierzchni próbki. Wraz ze wzrostem zawartości glinu występuje coraz silniejsze „zafalowanie” charakterystyki spektralnej. Związane jest ono z gradientem współczynnika załamania w warstwie  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  oraz modulacją krawędzi absorpcji materiału.



Rys. 4.17. Modelowana struktura (a), wpływ grubości warstwy „cap” (b) oraz grubości (c) i składu warstwy  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  (d) na widmo współczynnika odbicia



**Rys. 4.18. Zależność współczynnika odbicia od struktury przedstawionej na rysunku 4.15 ( $d_{\text{cap}}=0$ ,  $d_{\text{grad}}=500\text{nm}$ ) od wartości współczynnika załamania materiału na powierzchni próbki (determinowanym przez  $x_{\text{grad}}$ ) przy oświetleniu falą o długości  $550\text{nm}$**

Zaprezentowane wyniki symulacji odbicia światła od różnych typów struktur stosowanych w optoelektronice półprzewodnikowej potwierdzają, że zastosowany model matematyczny jest użyteczny przy analizie właściwości optycznych i pośrednio materiałowych optoelektronicznych struktur przyrządowych. Należy podkreślić fakt, że jest to jedna z niewielu metod teoretycznego wyznaczenia widm odbicia od struktur z obszarami o ciągłej zmianie składu. W dalszej części przedstawione zostaną wyniki eksperymentalne pomiaru współczynnika odbicia.

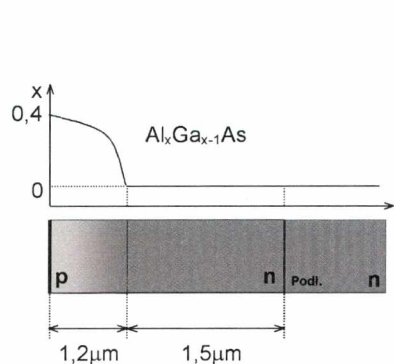
#### **Analiza eksperymentalnych widm odbicia od struktur z obszarem o ciągłej zmianie składu**

Analiza wpływu parametrów struktury na kształt charakterystyki widmowej współczynnika odbicia jest trudna. Tym bardziej odtworzenie struktury wewnętrznej próbki na podstawie zmierzonej charakterystyki widmowej jest bardzo skomplikowane. W praktyce jednak znana jest przybliżona grubość i skład warstw, wyznaczona na podstawie przebiegu procesu wzrostu i przeprowadzonych pomiarów (SIMS, spektroskopia Auger, PVS iin.). W takim wypadku odbicie może służyć weryfikacji innych metod pomiarowych lub być wykorzystane do dokładnego wyznaczania grubości i składu warstw struktury półprzewodnikowej.

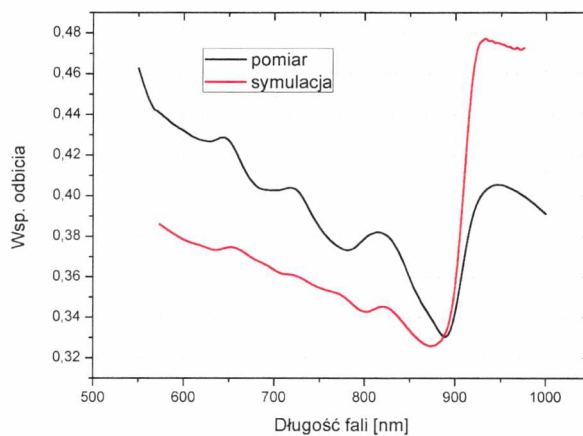
Na rysunku 4.19 przedstawiono charakterystyki współczynnika odbicia od struktur z obszarami aktywnymi o ciągłej zmianie składu. Na pokazanych przykładach widać dobrą zgodność zmierzonej i symulowanej charakterystyki spektralnej współczynnika odbicia. Różnice wartości bezwzględnej wynikają z błędów pomiaru – w szczególności kalibracji stanowiska pomiarowego. Na charakterystyce wyznaczonej eksperymentalnie przedstawionej na rysunku 4.19 nie występuje wzrost współczynnika odbicia w okolicy krawędzi absorpcji GaAs



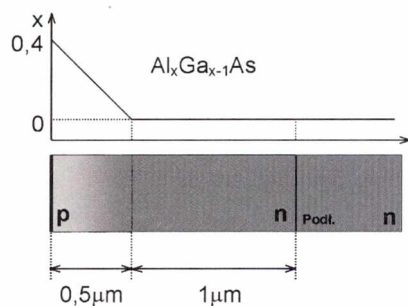
(podłoże). Spowodowane jest to zastosowaniem podłoża jednostronnie polerowanego skutkującym zmniejszeniem odbicia od tylnej powierzchni podłoża. Opracowany model matematyczny nie uwzględniał rozproszenia światła na międzypowierzchniach.



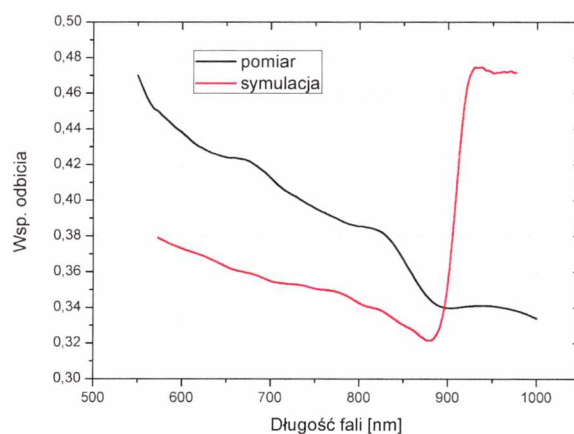
(a)



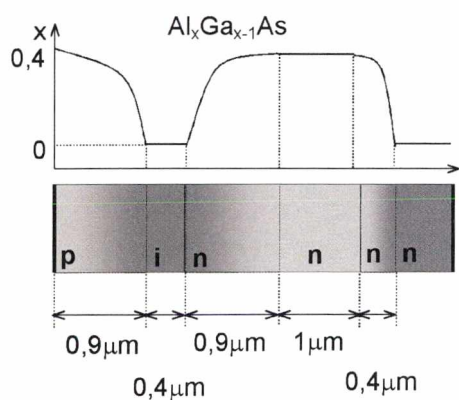
(b)



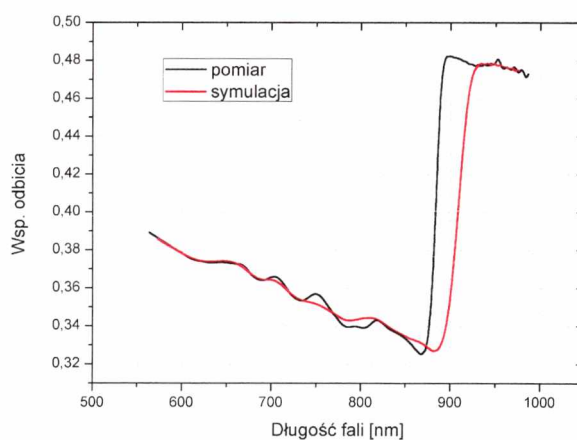
(c)



(d)



(e)

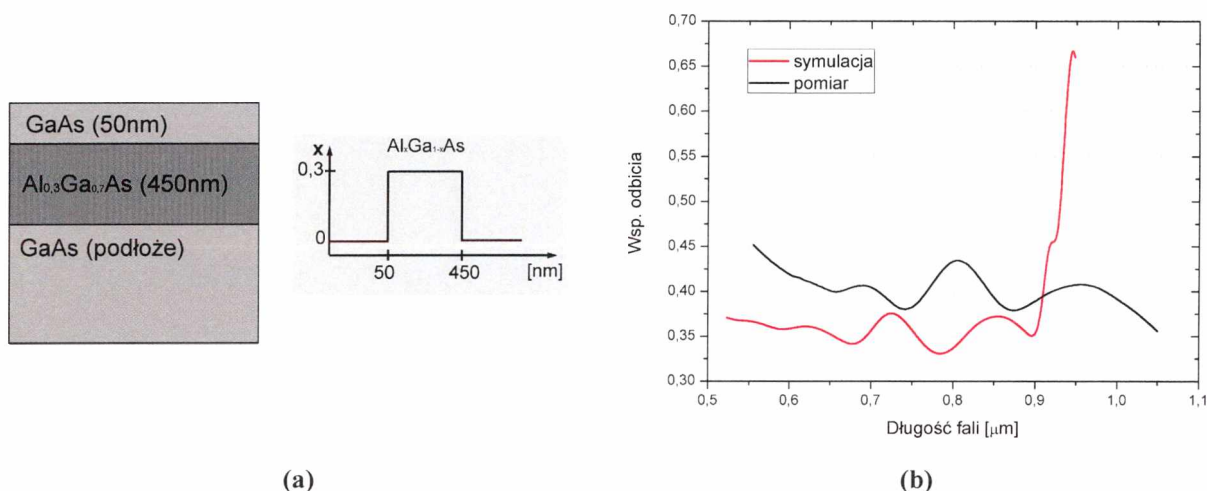


(f)

Rys. 4.19. Struktura wielowarstw z obszarami o ciągłej zmianie składu (a, c, e) oraz odpowiadające im widma współczynnika odbicia światła (b, d, f)

## Wyznaczanie struktury wielowarstw GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As na podstawie widm współczynnika odbicia światła

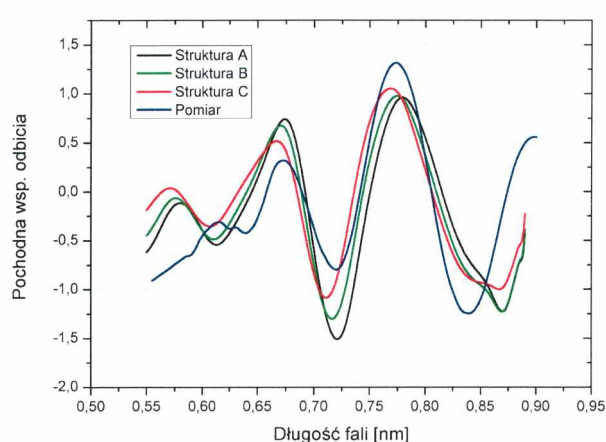
Dopasowanie wyznaczonych teoretycznie i doświadczalnie charakterystyk może zostać wykorzystane do dokładnego wyznaczenia parametrów badanej struktury. Na rysunku 4.20 przedstawiono charakterystykę widmową współczynnika odbicia od heterostruktury GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As. Na podstawie pomiarów PVS określono skład poszczególnych warstw i obliczono charakterystykę spektralną badanej heterostruktury.



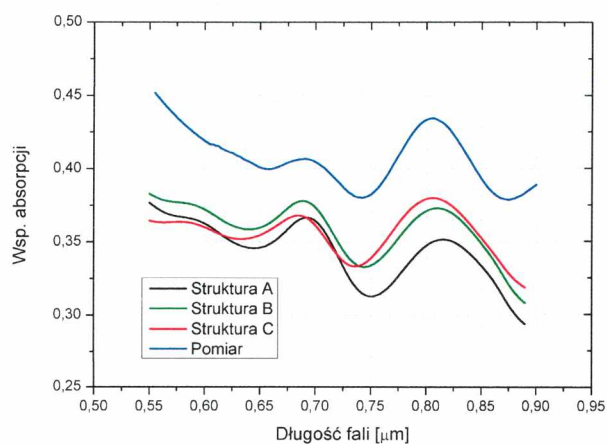
Rys. 4.20. Struktura próbki testowej (a) oraz zmierzony i zasymulowany współczynnik odbicia od próbki testowej. Do symulacji przyjęto dane z pomiarów metodą PVS

Stwierdzono, że obie charakterystyki, obliczona i zmierzona, różnią się. Przeprowadzono serię symulacji dopasowując skład i grubość poszczególnych warstw. Jako kryterium poprawności dopasowania przyjęto współczynnik korelacji pomiędzy danymi teoretycznymi i eksperymentalnymi. Zbadano również korelację między pierwszą pochodną obu krzywych reprezentujących współczynnik odbicia. Analizę przeprowadzono dla danych z zakresu spektralnego 550 – 900 nm. W wyniku procedury dopasowywania krzywych teoretycznych i eksperymentalnej otrzymano trzy struktury o kształcie charakterystyki współczynnika odbicia zbliżonym do kształtu charakterystyki zmierzonej (rys 4.21).

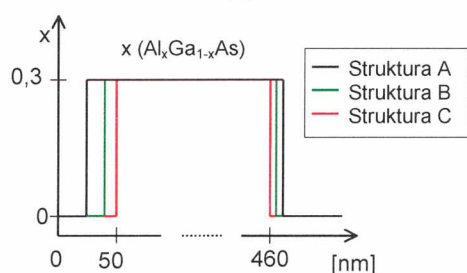




(a)



(b)



(c)

**Rys. 4.21. Struktury (c) otrzymane w wyniku dopasowania wyznaczonej eksperymentalnie i zasymlowanej charakterystyki spektralnej współczynnika odbicia (a) oraz pierwszej pochodnej współczynnika odbicia (b)**

Przeprowadzono analizę statystyczną krzywych współczynnika odbicia oraz pierwszej pochodnej współczynnika odbicia. Jako kryterium jakości dopasowania danych z symulacji do danych pomiarowych przyjęto współczynnik korelacji Pearsona. Otrzymane wyniki zestawiono w tabeli 4.1. Największą zgodność uzyskano dla struktury B i C.

**Tab. 4.1 Wyniki analizy porównawczej zmierzonych i obliczonych charakterystyk spektralnych współczynnika odbicia. Współczynnik korelacji Pearsona podano na poziomie istotności 0,01**

| Struktura | Wartość współczynnika korelacji z danymi pomiarowymi |                       |
|-----------|------------------------------------------------------|-----------------------|
|           | Wsp. odbicia                                         | Pochodna wsp. odbicia |
| A         | 0,763                                                | 0,690                 |
| B         | 0,830                                                | 0,740                 |
| C         | 0,805                                                | 0,761                 |

Ręczne dopasowywanie teoretycznej charakterystyki spektralnej do danych eksperymentalnych jest niezwykle pracochłonne, nawet w przypadku stosunkowo prostych struktur. Dla obiektów wielowarstwowych z obszarami o ciągłej zmianie składu konieczne jest zastosowanie algorytmów

automatyzujących proces dopasowywania. Konieczne jest też stosowanie metod wielowskaźnikowych określających zgodność danych eksperymentalnych z wynikami symulacji. Poza korelacją możliwe jest stosowanie metod z zastosowaniem transformaty Fouriera i innych. Istotny dla procesu dopasowywania jest dobór efektywnych metod optymalizacji i poszukiwania minimum funkcji błędu.

Pomimo swych wad, przedstawiona metoda analizy widm współczynnika odbicia, posiada duży potencjał. Przy zastosowaniu zaawansowanych metod numerycznych możliwe jest wyznaczanie składu oraz grubości warstw struktur półprzewodnikowych. Jest to metoda szybka i stosunkowo tania w implementacji. Umożliwia ona pośredni pomiar składu warstw o ciągłej zmianie składu.

## 5. Charakteryzacja fotodetektorów z obszarem aktywnym o ciągłej zmianie składu

We wcześniejszych rozdziałach przedstawiono metody wytwarzania i charakteryzacji warstw półprzewodników AIII BV o ciągłej zmianie składu. Przeprowadzono również analizę właściwości detektorów z obszarami aktywnymi o ciągłej zmianie składu. Symulacje komputerowe pozwoliły na opracowanie konstrukcji tego typu fotodetektorów oraz wytworzenie struktur przyrządów. Wyniki charakteryzacji optycznej i elektrycznej wytworzonych detektorów przedstawiono poniżej.

### 5.1. Pomiary spektralne fotodetektorów $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ z obszarami gradientowymi

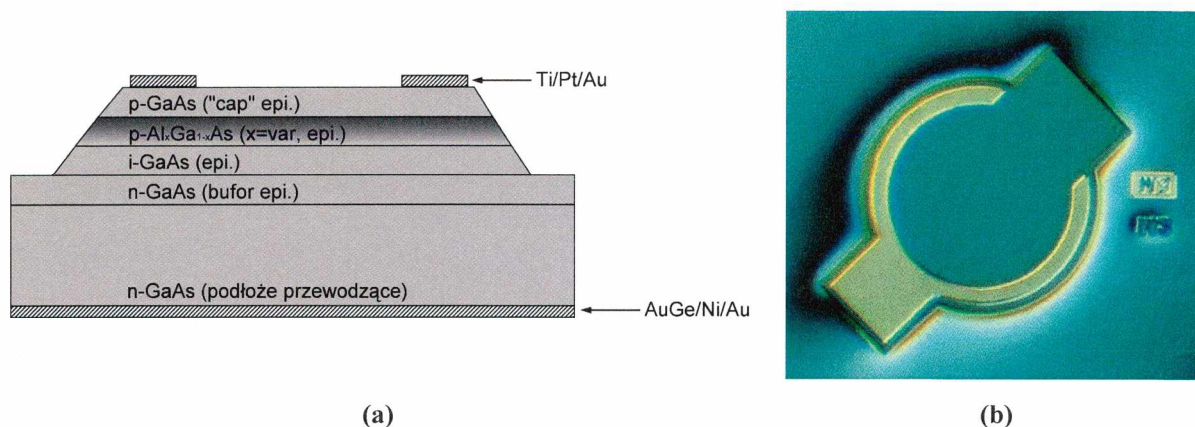
Pomiary czułości opracowanych i wykonanych fotodetektorów z obszarami aktywnymi o ciągłej zmianie składu przeprowadzono w Wydziałowym Zakładzie Mikroelektroniki i Nanotechnologii Politechniki wrocławskiej. W skład stanowiska pomiarowego wchodziło:

- oświetlacz (lampa halogenowa),
- monochromator siatkowy,
- czoper mechaniczny sprzężony z fotodetektorem (rodzaj typ) za pomocą miernika lock-in (PARC5301A),
- manipulator (sondy pomiarowe),
- tor optyczny.

Stanowisko zostało zestawione w taki sposób aby, po niewielkiej modyfikacji, możliwy był pomiar charakterystyk spektralnych czułości i współczynnika odbicia światła przedstawionych w rozdziale 4.3.2. Przeprowadzono pomiary pięciu struktur fotodetektorów na bazie:

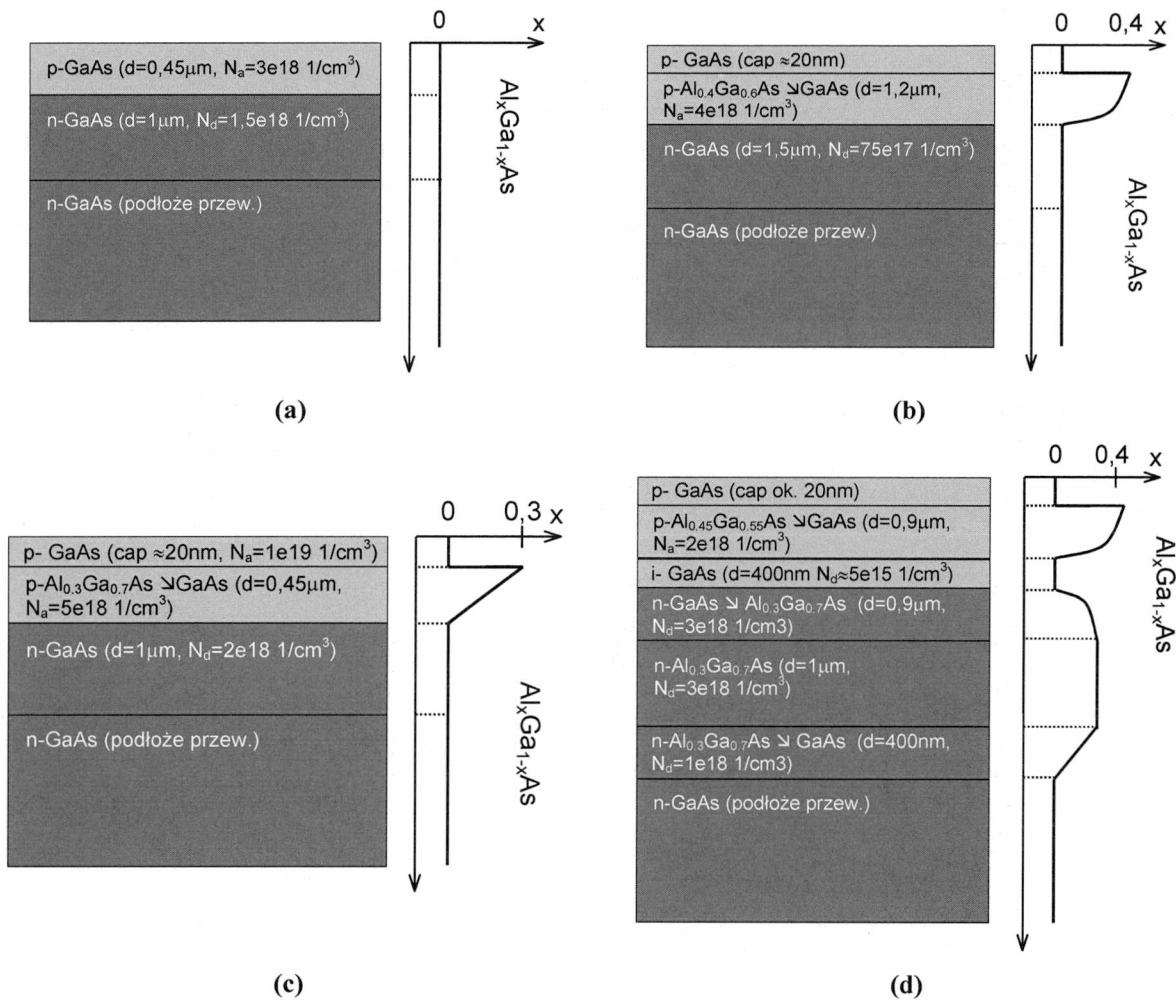
- złącza p-n wykonanego w GaAs, wykorzystywanego jako struktura referencyjna,
- złączy p-i-n z warstwami gradientowymi o różnym profilu składu w emiterze wykonanych w  $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ,
- złącza p-i-n z dwoma warstwami gradientowymi – w obszarze emitera i kolektora.

Schematycznie budowę detektorów przedstawiono na rysunku 5.1a, natomiast zdjęcie mikroskopowe struktur przyrządowych pokazano na rysunku 5.1b. Na rysunku nie zachowano skali. Szczegółowy opis procedury wytwarzania detektorów zawiera dodatek C.



**Rys. 5.1. Przekrój struktury fotodetektorów GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub> (a) oraz zdjęcie mikroskopowe wykonanych przyrządów (b)**

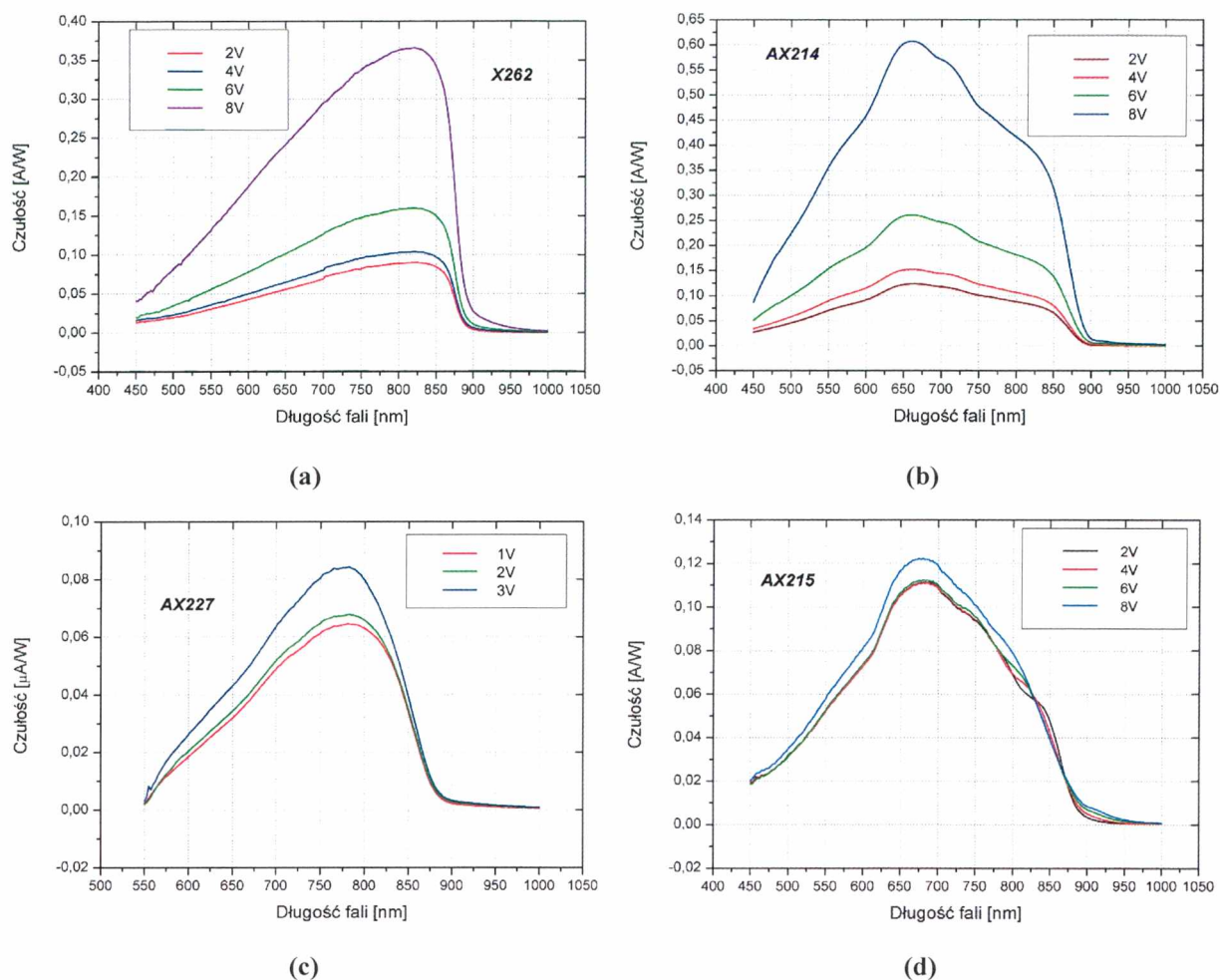
Opis struktury epitaksjalnej wytworzonych fotodetektorów, sporządzony na podstawie wyniku pomiarów PVS i ECV, przedstawiono na rysunku 5.2. Na przewodzące podłoże GaAs (100) domieszkowane krzemem nanoszona była warstwa buforowa GaAs:Si w celu poprawy morfologii warstwy i eliminacji dyslokacji pochodzących z podłoża. Następnie osadzane były warstwy aktywne, w zależności od próbki, o różnym profilu składu. W przypadku struktur kończących się warstwą Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As, próbki pokrywane były cienką warstwą (ok. 20nm) arsenku galu w celu zabezpieczenia powierzchni Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As przed utlenianiem. Jako źródło domieszki typu n wykorzystywano SiH<sub>4</sub>, natomiast źródłem domieszki typu p – DEZn. Wzrost epitaksjalny prowadzony był w temperaturze 700°C przy ciśnieniu atmosferycznym. Dokładny opis stanowiska epitaksjalnego przedstawiono w rozdziale 3.1.1.



Rys. 5.2. Skład i grubość warstw struktur epitaksjalnych wytworzonych fotodetektorów X262 (a), AX214 (b), AX227 (c) i AX215 (d)

Struktury fotodetektorów oświetlano od góry od strony kontaktu kołowego. Średnica wiązki światła na powierzchni dobierana była w taki sposób by otrzymać maksymalny sygnał fotoprądu i jednocześnie oświetlić obszar ograniczony średnicą wewnętrzną kontaktu metalicznego. Przed pomiarem układ był kalibrowany. Wyniki pomiarów poszczególnych struktur przedstawiono na rysunku 5.3. Fotoprąd mierzony był przy różnych napięciach polaryzacji fotodetektorów.

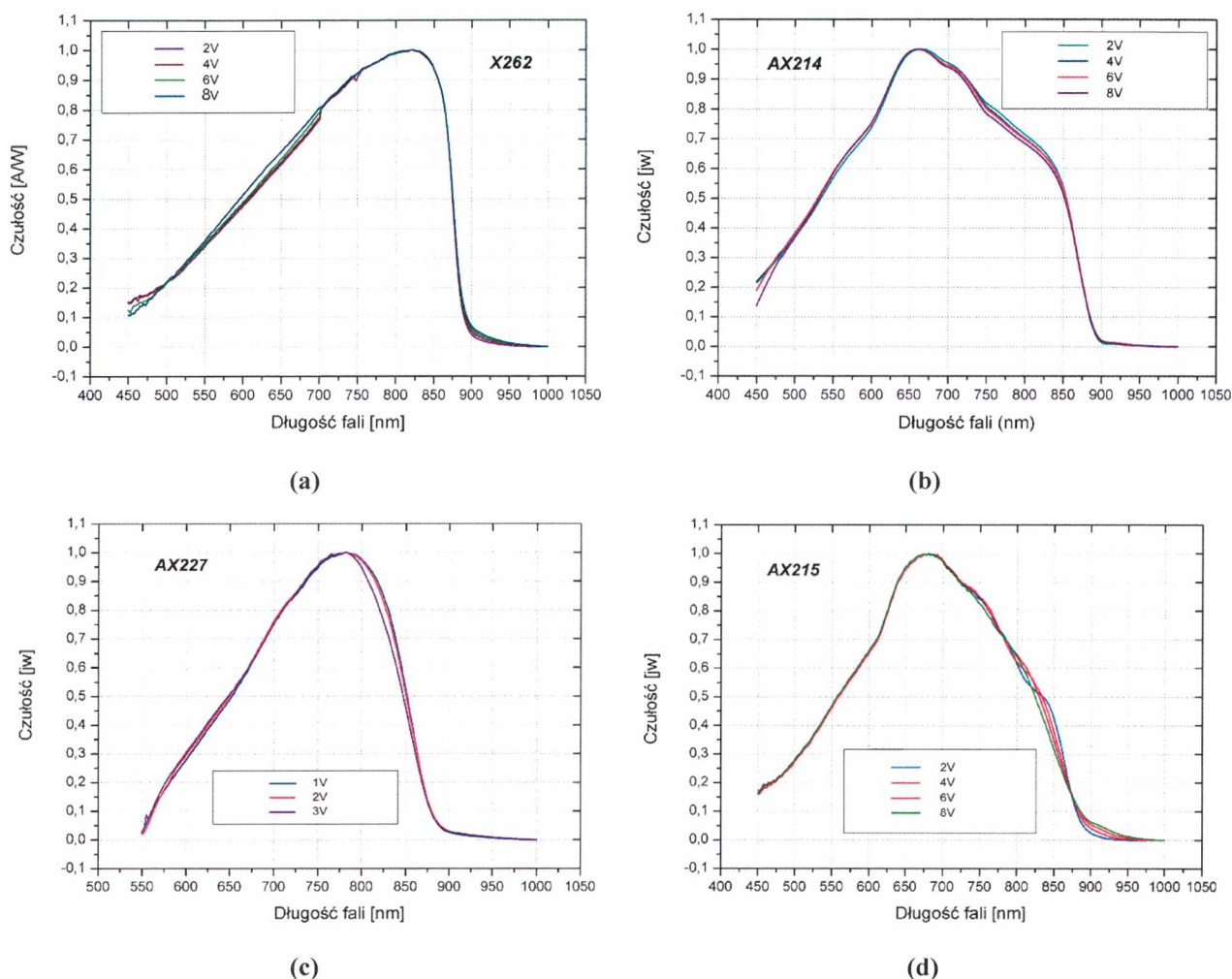




**Rys. 5.3. Charakterystyki spektralne czułości fotodetektorów:**  
**X262 (a), AX214 (b), AX227 (c), AX215 (d)**

Zmianę kształtu spektralnej charakterystyki czułości wygodnie jest analizować po znormalizowaniu wykresów (rys. 5.4). W przypadku fotodetektorów z obszarami o ciągłej zmianie składu widoczny jest spadek czułości w zakresie od 700nm do 850nm przy wzroście napięcia polaryzacji. Zjawisko to tłumaczyć można zwiększeniem sprawności wewnętrznej detektora w zakresie krótkofalowym, spowodowanym obniżeniem rekombinacji powierzchniowej i/lub większą efektywnością separacji generowanych nośników prądu w obszarze  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . Obliczona wg wzoru (2.19) szerokość obszaru zubożonego złącza p-n dla struktury AX214 wynosi około 55nm. Przy tak wąskim obszarze zubożonym, spowodowanym stosunkowo wysokim poziomem domieszkowania materiału, napięciowe przestrajanie charakterystyki spektralnej fotodetektora, analizowana dla struktur z obszarami czynnymi o ciągłej zmianie składu, nie jest duże ale obserwowalne, co potwierdza tezę o możliwości wytwarzania fotodetektorów przestrajalnych. Jeszcze mocniej zjawisko przestrajania charakterystyki spektralnej występuje dla struktury AX215. Dodatkowo obserwowane są przejścia z „ogonów” gęstości stanów

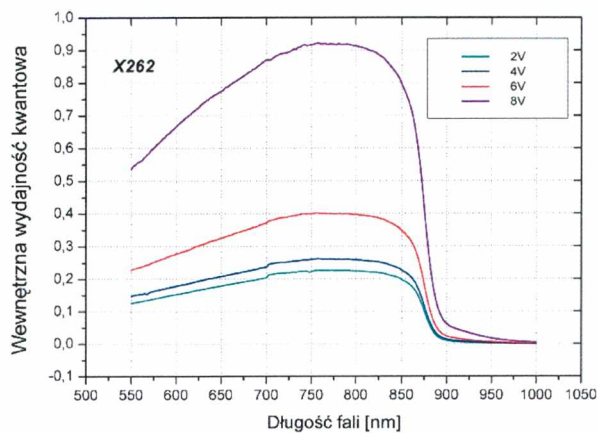
energetycznych powstałych w wyniku silnego i prawdopodobnie niejednorodnego domieszkowania materiału. Zjawisko to występowało szczególnie mocno dla obszarów domieszkowanych na typ p. Ujawnia się ono w postaci „rozmycia” krawędzi absorpcji w kierunku fal dłuższych. Pogłębione jest dodatkowo absorpcją ekscytonową występującą w GaAs.



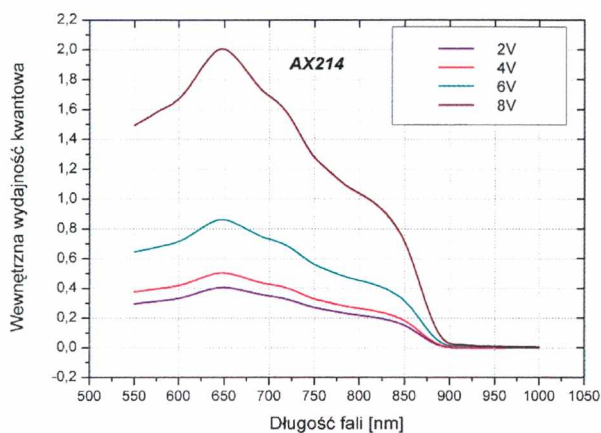
**Rys. 5.4. Znormalizowana charakterystyka spektralna czułości fotodetektorów:**  
X262 (a), AX214 (b), AX227 (c), AX215 (d)

Na podstawie zmierzonych charakterystyk widmowych współczynnika odbicia wyznaczono wewnętrzną sprawność kwantową badanych fotodetektorów (rys. 5.5). Zaobserwowano, że w przypadku struktury AX214 powyżej napięcia polaryzującego 6V występował gwałtowny wzrost wydajności kwantowej powyżej 100%, który można było tłumaczyć pojawieniem się zjawiska powielania lawinowego w obszarze złącza. Podobny efekt obserwowany był w strukturze X262. Dla fotodetektora AX215 wzrost fotoprądu (wydajności kwantowej) występował

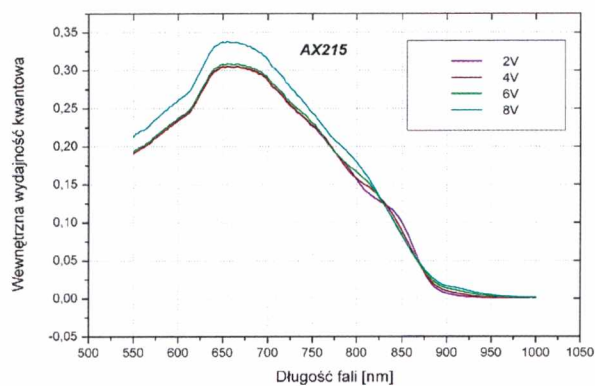
przy większych napięciach polaryzacji. Wynika to z istnienia szerokiego (400nm) obszaru niedomieszkowanego w strukturze p-i-n.



(a)



(b)



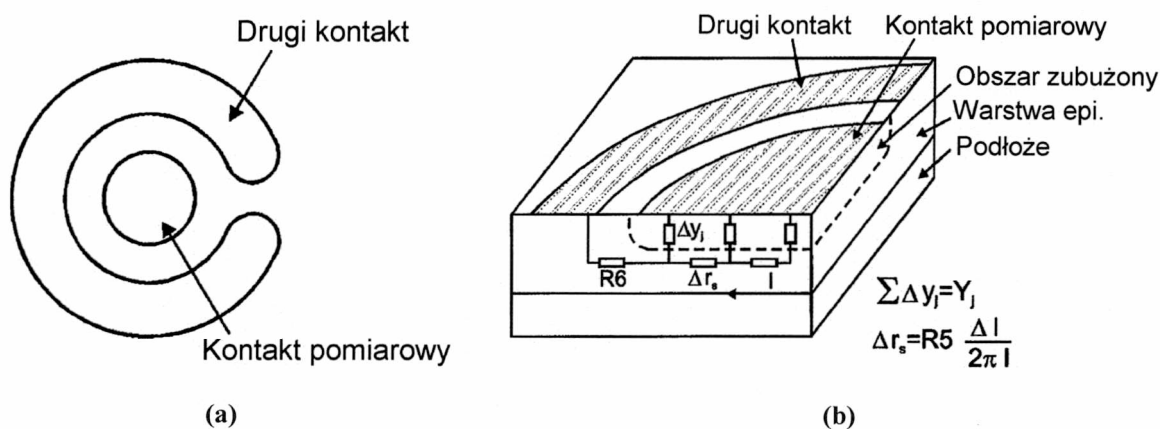
(c)

Rys. 5.5. Charakterystyka spektralna wewnętrznej wydajności kwantowej fotodetektorów X262 (a), AX214 (b), AX215 (c)

## 5.2. Pomiary C-V fotodetektorów GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As z obszarami o ciągłej zmianie składu

Do charakteryzacji epitaksjalnych struktur fotodetektorów GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As wykorzystano metody spektroskopii impedancyjnej oraz profilowania C-V wspomaganego trawieniem elektrochemicznym. Metodę tę opisano rozdziale 4.1.1.

Do zmiennoprądowych pomiarów C-V zastosowano sondę rtęciową podłączoną do miernika impedancji HP 4192A pracującego w zakresie 80 Hz – 12 MHz. Podobny układ wykorzystany był do spektroskopowych pomiarów impedancyjnych. W tym przypadku zamiast sondy rtęciowej wykorzystano kontakty metaliczne struktury przyrządowej fotodetektora. Na rysunku 5.6a przedstawiono kształt kontaktu pomiarowego do półprzewodnika. Znając wymiary geometryczne kontaktu możliwe było wyznaczenie parametrów złącza Schottky'ego powstałego między rtęcią a powierzchnią półprzewodnika. Elektryczny schemat zastępczy układu pomiarowego przedstawiono na rysunku 5.6b. Wsteczna polaryzacja złącza metal-półprzewodnik powodowało powstanie ładunku przestrzennego, którego wielkość zależała od geometrii kontaktu, składu materiału, domieszkowania materiału oraz przyłożonego napięcia. Przyjmując odpowiedni model zastępczy możliwe jest obliczenie koncentracji domieszki w obszarze złącza Schottky'ego.

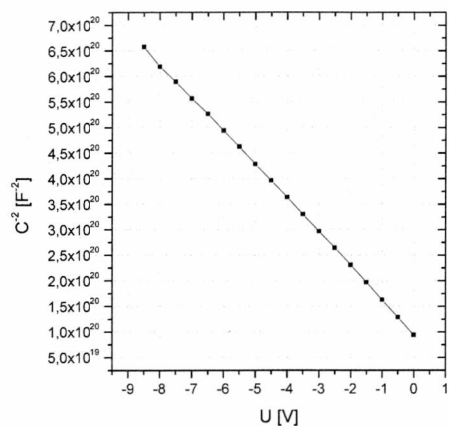


Rys. 5.6. Schemat kontaktów rtęciowej sondy pomiarowej (a) oraz elektryczny schemat zastępczy układu pomiarowego (b).  $Y_l$  oznacza rozłożoną admitancję kontaktu Schottky'ego,  $R_5$  - rezystancję warstwy leżącej poniżej obszaru zubożonego,  $R_6$  - rezystancję szeregową warstwy międzykontaktowej [124]

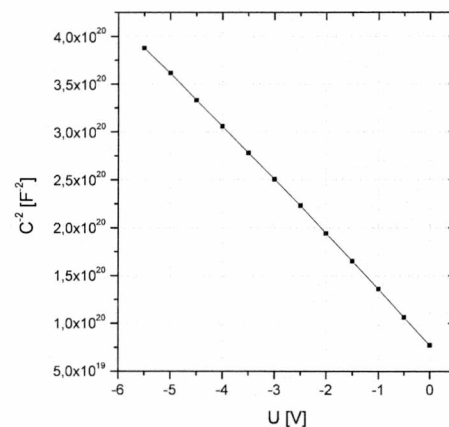
Ponadto, spektroskopowe pomiary impedancyjne umożliwiły obserwację i identyfikację zjawisk relaksacyjnych zachodzących w badanych próbkach. Dyspersja w widmie pojemnościowym świadczyć może o istnieniu głębokich stanów energetycznych w strukturze.

Na rysunku 5.7 i 5.8 przedstawiono wyniki pomiarów C-V struktur fotodetektorów z rysunku 5.2. Zgodnie ze wzorem (4.2) pojemność złącza jest proporcjonalna do odwrotności pierwiastka przyłożonego napięcia polaryzującego złącze. Znając pojemność złącza oraz szerokość obszaru zubożonego możliwe było obliczenie profilu koncentracji nośników w strukturze.

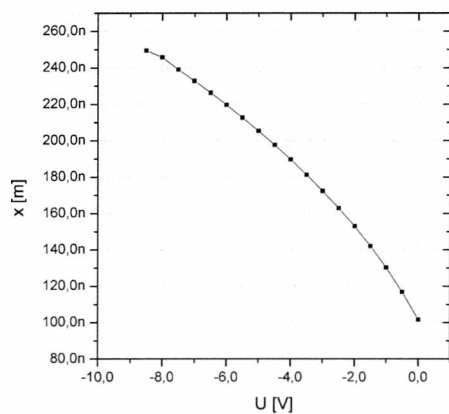




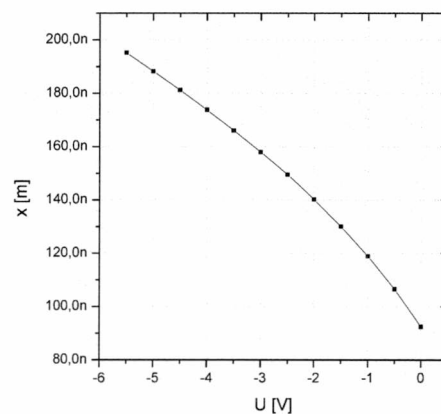
(a)



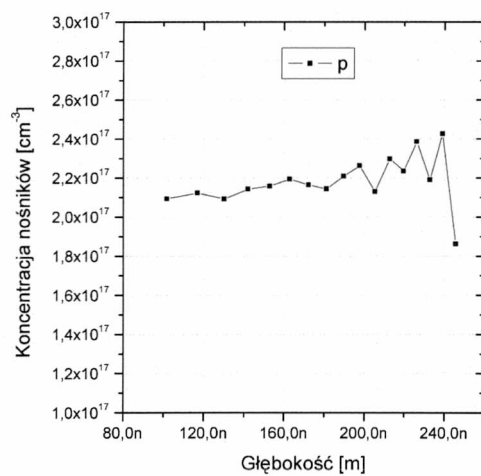
(d)



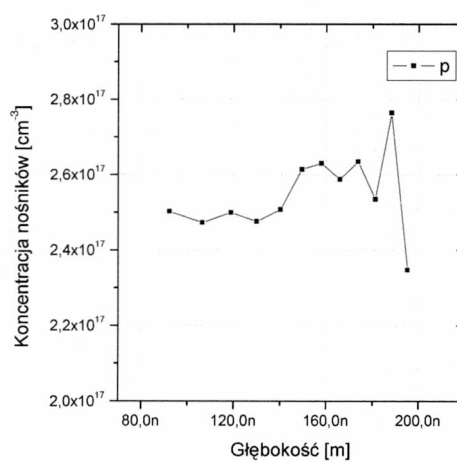
(b)



(e)

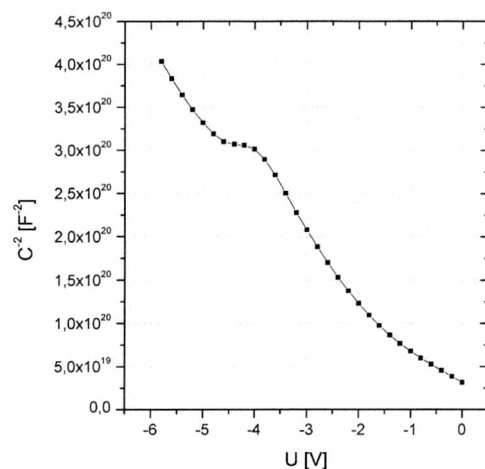


(c)

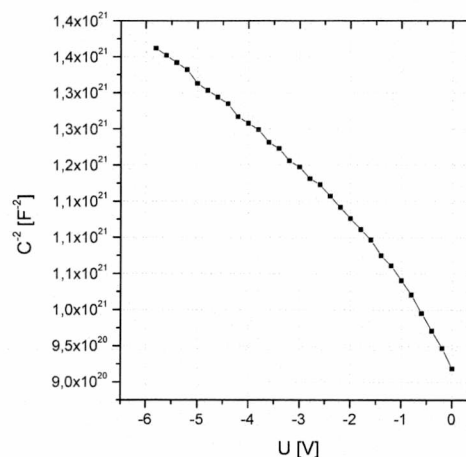


(f)

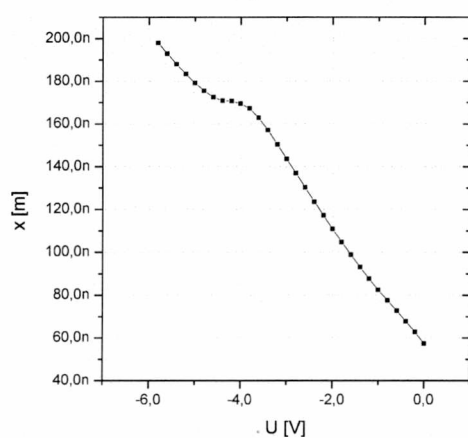
**Rys. 5.7. Wyniki pomiaru C-V struktur fotodetektorów: X262 (a-c), AX214 (d-f). Zależność  $C^{-2}$  od napięcia polaryzującego złącze (a, d), szerokości obszaru zubożonego od napięcia (b, e) oraz obliczona zależność koncentracji nośników w funkcji głębokości od powierzchni (c, f)**



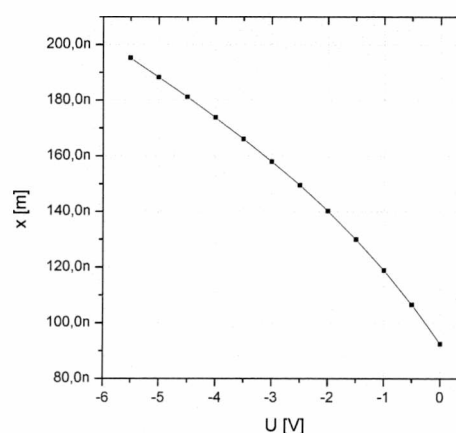
(a)



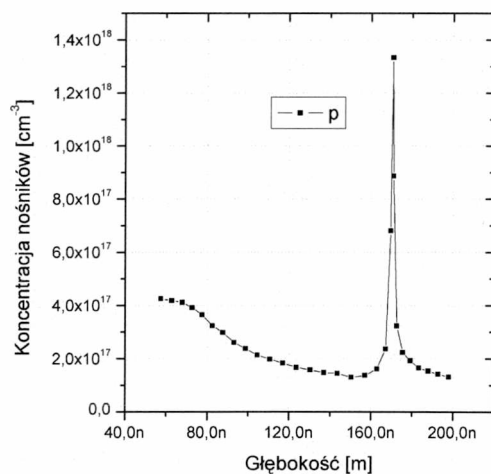
(d)



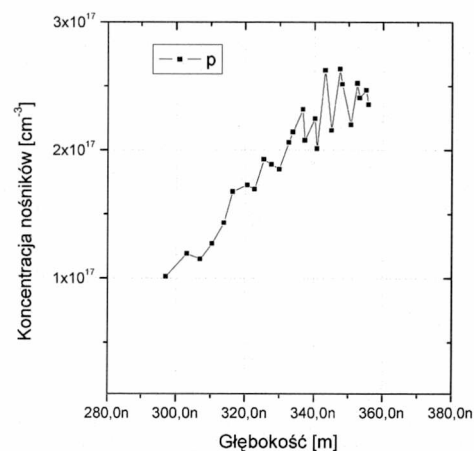
(b)



(e)



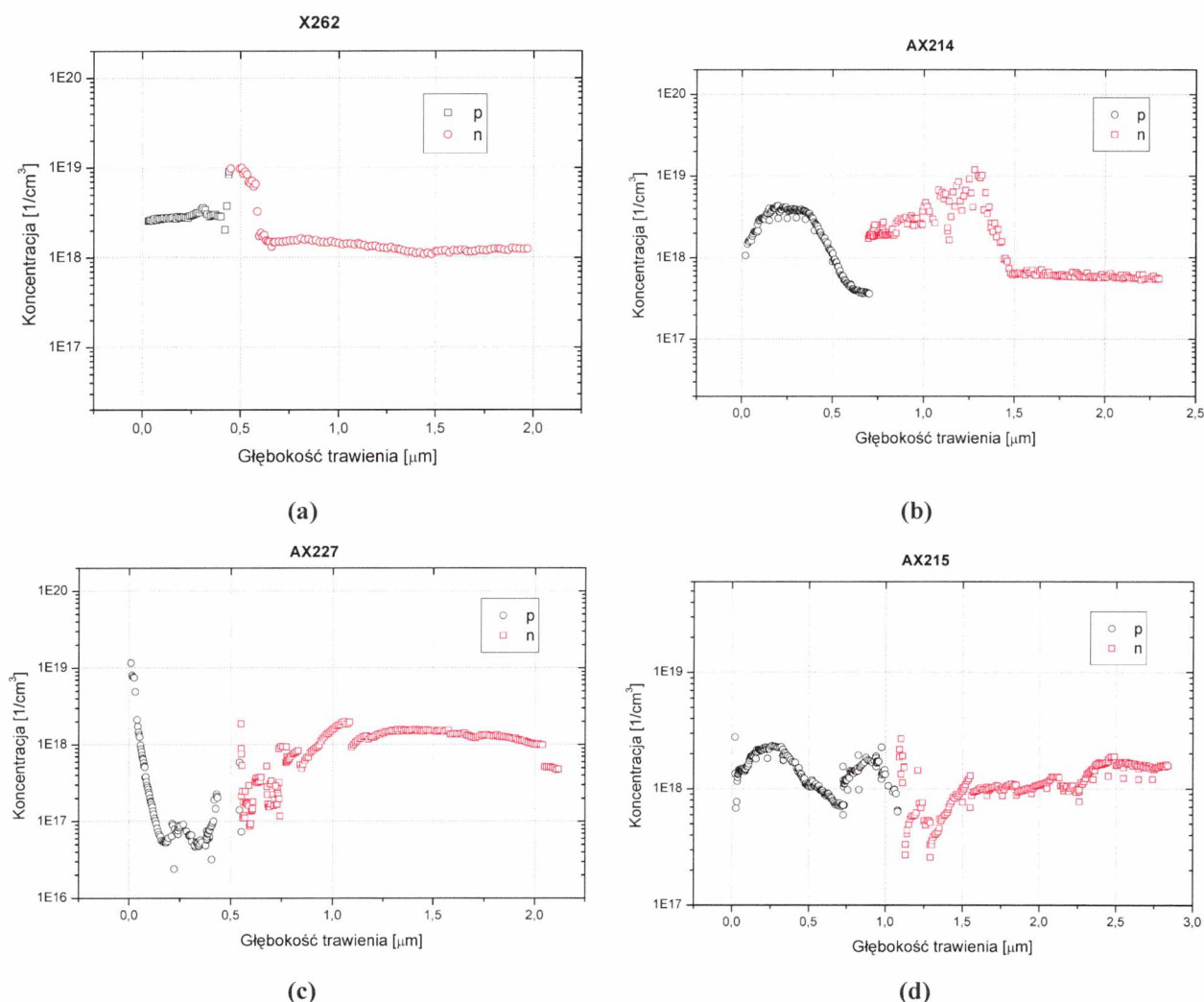
(c)



(f)

Rys. 5.8. Wyniki pomiaru C-V struktur fotodetektorów: AX227 (a-c), AX215 (d-f). Zależność  $C^2$  od napięcia polaryzującego złącze (a, d), szerokości obszaru zubożonego od napięcia (b, e) oraz obliczona zależność koncentracji nośników w funkcji głębokości od powierzchni (c, f)

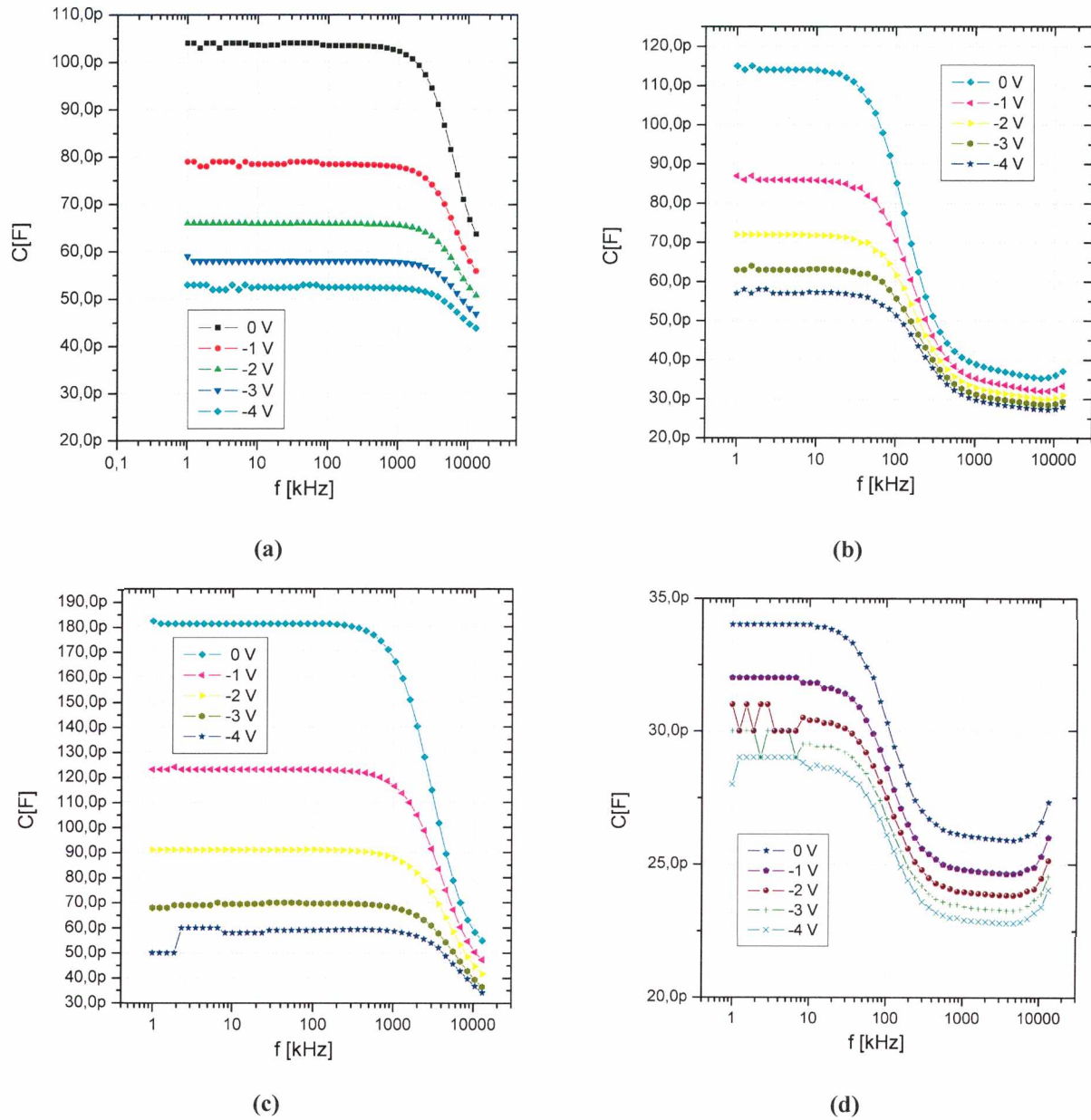
Na rysunku 5.9 przedstawiono wyniki pomiarów ECV struktur fotodetektorów. Wyniki otrzymane obiema metodami różniły się. Koncentracje nośników prądu wyznaczone metodą ECV były w przypadku wszystkich struktur prawie o rząd wyższe. Jednak kształt profilu, w zakresie ograniczonym głębokością profilowania metody C-V bez trawienia, zgadzał się. Trudno jednoznacznie tłumaczyć rozbieżności wyników. Najprawdopodobniej wynikają one z różnicy przyjętych modeli zastępczych złącza pomiarowego stosowanego w obu metodach.



Rys. 5.9. Wyniki pomiaru profilowania ECV struktur fotodetektorów X262 (a), AX214 (b), AX227(c), AX215 (d)

Analiza widm pojemnościowych wytworzonych fotodetektorów wskazuje na występowanie stanów energetycznych o stosunkowo krótkich czasach relaksacji. Szczególnie w przypadku struktur AX214 i AX215 obserwowano gwałtowny spadek pojemności przy częstotliwości ok. 80kHz. Zjawisko to nie występowało przy tej częstotliwości w przypadku detektorów AX227 i X262. Trudno jednoznacznie określić rodzaj i położenie w strukturze energetycznej tych stanów.

Konieczne wydaje się przeprowadzenie dodatkowych badań mogących wyjaśnić to zjawisko spowodowane prawdopodobnie czynnikami technologicznymi.



Rys. 5.10. Wyniki pomiaru widma częstotliwościowego pojemności struktur fotodetektorów X262 (a), AX214 (b), AX227(c), AX215 (d)

## 6. Podsumowanie, wnioski końcowe

Rzeczywisty rozwój współczesnej mikroelektroniki półprzewodnikowej, opisany prawem Moora, uzależniony jest coraz bardziej, nie od postępu miniaturyzacji układów scalonych, ale od nowych osiągnięć w dziedzinie inżynierii materiałowej, m.in. naprężonych warstw krzemowych, dielektryków o małym bądź dużym współczynniku przenikalności dielektrycznej czy półprzewodników z szeroką przerwą energetyczną. Badania nad półprzewodnikowymi funkcjonalnymi materiałami gradientowymi wpisują się w nurt prac nad nowoczesnymi materiałami dla mikroelektroniki i nanotechnologii. Podjęcie tych badań stało się możliwe dzięki olbrzymiemu postępowi w dziedzinie technik, głównie epitaksjalnych i pokrewnych, wytwarzania struktur z pełną kontrolą składu materiału na poziomie pojedynczych monowarstw. Dalszy rozwój współczesnej mikro- i optoelektroniki związany będzie z badaniami podstawowymi i eksperymentalnymi nad nowymi materiałami.

Zaprezentowane w pracy rezultaty stanowią własny wkład w badania nad funkcjonalnymi materiałami gradientowymi, w szczególności nad półprzewodnikowymi strukturami fotoczułymi z warstwami o ciągłej zmianie składu. Celem autora było możliwe kompleksowe przedstawienie problematyki związanej z projektowaniem, wytwarzaniem i charakteryzacją fotodetektorów na bazie półprzewodnikowych struktur gradientowych.

W pracy przedstawiono wyniki analizy teoretycznej i badań doświadczalnych nad półprzewodnikowymi materiałami gradientowymi AIII<sub>1-x</sub>BV, na przykładzie układu materiałowego GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As, oraz ich wykorzystaniem do wytwarzania fotodetektorów, w celu kształtowania ich charakterystyk spektralnych. Rezultatem przeprowadzonych prac było opracowanie konstrukcji fotodetektorów z obszarami czynnymi o ciągłej zmianie składu. Analiza wyników symulacji komputerowych pozwoliła zaprojektować struktury fotodetektorów GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As z obszarami gradientowymi oraz przewidzieć wyjściowe parametry elektryczne i optyczne fotodetektorów w nich wytworzonych. Prowadzone równolegle prace eksperymentalne nad epitaksjalnym wzrostem warstw Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As o zmiennej zawartości glinu, umożliwiły wykonanie struktur testowych oraz przyrządowych fotodetektorów. Ważnym elementem opracowanej techniki krystalizacji warstw gradientowych była optymalizacja wzrostu warstw epitaksjalnych techniką MOVPE, polegająca na zastosowaniu algorytmów wspomagających projektowanie procesu krystalizacji oraz ich implementacja komputerowa. Osobną grupę prac doświadczalnych stanowiły badania nad określeniem składu i profilu domieszkowania warstw, realizowane metodami spektroskopii CV, ECV, PVS, SIMS, w których uwzględniono specyfikę



charakteryzowanych obiektów. Opracowano nową, czułą metodę wyznaczania grubości i składu warstw na podstawie widm odbicia światła od powierzchni struktur.

W wyniku przeprowadzenia prac badawczych osiągnięto następujące cele:

1. opisano teoretyczne podstawy zjawisk fizycznych zachodzących w półprzewodnikowych warstwach gradientowych AIIIBV na podstawie teorii heterozłączy liniowych,
2. zbadano wpływ gradacji składu emitera fotodetektorów GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  na ich widmowe charakterystyki czułości,
3. określono podstawowe relacje między profilem składu obszaru aktywnego a zjawiskami optoelektronowymi zachodzącymi w fotodetektorze,
4. wskazano możliwe obszary zastosowania fotodetektorów z obszarami aktywnymi o ciągłej zmianie składu,
5. zaprojektowano konstrukcję fotodetektorów GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  o zadanych parametrach użytkowych,
6. przeprowadzono analizę możliwości wytwarzania warstw  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  z gradientem składu metodą epitaksji ze związków metaloorganicznych oraz wykonano struktury testowe,
7. opracowano model matematyczny procesu wzrostu warstw  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  o ciągłej zmianie składu metodą epitaksjalną, który zaimplementowano w postaci programu komputerowego służącego do symulacji wzrostu warstw oraz do optymalizacji projektowania procesu wzrostu, a także wykonano szereg procesów testowych służących kalibracji stanowiska epitaksjalnego i wykorzystano metody regresyjne oraz sieci neuronowe do empirycznego opisu wzrostu epitaksjalnego,
8. wytworzono wielowarstwy epitaksjalne fotodetektorów GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  z obszarami o ciągłej zmianie składu,
9. wykonano pomiary składu i grubości wielowarstw epitaksjalnych metodami ECV, PVS i SIMS. oraz przeprowadzono analizę użytych metod pod kątem ich zastosowania do charakteryzacji warstw  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  z gradientem składu,
10. zaproponowano metodę określania składu i grubości wielowarstw epitaksjalnych, w szczególności warstw z gradientem składu, na podstawie widm fotoodbicia na podstawie opracowanego modelu matematycznego odbicia światła od struktur półprzewodnikowych,
11. wykonano symulacje komputerowe odbicia światła od struktur teoretycznych i rzeczywistych, a na podstawie zmierzonych i obliczonych widm odbicia dokonano analizy składu i grubości wielowarstw z obszarami o ciągłej zmianie składu,
12. opracowano przyrządowe procesy technologiczne wytwarzania fotodetektorów GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  z obszarami o ciągłej zmianie składu polegające na zoptymalizowaniu metody

nieselektywnego trawienia GaAs względem  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  w szerokim zakresie ułamka molowego (x) oraz przeprowadzeniu analizy przydatności różnych typów metalizacji na kontakty omowe do warstwy gradientowej p- $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ,

13. wytworzono testowe struktury przyrządowe fotodetektorów,
14. określono parametry elektryczne (pomiaru spektralne CV), i optyczne (pomiaru widmowe czułości prądowej i fotoodbicia) wytworzonych fotodetektorów.

Wyniki przeprowadzonych prac teoretyczno-doświadczalnych umożliwiły **opracowanie konstrukcji i technologii fotodetektorów GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  z obszarami czynnymi o ciągłej zmianie składu** oraz sformułowanie następujących wniosków:

1. zastosowanie warstw o ciągłej zmianie składu w strukturze fotodetektorów półprzewodnikowych umożliwia intencjonalne wprowadzenie lokalnych pól elektrycznych w materiale oraz pozwala ograniczyć obszar generacji nośników prądu pod wpływem oświetlenia o zadanej długości fali, dzięki czemu możliwe jest intencjonalne modyfikowanie właściwości spektralnych detektorów, w szczególności widmowej charakterystyki czułości,
2. fotodetektory z obszarami o ciągłej zmianie składu odznaczają się większą czułością w porównaniu do analogicznych przyrządów wykonanych w warstwach o jednorodnym składzie, co jest związane z występowaniem lokalnych pól elektrycznych w materiale i minimalizacją wpływu procesów pogarszających parametry użytkowe detektorów,
3. istnieje możliwość wytwarzania fotodetektorów specjalizowanych, np. detektorów o czułości oka ludzkiego, analizatorów widma, fotodetektorów przestrajalnych m.in. w strukturach z warstwami gradientowymi,
4. wzrost epitaksjalny warstw z gradientem składu wymaga zastosowania procesów wieloetapowych uwzględniających nieliniowość procesów wbudowywania się reagentów w strukturę krystaliczną materiału oraz uwzględniających specyficzne parametry użytkowe konkretnego stanowiska epitaksjalnego,
5. istnieje możliwość stosowania typowych metod pomiarowych stosowanych w technologii półprzewodników, takich jak SIMS, PVS, CV, ECV, do charakteryzacji warstw z gradientem składu, jednak przy interpretacji konieczne jest uwzględnienie specyfiki badanego materiału wyników. Wspomagana komputerowo analiza widm odbicia światła od struktur z obszarami o ciągłej zmianie składu jest bardzo czułą metodą wyznaczania składu i grubości warstw półprzewodnikowych.

**Pozwoliło to na opracowanie nowej kompleksowej metodyki projektowania, wytwarzania i charakteryzacji warstw z gradientem składu, która umożliwia wykonanie fotodetektorów o zadanej charakterystyce spektralnej.**

Metodyka ta obejmuje:

1. na etapie projektowania fotodetektorów zastosowanie modeli warstw o zmiennym składzie do jednoczesnej analizy zjawisk optycznych i elektrycznych w nich zachodzących ,
2. na etapie wytwarzania gradientowych struktur epitaksjalnych techniką MOVPE, zamiast klasycznego podejścia, polegającego na niezależnym projektowaniu kolejnych warstw, uwzględnienie dynamiki procesu krystalizacji będącej rezultatem interakcji między poszczególnymi fazami w reaktorze i potraktowanie wzrostu struktury przyrządowej jako jeden, ciągły etap,
3. na etapie charakteryzacji warstw i struktur przyrządowych adaptację metod pomiarowych polegającą na zastosowaniu adekwatnych, uwzględniających specyfikę materiału gradientowego, modeli matematyczny zjawisk występujących w trakcie pomiaru,
4. na etapie wytwarzania przyrządów – adaptację przyrządowych procesów technologicznych

**Pozwoliło to na udowodnienie tezy pracy sformułowanej w rozdziale 1.**

Zagadnienia podejmowane w pracy zostały przedstawione w taki sposób aby mogła ona być użyteczna dla możliwie szerokiego kręgu osób zainteresowanych fizyką półprzewodników, szczególnie zjawiskami kontaktowymi występującymi w heterozłączach, modelowaniem matematycznym struktur półprzewodnikowych, epitaksją związków AIIIBV oraz optymalizacją procesów technologicznych. Autor ma nadzieję, że praca będzie przydatna dla osób zainteresowanych charakteryzacją, szczególnie optyczną, struktur półprzewodnikowych. Wiele aspektów teoretycznych i praktycznych pracy zostało przedstawione w kontekście półprzewodnikowych warstw o ciągłej zmianie składu, w odniesieniu do wielu uznanych i zweryfikowanych źródeł literaturowych dotyczących szeroko rozumianej fizyki i technologii półprzewodników.

Wyniki pracy umożliwiły przygotowanie 30 publikacji, z których 12 wydano w czasopismach a 18 w materiałach konferencyjnych. Autor w trakcie realizacji pracy uczestniczył w 24 konferencjach naukowych, otrzymał pierwsze miejsce w Konkursie Dziekana na najlepszą pracę zaprezentowaną podczas VI Międzynarodowej Konferencji Elektroniki i Telekomunikacji Studentów i Młodych Pracowników Nauki, WAT 2005 oraz wyróżnienie w konkursie na prace prezentowane przez młodych pracowników nauki podczas IX Konferencji Naukowej Technologii Elektronowej ELTE2007. Ponadto autor był stypendystą: Rektora Politechniki Wrocławskiej,

Pierwszego Programu Stypendialnego ZPORR dla doktorantów PWr oraz Studenckiego Programu Stypendialnego Prezydenta Wrocławia.

## A Dodatek A

Energia elektronu w atomie może przyjmować tylko niektóre, ściśle określone wartości, tworzące zbiór dyskretnych poziomów energetycznych atomu. Przy zbliżaniu do siebie atomów i tworzeniu sieci krystalicznej poziomy energetyczne elektronów walencyjnych (najbardziej oddległych od jądra atomowego) przesuwają się, rozszczepiają i tworzą pasma składające się z dużej liczby położonych blisko siebie poziomów energetycznych. Jeżeli pasmo jest puste, tzn. żaden z elektronów nie ma energii odpowiadającej temu pasmu, to nie może ono wносить wkładu w przewodnictwo elektryczne półprzewodnika. Również elektrony znajdujące się w pasmach całkowicie zajętych nie mogą brać udziału w przewodnictwie. Dlatego pasma, które są w kryształach całkowicie zajęte nazywa się pasmami walencyjnymi, a pasma częściowo zajęte lub puste – pasmami przewodnictwa. Obszar energii znajdujący się między pasmem walencyjnym a pasmem przewodzenia nazywany jest przerwą energetyczną.

Niejednorodny rozkład masy i ładunku w przestrzeni komórki elementarnej kryształu decyduje o jego właściwościach dyspersyjnych. Jednocześnie periodyczny rozkład atomów wzdłuż głównych kierunków krystalograficznych powoduje powstanie stacjonarnych pól oddziaływania wzajemnego atomów oraz ładunków swobodnych w sieci krystalicznej.

Do opisu struktury energetycznej kryształu wykorzystuje się rozkład energii w przestrzeni wektora falowego  $W(k)$ :

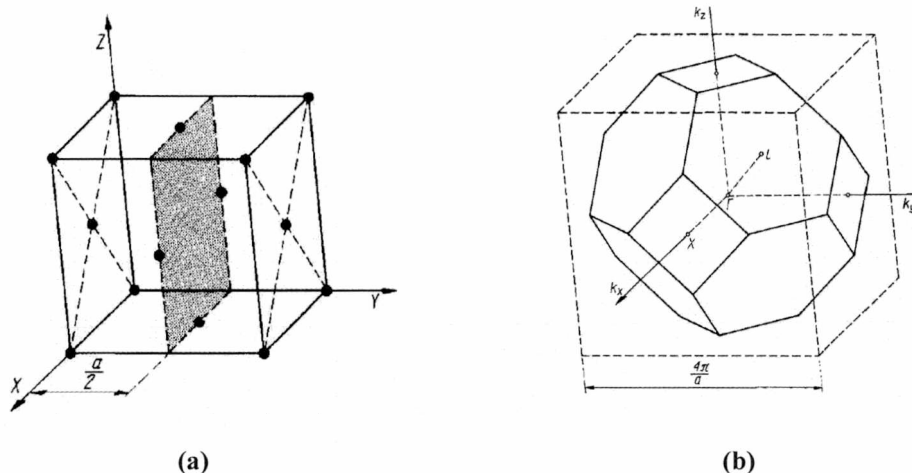
$$W(k) = W(k_x, k_y, k_z). \quad (A.1)$$

Ze względu na periodyczność sieci krystalicznej funkcja  $W(k)$  jest parzysta i okresowa, dlatego analizę rozkładu energii w przestrzeni wektora falowego ograniczyć można do I strefy Brillouina. I strefa Brillouina określona jest to obszar w przestrzeni wektora falowego  $k$ , zawierający wszystkie wartości tego wektora aż do  $\pi/a$ , przy czym  $a$  jest stałą sieci zależną od kierunku. Energia kinetyczna elektronu związana jest zależnością paraboliczną z wektorem falowym :

$$E = \frac{k^2 \hbar^2}{2m^*}. \quad (A.2)$$

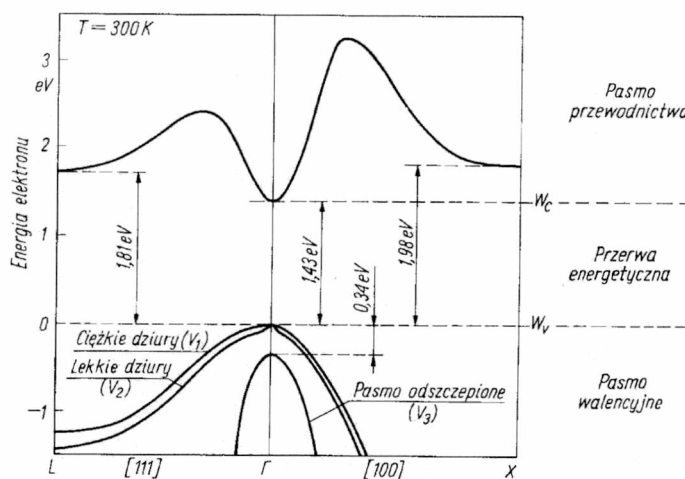
W strefie Brillouina sieci regularnej płasko centrowanej (np. blenda cynkowa) wyróżnić można punkty charakterystyczne ( $\Gamma$ , X i L) oraz wyznaczone przez te punkty kierunki o szczególnie wysokim stopniu symetrii (rys. A.1).





Rys. A.1. Komórka elementarna (a) oraz strefa Brillouina (b) sieci regularnej płasko centrowanej [125]

Przestrzeń  $W(k)$  jest czterowymiarowa, jednak ekstrema funkcji  $W(k)$  leżą na prostych o szczególnie wysokim stopniu symetrii, czyli w przypadku sieci regularnej płasko centrowanej na osiach  $\Gamma X$  i  $\Gamma L$ . Biorąc pod uwagę również parzystość funkcji  $W(k)$  do opisu struktury energetycznej kryształu wystarczy podanie rozkładu energii wzdłuż dodatnich półosi  $\Gamma X$  i  $\Gamma L$ . Na rysunku A.2 przedstawiono strukturę pasmową arsenku galu.



Rys. A.2. Struktura energetyczna arsenku galu [125]

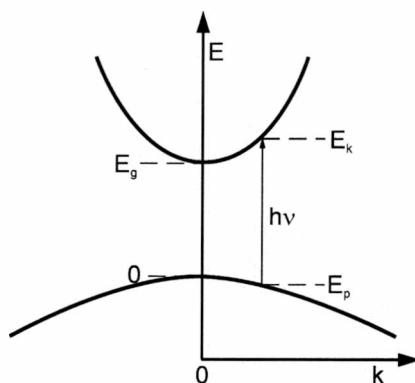
## B Dodatek B

Wśród zjawisk absorpcyjnych wyróżnić można m.in. następujące procesy [52]:

- absorpcja podstawowa,
- absorpcja z energią większą od wartości przerwy energetycznej,
- absorpcja ekscytonowa,
- absorpcja na domieszkach,
- absorpcja wewnątrzpasmowa,
- absorpcja na nośnikach swobodnych.

### Absorpcja podstawowa

Najprostszym przejawem absorpcji są przejścia między pasmem walencyjnym i przewodnictwa oddzielonym prostą przerwą energetyczną. Zachodzą wówczas gdy elektron jest wzbudzany ze stanu podstawowego (z pasma walencyjnego) do stanu wzbudzonego (do pasma przewodnictwa) bez zmiany pędu. Przejścia mogą zachodzić z wierzchołka pasma walencyjnego (dla  $k=0$ ) lub z krawędzi pasma (dla  $k \neq 0$ ). Z drugim rodzajem przejść mamy do czynienia w przypadku gdy reguły kwantowe zabraniają przejść dla wektora falowego  $k$  równego zero. Przejścia podstawowe proste ilustruje rysunek B.1.



Rys. B.1. Ilustracja przejścia prostego ze stanu podstawowego do pasma przewodnictwa w materiale z prostą przerwą energetyczną

W przypadku pasm parabolicznych przejścia dla  $k=0$  opisywane są następującym współczynnikiem absorpcji:

$$\alpha(h\nu) = A^* (h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (B.1)$$

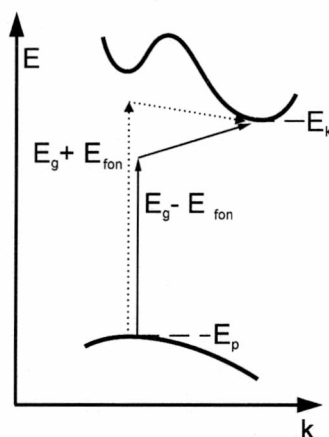
gdzie  $A^*$  jest współczynnikiem proporcjonalności zależnym od mas efektywnych elektronu i dziury oraz współczynnika załamania materiału.

Ponieważ wraz ze wzrostem energii fotonu wzrasta gęstość stanów biorących udział w przejściach prostych oraz prawdopodobieństwo przejść wzrasta z  $k^2$  zatem współczynnik absorpcji dla  $k \neq 0$  opisuje zależność:

$$\alpha(h\nu) = A' \frac{(h\nu - E_g)^{3/2}}{h\nu}, \quad (B.2)$$

gdzie  $A'$  jest współczynnikiem proporcjonalności zależnym od mas efektywnych elektronu i dziury oraz współczynnika załamania materiału, przy czym w ogólności  $A' < A^*$ .

W materiałach, w których występuje przerwa energetyczna skośna (np. AlAs, Si, Ge) przejścia absorpcyjne pomiędzy wierzchołkiem pasma walencyjnego i doliną pasma przewodnictwa wiążą się ze zmianą pędu elektronu. Zasada zachowania pędu spełniona jest dzięki oddziaływaniu z fononem (podłużnym i poprzecznym drganiom sieci krystalicznej). Ponieważ fonon posiada swoją energię charakterystyczną  $E_{fon}$ , aby mogło nastąpić przejście elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa, energia fotonu musi być większa (emisja fononu) lub mniejsza (absorpcja fononu) od energii przerwy wzbronionej półprzewodnika. Przejście skośne z emisją i absorpcją fononu ilustruje rysunek B.2.



**Rys. B.2. Ilustracja przykładowych przejść skośnych z emisją i absorpcją fononu ze stanu podstawowego do pasma przewodnictwa w materiale ze skośną przerwą energetyczną**

Dla przejść z absorpcją fononu współczynnik absorpcji opisany jest wzorem:

$$\alpha_{afon}(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_{fon})^2}{\exp \frac{E_{fon}}{k_B T} - 1}. \quad (B.3)$$

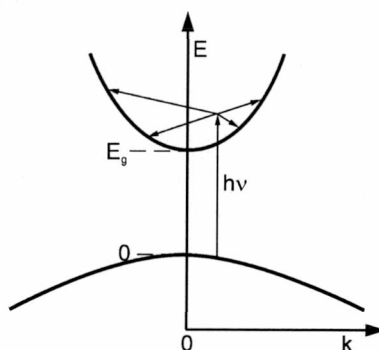
Natomiast dla przejść z emisją fononu:

$$\alpha_{efon}(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g - E_{fon})^2}{1 - \exp\left(-\frac{E_{fon}}{k_B T}\right)}, \quad (B.4)$$

gdzie A jest współczynnikiem proporcjonalności.

W materiale silnie domieszkowanym mogą ponadto występować przejścia skośne w których zasada zachowania pędu zachowana jest dzięki procesom rozpraszania takim jak rozpraszanie na domieszkach.

Przejścia skośne mogą występować również pomiędzy dolinami oddzielonymi przerwą energetyczną prostą (rys. B.3). Są to zjawiska tożsame z występującymi w półprzewodniku ze skośną przerwą energetyczną i występują jednocześnie z przejściami prostymi choć z dużo mniejszym prawdopodobieństwem.



**Rys. B.3. Ilustracja przykładowych przejść skośnych ze stanu podstawowego do pasma przewodnictwa w materiale z prostą przerwą energetyczną**

Obecność niejednorodnie rozłożonych domieszek w strukturze krystalicznej półprzewodnika, na skutek oddziaływania kulombowskiego, wprowadza lokalne zaburzenia krawędzi pasm przewodnictwa i walencyjnego. Prowadzi to do formowania tzw. „ogonów” gęstości stanów energetycznych. W praktyce oznacza to pojawienie się możliwych do obsadzenia stanów w przerwie energetycznej w okolicach pasma walencyjnego bądź przewodnictwa (oddalonych o ok. 0,1eV w temperaturze pokojowej) i możliwość przejść elektronów o energii mniejszej od energii przerwy wzbronionej. Obserwowane jest to jako rozmycie krawędzi absorpcji w kierunku fal o niższej energii. Ten rodzaj przejść nazywany jest przejściami pomiędzy ogonami pasm

#### **Absorpcja z energią większą od wartości przerwy energetycznej**

W dotychczasowym opisie zjawisk absorpcyjnych zakładano przejście elektronu ze stanu podstawowego, którym była krawędź pasma przewodnictwa. Struktura energetyczna półprzewodników jest złożona i występuje w niej wiele podpasz powstałych np. w procesie

rozszczerzenia lub oddziaływania spin-orbita. Jeżeli tylko reguła wyboru dla konkretnej wartości wektora falowego jest spełniona, może nastąpić przejście absorpcyjne proste o energii większej od przerwy wzbronionej. W widmie absorpcyjnym przejścia takie widoczne są jako lokalne maksima odpowiadające energiom większym od  $E_g$ .

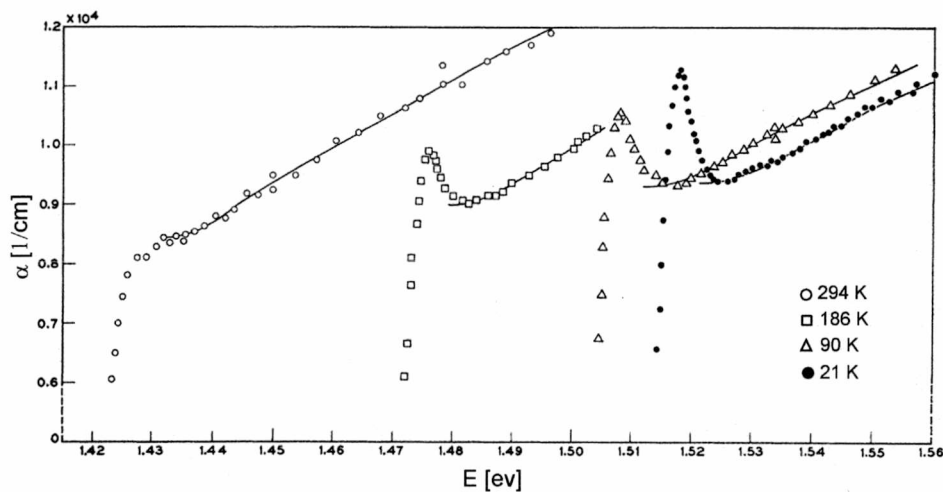
### Absorpcja ekscytonowa

Ekscyton to stan związany elektronu wzbudzonego do pasma przewodnictwa i dziury pozostałej w paśmie walencyjnym w wyniku oddziaływania kulombowskiego. Energia jonizacji  $E_j$  wyrażona jest wzorem:

$$E_j = \frac{-m_r^* e^4}{2\hbar^2 \epsilon^2} \frac{1}{n^2}, \quad m_r^* = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_d^*}, \quad (B.5)$$

gdzie  $n$  oznacza różne stany ekscytonowe i  $n \geq 1$ . Ponieważ masa zredukowana ekscytonu jest mniejsza od masy zredukowanej atomu dlatego energia wiązania ekscytonu jest mniejsza od energii wiązania elektronu w atomie. Przyjmuje się na diagramie pasm energetycznych zaznaczanie poziomów ekscytonowych podstawowego oraz wzbudzonych, wynikających z drgań ekscytonu, w odległości  $E_{ex}$  poniżej dna pasma przewodnictwa.

Ekscytony swobodne (niezwiązane w postaci jonu lub molekuly z akceptorem bądź donorem) mogą być generowane na drodze absorpcji fotonu (przejścia proste) lub absorpcji fotonu z jednoczesną emisją lub absorpcją fononu (przejścia skośne). Ze względu na niską energię wiązania widmo ekscytonowe absorpcji jest szczególnie wyraźne przy niskich temperaturach, kiedy to elektrony i dziury są uwięzione w stanach ekscytonowych. Widmo absorpcyjne spowodowane absorpcją ekscytonową poszerza się wraz ze wzrostem temperatury (rys. B.4)

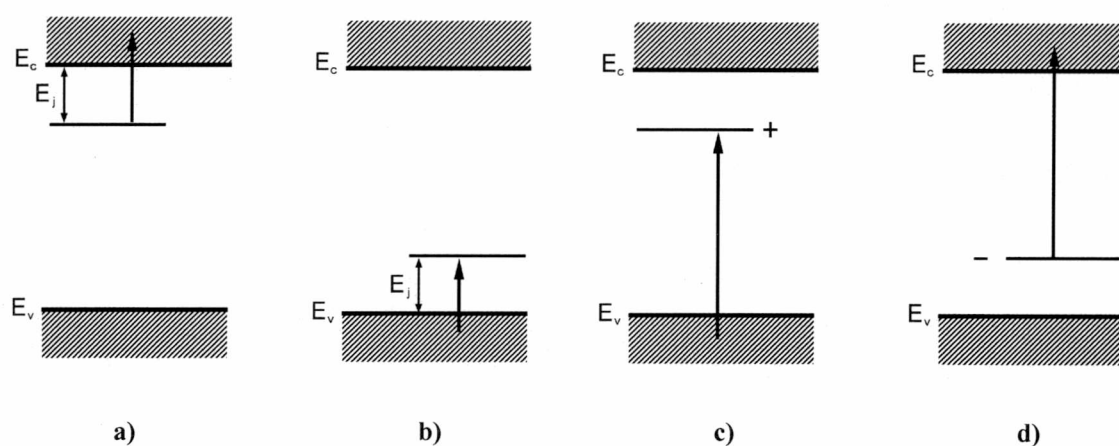


Rys. B.4. Absorpcja ekscytonowa w GaAs [126]

### **Absorpcja na domieszkach**

Domieszkowanie kryształu półprzewodnika wprowadza w jego strukturze pasmowej dodatkowe stany energetyczne zlokalizowane okolicy pasma walencyjnego (płytke i głębokie stany akceptorowe) lub pasma przewodnictwa (płytke i głębokie stany donorowe). Energia wiązania elektronu z jądrem atomu domieszki nazywana jest energią jonizacji i jest zwykle mniejsza od 0,1 eV. Oznacza to że w temperaturze pokojowej na skutek drgań sieci krystalicznej elektrony uzyskują energię niezbędną do oderwania się od atomu, czyli domieszki stają się zjonizowane (odpowiada to przejściu z poziomu donorowego do pasma przewodnictwa lub z poziomu akceptorowego do pasma walencyjnego). W niskich temperaturach, związane z domieszką elektrony mogą uzyskać energię jonizacji poprzez absorpcję fotonu (w dalekiej podczerwieni). Innym rodzajem przejść absorpcyjnych z udziałem domieszek są przejścia przez zjonizowane centra donorowe lub akceptorowe. W takim wypadku absorpcja zachodzi przy energiach fotonu spełniających nierówność  $h\nu > E_g - E_j$ , gdzie  $E_j$  jest energią jonizacji domieszki. Tego typu przejścia widoczne są jako wyrzuszenia na krawędzi absorpcji.

Schematycznie przejścia absorpcyjne pomiędzy poziomami domieszkowymi a pasmami przedstawione są na rysunku B.5.



**Rys. B.5. Przejścia absorpcyjne pomiędzy poziomami domieszkowanymi a pasmami a) przejście donor-pasmo przewodnictwa, b) przejście pasmo walencyjne – akceptor, c) przejście pasmo walencyjne – donor, d) przejście akceptor –pasmo przewodnictwa**

### **Absorpcja wewnątrzpasmowa, absorpcja na swobodnych nośnikach**

W zakresie promieniowania podczerwonego występuje absorpcja wewnątrzpasmowa oraz absorpcja na swobodnych nośnikach. Pierwszy rodzaj absorpcji związany jest z przejściami pomiędzy podpasmami pasma walencyjnego (w półprzewodniku typu p) lub pasma przewodnictwa (w półprzewodniku typu n). Drugi rodzaj przejść związany jest z przejściem elektronu wewnątrz



tej samej doliny pasma przewodnictwa. Ponieważ w tym przypadku przejście na wyższy stan energetyczny wiąże się ze zmianą wektora falowego, przejściu towarzyszy oddziaływanie z siecią krystaliczną, czyli absorpcja bądź emisja fononu. Absorpcja wewnątrzpasmowa i na swobodnych nośnikach zachodzi dla fotonów o energii mniejszej od 0,3 eV.

## C Dodatek C

Procedury technologiczne wytwarzania struktur fotodetektorów A226, AX214, AX215, AX227 i AX253 zestawiono w tabeli C.1.

**Tab. C.1. Opis procesów technologicznych A226, AX214, AX215, AX227 oraz AX253**

| <i>L.P</i> | <i>Opis procesu</i>                                       | <i>Maska</i>   | <i>Uwagi</i>                                                |
|------------|-----------------------------------------------------------|----------------|-------------------------------------------------------------|
| 1          | Fotolitografia I                                          | PIN PLA-3 (M2) |                                                             |
| 2          | Trawienie nieselektywne<br>$H_3PO_4:H_2O_2:H_2O$ (40:1:1) |                | Trawienie struktur MESA<br>(trawiono 1,4 $\mu m$ do n-GaAs) |
| 3          | Metalizacja I<br>AuGe/Ni/Au<br>(900/200/1500nm)           |                | Wytworzenie kontaktu<br>omowego do n-GaAs                   |
| 4          | Wyrzewanie metalizacji I<br>(3 min, 450°C)                |                | Formowanie kontaktu<br>omowego do n-GaAs                    |
| 5          | Fotolitografia II                                         | PIN PLA-3 (M3) |                                                             |
| 6          | Metalizacja II<br>Ti/Pt/Au<br>(50/300/1500nm)             |                | Wytworzenie kontaktu<br>omowego do p-GaAs                   |
| 7          | Lift-off metalizacji I                                    |                |                                                             |
| 8          | Wyrzewanie metalizacji I<br>(30 sek, 400°C)               |                | Formowanie kontaktu<br>omowego do n-GaAs                    |

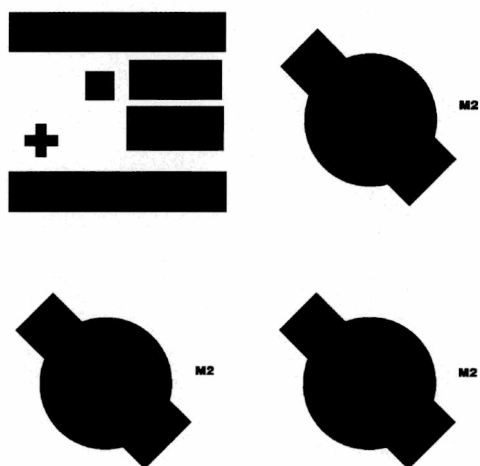
Procedury technologiczne wykonane dla próbki AX257 przedstawiono w tabeli C.2.

**Tab. C.2. Opis procesów technologicznych AX257**

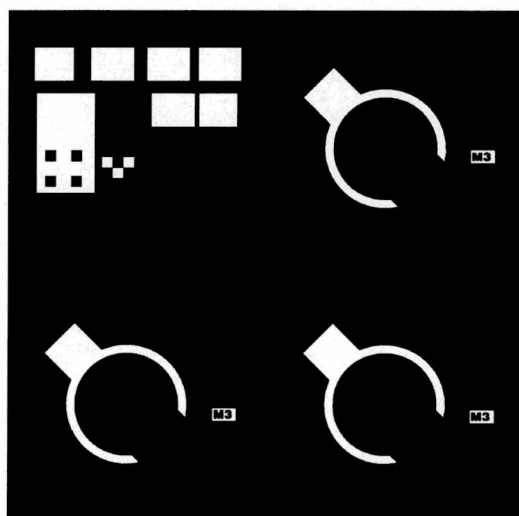
| <i>L.P</i> | <i>Opis procesu</i>                                       | <i>Maska</i>   | <i>Uwagi</i>                                                |
|------------|-----------------------------------------------------------|----------------|-------------------------------------------------------------|
| 1          | Fotolitografia I                                          | PIN PLA-3 (M2) |                                                             |
| 2          | Trawienie nieselektywne<br>$H_3PO_4:H_2O_2:H_2O$ (40:1:1) |                | Trawienie struktur MESA<br>(trawiono 0,6 $\mu m$ do n-GaAs) |
| 3          | Fotolitografia II                                         | PIN PLA-3 (M3) |                                                             |

|   |                                              |  |                                           |
|---|----------------------------------------------|--|-------------------------------------------|
| 4 | Metalizacja I<br>Ti/Pt/Au<br>(50/300/1500nm) |  | Wytworzenie kontaktu<br>omowego do p-GaAs |
| 5 | Lift-off metalizacji I                       |  |                                           |
| 6 | Wygrzewanie metalizacji I<br>(30 sek, 400°C) |  | Formowanie kontaktu<br>omowego do n-GaAs  |

Zastosowane maski fotolitograficzne do trawienia struktur mesa (M2) i do lift-off metalizacji kontaktu omowego (M3) przedstawiono odpowiednio na rysunku C.1 i na rysunku C.2.



Rys. C.1. Fragment maski PIN PLA-3 (M2)



Rys. C.2. Fragment maski PIN PLA-3 (M3)

- 
- [1] M. Niino, T. Hirai, R. Watanabe, J. Jpn Soc. Comp. Mater. 13 (1987), str. 257–264
- [2] R. Watanabe, H. Takahashi, M. Tamura, I. Shiota, T. Yoshida, T. Kurino, Editors, Functionally Gradient Materials, Kogyo Kyosakai Publishing Co. Ltd, Tokyo, 1993.
- [3] J. Aboudi, M. J. Pindera, S. M. Arnold, Higher-Order Theory for Functionally Graded Materials. Composites Part B--Engineering 30, 8 (1999), str. 777-832.
- [4] T. Hirai, Functional Gradient Materials. Processing of Ceramics 17B (1996), str. 293-341.
- [5] G. N. Praveen, J. N. Reddy, Nonlinear transient thermoelastic analysis of functionally graded ceramic-metal plates, International Journal of Solids and Structures 35 (1998), str. 4457-4476.
- [6] W. Pompe, H. Worch, M. Epple, W. Friess, M. Gelinsky, P. Greil, U. Hempel, D. Scharnweber, K. Schulte, Functionally graded materials for biomedical applications, Materials Science and Engineering A362 (2003), str. 40–60.
- [7] F. Watari, A. Yokoyama, M. Omori, T. Hirai, H. Kondo, M. Uo, T. Kawasaki, Biocompatibility of materials and development to functionally graded implant for bio-medical application, Composites Science and Technology 64 (2004), str. 893–908.
- [8] E. Müller, C. Drašar, J. Schilz, W.A. Kaysser, Functionally graded materials for sensor and energy applications, Materials Science and Engineering A362 (2003), str. 17–39.
- [9] A. Witvrouw, A. Mehta, The use of functionally graded poly-sige layer for mems applications. Functionally Graded Materials VIII, Materials Science Forum 492–493 (2005), str. 225–260
- [10] A. I. Gubanov, K teorii kontakta dvoch poluprovodnikov s odinakovym tipom provodimosti, Zh. Tekhn. Fiz. 21 (1951).
- [11] A. I. Gubanov, K teorii poluprovodnikov so smiesannoï provodimosti, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 21 (1951).
- [12] A. I. Gubanov, K teorii kontaktnykh javlenii v poluprovodnikach, Zh. Tekhn. Fiz. 22 (1952).
- [13] R. L. Anderson, Germanium-Gallium Arsenide Heterojunctions, IBM Journal of Research and Devices 6 (1960).
- [14] R. L. Anderson, Experiments on Ge-GaAs heterojunctions, Solid State Electronics 5 (1962).
- [15] A. G. Milnes, D. L. Feucht, Heterojunctions and Metal-Semiconductor Junctions, Academic Press, New York, 1972.
- [16] B. L. Sharma, R. K. Purohit, Semiconductor Heterojunctions, Pergamon Press, Oxford, 1974.
- [17] H. Kroemer, Heterostructure bipolar transistors and integrated circuits, Proceedings of the IEEE 70, 1 (1982), str. 13-25.
- [18] S. Tiwari, D. J. Frank, Analysis of the operation of GaAlAs/GaAs HBTs, IEEE Transactions on Electron Devices 36, 10 (1989), str. 2105-2121.
- [19] G. J. Sullivan, M. Y. Chen, J. A. Higgins, J.W. Yang, Q. Chen, R. L. Pierson, B.T. McDermott, High-power 10-GHz operation of AlGaN HFET's on insulating SiC, IEEE Electron Device Letters 19, 6 (1998), str. 198-200.
- [20] A. Chin, P. Martin, P. Ho, J. Ballingall, Tan-hua Yu, High quality (111)B GaAs, AlGaAs, AlGaAs/GaAs modulation doped heterostructures and a GaAs/InGaAs/GaAs quantum well, Applied Physics Letters 59 (1991), str. 1899-1901.

- 
- [21] P. P. Ruden, M. Shur, A. I. Akinwande, J. C. Nohava, D. E. Grider, J. Baek, IEEE Transactions on Electron Devices 37, 10 (1990), str. 2171 – 2175.
- [22] M. Bugajski, M. Kaniewska, K. Reginski, J. Muszalski, D. Kryńska, A. Litkowiec, GRIN-SCH-SQW AlGaAs/GaAs lasers grown by molecular beam epitaxy, Electron Technology 29, 4 (1996), str. 346-350.
- [23] C. Sirtori, P. Kruck, S. Barbieri, P. Collot, J. Nagle, M. Beck, J. Faist, U. Oesterle, GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As quantum cascade lasers, Applied Physics Letters 73, 24 (1998), str. 3486-3488.
- [24] R.P. Sarzała, P. Mendla, M. Wasiak, P. Maćkowiak, M. Bugajski, W. Nakwaski, Comprehensive self-consistent three-dimensional simulation of an operation of the GaAs-based oxide-confined 1.3-μm quantum-dot (InGa)As/GaAs vertical-cavity surface-emitting lasers, Optical and Quantum Electronics 36, 4 (2004), str. 331-347.
- [25] K. Lai, J. C. Campbell, Design of a Tunable GaAs/AlGaAs Multiple Quantum-Well Resonant-Cavity Photodetector, IEEE Journal of Quantum Electronics 30, 1 (1994), str. 108-114.
- [26] B.F. Levine, A. Zussman, S.D. Gunapala, M. T. Asom, J.M. Kuo, W. S. Hobson, Photoexcited escape probability, optical gain, and noise in quantum well infrared photodetectors, Journal of Applied Physics 72, 9 (1992), str. 4429-4443.
- [27] H. Baumeister, E. Veuhoff, M. Popp, H. Heinecke, GRINSCH GaInAsP MQW laser structures grown by MOMBE, Journal of Crystal Growth 188 (1998), str. 266-274.
- [28] Y. B. Vasilyev, S. D. Suchalkin, A. S. Polkovnikov, G. G. Zegrya, Injection cascade lasers with graded gap barriers, Journal of Applied Physics 93, 5 (2003), str. 2349-2352.
- [29] M. Jhabvala, S. Gunapala, Development of 4-15 μm infrared GaAs hyperspectral QWIP imager, Infrared Physics and Technology 44 (2003), str. 445.
- [30] M. Malachowski, Impact of energy band-gap grading on responsivity of an Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N ultraviolet p-n detector, Solid-State Electronics 42, 6 (2005), str. 963-967.
- [31] L. Tzu-Chiang, M. Ta-Chun, L. Hao-Hsiung, AlGaAs Ambient Light Detectors With a Human Eye Spectral Response, IEEE Photonics Technology Letters 20, 16 (2008), str. 1429.
- [32] J. Kozłowski, R. Paszkiewicz, R. Korbutowicz, M. Panek, B. Paszkiewicz, M. Tłaczała, Structural properties of MOVPE GaN layers grown by a new multi-buffer approach, MRS Int. J. Nitride Semicond. Res. 3, 27 (1998).
- [33] K. Yuan, K. Radhakrishnan, Growth and characterisation of compositionally graded InGaP layers on GaAs substrate by solid-source molecular beam epitaxy, Journal of Crystal Growth 243 (2002), str. 288.
- [34] B. Lee, J. H. Baek, Optical properties of InGaAs linear graded buffer layers on GaAs grown by metalorganic chemical vapor deposition, Applied Physics Letters 68, 21 (2003), str. 2973-2975.
- [35] J. Popela, K. Popela, A. Dilēnas, V. Jasutis, L. Dapkus, V. Jucienė, X-ray luminescence spectra of graded-gap Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As structures, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 460 (2001), str. 41–44.
- [36] M. Wośko, Komputerowe wspomaganie projektowania fotodetektorów z ciągłą zmianą składu, VIII International Electronic and Telecommunications Conference of Students and Young Scientific. SECON 2007, Warsaw-Bemowo, 7-8 November 2007.
- [37] M. Wośko, R. Paszkiewicz, B. Paszkiewicz, D. Radziejewicz, B. Ściana, M. Tłaczała, New approach in MOVPE process design of graded Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As structures aided by neural network, Materiały konferencyjne European Workshop on Metalorganic Vapor Phase Epitaxy, Ulm 07-10.06, 2009.

- 
- [38] M. Wośko, B. Paszkiewicz, D. Radziejewicz, B. Ściana, R. Paszkiewicz, M. Tłaczała, J. Kovac, A. Vincze, New method of MOVPE process design for the growth of FGM AlGaAs/GaAs photodetectors, przyjęte do druku w *Optica Applicata* 2009.
- [39] M. Wośko, B. Paszkiewicz, T. Piasecki, R. Paszkiewicz, J. Prażmowska, A. Szyszka, W. Macherzyński, M. Tłaczała, Simulation of AIII-BV(N) photodetectors with functionally graded materials area, Proceedings of the 12th International Conference on Applied Physics of Condensed Matter. APCOM 2006. , Mala Lucivna, Slovak Republic, June 21-23, 2006. Bratislava: Slovak University of Technology, 2006 str. 83-87.
- [40] M. Wośko, B. Paszkiewicz, T. Piasecki, R. Paszkiewicz, J. Prażmowska, A. Szyszka, M. Tłaczała, Application and modeling of functionally graded materials for optoelectronic devices, Photonics and microsystems. Proceedings of 2005 International Students and Young Scientists Workshop. International optoelectronics workshop Dresden, 7-8 July 2005. Piscataway, 2005, str. 87-89.
- [41] M. Wośko, B. Paszkiewicz, T. Piasecki, A. Szyszka, R. Paszkiewicz, M. Tłaczała, Applications of functionally graded materials in optoelectronic devices, *Optica Applicata* 35, 3 (2005), str. 663-667.
- [42] J. Prażmowska, R. Korbutowicz, M. Wośko, D. Pucicki, W. Macherzyński, A. Szyszka, Graded solar cells based on  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  material system, Proceedings of the 12th International Conference on Applied Physics of Condensed Matter. APCOM 2006, Mala Lucivna, Slovak Republic, June 21-23, 2006. Bratislava: Slovak University of Technology, 2006, str. 335-338.
- [43] B. Paszkiewicz, R. Paszkiewicz, M. Wośko, D. Radziejewicz, B. Ściana, A. Szyszka, W. Macherzyński, M. Tłaczała, Functionally graded semiconductor layers for devices application, *Vacuum* 82, 4 (2008), str. 389-394.
- [44] M. Wośko, B. Paszkiewicz, A. Szyszka, W. Macherzyński, D. Radziejewicz, B. Ściana, R. Paszkiewicz, M. Tłaczała, G. Sek, P. Poloczek, M. Motyka, J. Misiewicz, A(III)B(V) detectors with graded active region, *Materials Science – Poland* 26, 1 (2008), str. 87-94.
- [45] M. Wośko, B. Paszkiewicz, T. Piasecki, J. Prażmowska, R. Paszkiewicz, M. Tłaczała, AIII-BV(N) photodetectors with functionally graded active area, *Optica Applicata* 37 (2007), str. 161-165.
- [46] D. Radziejewicz, B. Ściana, M. Wośko, A. Szyszka, R. Paszkiewicz, B. Paszkiewicz, M. Tłaczała, Technology and characterisation of AlGaAs/GaAs gradient heterostructures for photodetector applications, Proceedings of the 13th International Conference on Applied Physics of Condensed Matter. APCOM 2007, Bystra, Slovak Republic, June 27-29, 2007, University of Zilina, 2007, str. 199-203.
- [47] L. Pavesi, M. Guzzi, Photoluminescence of  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  alloys, *Journal of Applied Physics* 75, 10 (1994), str. 4779- 4842.
- [48] F. Capasso, Band-Gap Engineering: From Physics and Materials to New Semiconductor Devices, *Science* 235 (1987), str. 172 – 176.
- [49] C. Tserbak, H.M. Polatoglou, G. Theodorou, Band structure and optical properties of strained superlattices, *Phys. Rev. B* 45, 8 (1992), str. 4327 – 4331.
- [50] S. Richard, N. Cavassilas, F. Aniel, G. Fishman, Strained silicon on SiGe: Temperature dependence of carrier effective masses, *Journal of Applied Physics* 94, 8 (2003), str. 5088 – 5094.
- [51] N. Usami, T. Ichitsubo, T. Ujihara, T. Takahashi, K. Fujiwara, G. Sazaki, K. Nakajima, Influence of the elastic strain on the band structure of ellipsoidal SiGe coherently embedded in the Si matrix, *Journal of Applied Physics* 94, 2 (2003), str. 916 – 920.



- 
- [52] J. I. Pankove, *Zjawiska optyczne w półprzewodnikach*, WNT, Warszawa 1974.
- [53] Z. Bielecki, A. Rogalski, *Detekcja sygnałów optycznych*, WNT, Warszawa 2001.
- [54] W. Marciniak, *Przyrządy półprzewodnikowe i układy scalone*, WNT, Warszawa 1979.
- [55] A. Świt, J. Półtorak, *Przyrządy półprzewodnikowe*, WNT, Warszawa 1979.
- [56] A. Landis, J. Loferski, R. Belaulieu, P. Sekula-Moise, S. Vernon, M. Spitzer, C. Keavney, Wide-Bandgap Epitaxial Heterojunction Windows for Silicon Solar Cells, *IEEE Trans. On Elec. Dev.*, 37, 2 (1990), str. 372-381.
- [57] S. Thinoi, S. Suraprapapich, M. Sawadsaringkarn, S. Panyakeow, n-GaAlAs on p-GaAs heterostructure solar cellsgrown by molecular beam epitaxy, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90 (2006), str. 2989–2994
- [58] A. Gudovskikh, N. Kaluzhniy, V. Lantratov, S. Mintairov, M. Shvarts, V. Andreev, Numerical modelling of GaInP solar cells with AlInP and AlGaAs windows, *Thin Solid Films* 516 (2008), str. 6739–6743.
- [59] G. Sukach, P. Smertenko, L. Shepel, R. Ciach, M. Kuzma, Selective photodetectors based on GaAlAs/GaAs and GaN/GaInN heterostructures, *Solid-State Electronics* 47 (2003), str. 583–587.
- [60] M. A. Herman, *Heterozłącza półprzewodnikowe – fizyka, technologia, zastosowania*, PWN, Warszawa 1987.
- [61] W. G. Oldham, A. G. Milnes, n-n semiconductor heterojunctions, *Solid State Electron.*, 6, 2 (1963), str. 121-132.
- [62] L.J. van Ruyven, F.E. Williams, *Electronic Transport in Graded-Band-Gap Semiconductors*, *American Journal of Physics* 35 (1967), str. 705-709.
- [63] J. F. Womac, R. H. Rediker, The graded-gap  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -GaAs heterojunction, *Journal of Applied Physics*, 43, 10 (1972), str. 4129-4133.
- [64] D. Vasileska and S. M. Goodnick, *Computational electronics*, *Materials Science and Engineering*, R38, 5 (2002), str. 181-236.
- [65] T. Adachi, A. Yoshii, T. Sudo, Two-Dimensional Semiconductor Analysis Using Finite-Element Method, *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. ED-26, 7 (1979).
- [66] J. Barnes, R. J. Lomax, Finite-Element in Semiconductor Device Simulation, *IEEE Transactions on Electron Devices* vol. ED-24, 8 (1977).
- [67] E.M. Azoff „Energy transport numerical simulation of graded AlGaAs/GaAs heterojunction bipolar transistors” *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 36 (1989), str. 609-616.
- [68] APSYS User’s Manual, Version 2005.11 1st Edition, Crosslight Software Inc., 2005.
- [69] K. Oe, M. Hirano, K. Arai, F. Yanagawa, A New p-Channel AlGaAs/GaAs MIS-Like Heterostructure FET Employing Two Dimensional Hole Gas, *Japanese Journal of Applied Physics* 24 (1985), str. L335-L337.
- [70] K. Arai, T. Mizutani, F. Yanagawa, Threshold Voltage Behavior for  $\text{WSi}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  MIS-Like Heterostructure FET, *Journal of Applied Physics* 24 (1985) str. L623-L625.
- [71] H. Takakuwa, K. Tanaka, Y. Mori, M. Arai, Y. Kato, S. Watanabe, *IEEE Transactions on Electron Devices* 33 (1986), str. 595-600.
- [72] H. Kinoshita, S. Nishi, M. Akiyama, T. Ishida, K. Kaminishi, Persistent Channel Depletion Caused by Hot Electron Trapping Effect in Selectively Doped n-AlGaAs/GaAs Structures, *Japanese Journal of Applied Physics* 24 (1985), str. 377-378.
- [73] H. Kinoshita, S. Nishi, M. Akiyama, K. Kaminishi, High-Speed Low-Power Ring Oscillator Using Inverted-Structure Modulation-Doped GaAs/n-AlGaAs Field-Effect Transistors, *Japanese Journal of Applied Physics* 24 (1985), str. 1061-1064.

- 
- [74] O. Nakajima, K. Nagata, H. Ito, T. Ishibashi, T. Sugeta, Emitter-Base Junction Size Effect on Current Gain  $H_{fe}$  of AlGaAs/GaAs Heterojunction Bipolar Transistors, Japanese Journal of Applied Physics 24 (1985), str. L596-L598.
- [75] O. Nakajima, K. Nagata, H. Ito, T. Ishibashi, T. Sugeta, Suppression of Emitter Size Effect on Current Gain in AlGaAs/GaAs HBTs, Japanese Journal of Applied Physics 24 (1985), str. 1368-1369.
- [76] A.N. Pikhtin, A.D. Yas'kov, Sov. Phys. Semicond. 14 (1980), str. 389-392.
- [77] B. Monemar, K.K. Shih, and G.D. Pettit, Journal of Applied Physics 47 (1976), str. 2604-2613.
- [78] G.B. Stringfellow, Organometallic Vapor-Phase Epitaxy, Academic Press, New York, 1999.
- [79] S. Yu Karpov., Advances in the modeling of MOVPE processes, Journal of Crystal Growth 248 (2003), str. 1-7.
- [80] F. Durst, L. Kadinski, Yu.N. Makarov, M. Schaffer, M.G. Vasil'ev, V.S. Yuferev, Advanced mathematical models for simulation of radiative heat transfer in CVD reactors, Journal of Crystal Growth 172 (1997), str. 389-395.
- [81] T. Bergunde, M. Dauelsberg, L. Kadinski, Yu.N. Makarov, M. Weyers, D. Schmitz, G. Strauch, Heat transfer and mass transport in a multiwafer MOVPE reactor: modeling and experimental studies, Journal of Crystal Growth 170 (1997), str. 66-71.
- [82] J. Randall Creighton, George T. Wang, Michael E. Coltrin, Fundamental chemistry and modeling of group-III nitride MOVPE, Journal of Crystal Growth 298 (2007), str. 2-7.
- [83] E.V. Yakovlev, R.A. Talalaev, N. Kaluza, H. Hardtdegen, H.L. Bay, Influence of the reactor inlet configuration on the AlGaN growth efficiency, Journal of Crystal Growth 298 (2007), str. 413-417.
- [84] M. Dauelsberg, C. Martin, H. Protzmann, A.R. Boyd, E.J. Thrush, J. Käppler, M. Heuken, R.A. Talalaev, E.V. Yakovlev, A.V. Kondratyev, Modeling and process design of III-nitride MOVPE at near-atmospheric pressure in close coupled showerhead and planetary reactors, Journal of Crystal Growth 298 (2007), str. 418-424.
- [85] W.V. Lundin, E.E. Zavarin, D.S. Sizov, M.A. Sinitsin, A.F. Tsatsul'nikov, A.V. Kondratyev, E.V. Yakovlev, R.A. Talalaev, Effects of reactor pressure and residence time on GaN MOVPE growth efficiency, Journal of Crystal Growth 287 (2006), str. 605-609.
- [86] J. Sun, J.M. Redwing, T.F. Kuech, Model Development of GaN MOVPE Growth Chemistry for Reactor Design, Journal of Electronic Materials 29 (2000).
- [87] D.V. Shenai-Khatkhate, R.L. DiCarlo Jr, C.J. Marsman, R.F. Polcari, R.A. Ware, E. Woelk, Stable vapor transportation of solid sources in MOVPE of III-V compound semiconductors, Journal of Crystal Growth 298 (2007), str. 176-180.
- [88] B. Ściana, Badanie warunków osadzania warstw i heterostruktur  $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$  przeznaczonych do konstrukcji przyrządów optoelektronicznych, Rozprawa Doktorska, Politechnika Wrocławska, Wrocław 2000.
- [89] J. Koronacki, J. Mielniczuk, Statystyka dla studentów kierunków technicznych i przyrodniczych, WNT, Warszawa, 2006.
- [90] P. Bogacki, L. Shampine, A 3(2) pair of Runge-Kutta formulas, Applied Mathematics Letters 2, 4 (1989), str. 321-325.
- [91] A.R. Clawson, Guide to references on III-V semiconductor chemical etching, Materials Science and Engineering 31 (2001).
- [92] D. C. Hays. Selective etching of compound semiconductors. Master's thesis, University of Florida, 1998.

- 
- [93] T. van Dangen, R.P. Tijburg, Selective etching of III-V compounds with redox systems, *J. Electrochemical Society* 123, 5 (1976), str. 687–691.
- [94] R.A. Logan, W.T. Tsang, GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As strip buried heterostructure lasers, *Journal of Quantum Electronics* 15 (1979), str. 451.
- [95] J. Ratajczak, J. Gazecki, A. Malag. Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As/GaAs heterostructure characterization by wet chemical etching, *Journal of Materials Science and Engineering B* 20 (1993), str. 332–338.
- [96] W.P. Gomes, P.J. Verpoort, I.E. Vermeir, Fundamental study on the selective etching of Al<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.75</sub>As versus GaAs in acidic iodine solutions, *Journal of Electrochemical Society* 142 (1995), str. 3589.
- [97] L.A. Coldren, X.S. Wu, J.L. Merz, Selective etching characteristics of HF for Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As/GaAs, *Electronic Letters* 21, 13 (1985), str. 558–559.
- [98] D.L. Devoe, P. Kumar, S. Kanakaraju, Sacrificial etching of Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As for III–V mems surface micromachining, *Journal of Applied Physics A* 80 (2007), str. 711–714.
- [99] X. R. Hui Huang, Y. Huang, Selective wet etching of AlGaAs in HF/CrO<sub>3</sub> solutions: Application to vertical taper structures in integrated optoelectronic devices, *J. Vac. Sci. Technol. B* 20,3 (2002), str. 1107–1110.
- [100] R. Dian, W. Jantz, S. Muller, J.L. Weyher, Progress in the layer thickness determination of AlGaAs/GaAs heterostructures using selective etching and afm imaging of the (001) cleavage planes, *Materials Science and Engineering B* 44 (1997), str. 96–100.
- [101] C. Juang, K. J. Kuhn, R. B. Darling, Selective etching of GaAs and Al<sub>0.30</sub>Ga<sub>0.70</sub>As with citric acid/hydrogen peroxide solutions, *Journal of Vacuum Science and Technology B* 8, 5 (1990), str. 1122–1124.
- [102] H. J. Lee, M. S. Tse, K. Radhakrishnan, K. Prasad, J. Weng, S. F. Yoon, X. Zhou, H. S. Tan, S. K. Ting, Y. C. Leong, Selective wet etching of a GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As heterostructure with citric acid-hydrogen peroxide solution for pseudomorphic GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As/In<sub>y</sub>Ga<sub>1-y</sub>As hetero junction field effect transistor fabrication, *Material Science and Engineering B* 35 (1995), str. 230 – 233.
- [103] T. Kitano, S. Izumi, H. Minami, T. Ishikawa, K. Sato, T. Sonoda, M. Otsubo, Selective wet etching for highly uniform GaAs/Al<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.85</sub>As heterostructure field effect transistors, *Journal of Vacuum Science and Technology B* 15, 1 (1997), str. 167–170.
- [104] Eun A. Moon, Jong-lam Lee, Hyung MoYoo, Selective wet etching of GaAs on AlGaAs for AlGaAs/InGaAs/AlGaAs for pseudomorphic high electron mobility transistor, *Journal of Applied Physics* 84, 7 (1998), str. 3933–3938.
- [105] R. P. Ribas, J. L. Leclercq, J. M. Karam, B. Courtois, P. Viktorovitch, Bulk micromachining characterization of 0.2 mm HEMT MMIC technology for GaAs MEMS design, *Materials Science and Engineering B* 51 (1998), str. 267–273.
- [106] V. Cambel, S. Kicin, M. Kuliffayova, E. Kovacova, J. Novak, I. Kostic, A. Forster, Preparation of patterned GaAs structures for MEMS and MOEMS, *Materials Science and Engineering C* 19 (2002), str. 161–165.
- [107] P. Raczkowski, Technologia mokrego trawienia związków AIIIBV dla potrzeb struktur gradientowych, Praca magisterska pod kierunkiem M. Kramkowskiej, WPPT, Politechnika Wrocławska 2007.
- [108] K. Krawczyński, Kształtowanie przestrzennych struktur przyrządowych na warstwach epitaksjalnych, Praca magisterska pod kierunkiem M. Kramkowskiej, WPPT, Politechnika Wrocławska 2007.

- 
- [109] W. Macherzyński, M. Wośko, B. Paszkiewicz, B. Ściana, R. Paszkiewicz, M. Tłaczała, Fabrication of ohmic contact based on platinum to p-type compositionally graded AlGaAs layers, *J. Phys.: Conf. Ser.* 146 (2009).
- [110] L. K. Mak, C. M. Rogers, D. C. Northrop, Specific contact resistance measurements on semiconductors, *J. Phys. E: Sci. Instr.* 22 (1989), str. 317-321.
- [111] W. Macherzyński, M. Tłaczała, Urządzenie do szybkiej obróbki termicznej (RTA), *Elektronika* 7 (2007), str. 37-38.
- [112] Dokumentacja techniczna profilometru PN4300PC firmy Bio-Rad.
- [113] J. Misiewicz, P. Sitarek, G. Sęk, R. Kudrawiec, Semiconductor heterostructures and device structures investigated by photoreflectance spectroscopy, *Materials Science* 21, 3 (2003), str. 263-320.
- [114] F.H. Pollak, in: M. Balkanski (Ed.), *Handbook on Semiconductors*, North Holland, Amsterdam, 1994, str. 527-635.
- [115] M.E. Murtagh, S. Ward, D. Nee, P.V. Kelly, Advances in modulation spectroscopy: State-of-art photoreflectance metrology, *Applied Surface Science* 253 (2006), str. 145-151.
- [116] R. Kudrawiec, G. Sek, P. Sitarek, K. Ryczko, J. Misiewicz, T. Wang, A. Forchel, Three beam photoreflectance as a powerful method to investigate semiconductor heterostructures, *Thin Solid Films* 450 (2004), str. 71-74.
- [117] A. Klauzer-Kruszyna, *Propagacja światła spolaryzowanego w wybranych supersieciach aperiodycznych*, rozprawa doktorska, Wydział Podstawowych Problemów Techniki, Politechnika Wrocławska, 2005.
- [118] P. Yeh, *Optical Waves in Layered Media*, John Wiley & Sons, New York 1988.
- [119] M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon Press, London 1968.
- [120] R. Paschotta, *Encyclopedia of Laser Physics and Technology*, Wiley-VCH, Berlin, 2008.
- [121] K. Lai, J. C. Campbell, Design of a Tunable GaAs/AlGaAs Multiple-Quantum-Well Resonant-Cavity Photodetector, *IEEE Journal of Quantum Electronics* 30, 1 (1994), str. 108-114.
- [122] Y. Qian, Z. H. Zhu, Y. H. Lo, Q. Hou, M. C. Wang, W. Lin, 1.3- $\mu\text{m}$  Vertical-Cavity Surface-Emitting Lasers with Double-Bonded GaAs-AlAs Bragg Mirrors, *IEEE Photonics Technology Letters* 9, 1 (1997), str. 8-10.
- [123] A. V. Kavokin, M. A. Kaliteevski, Light-absorption effect on Bragg interference in multiplayer semiconductor heterostructures, *Journall of Applied Physics* 79, 2 (1996), str. 595-598.
- [124] B. Paszkiewicz, Impedance spectroscopy analysis of AlGaIn/GaN HFET structures, *Journal of Crystal Growth* 230 (2001) str. 590-595.
- [125] J. Hennel, *Podstawy elektroniki półprzewodnikowej*, WNT, Warszawa 2003.
- [126] M. D. Struge, Optical absorption of Gallium Arsenide between 0.6 and 2.75 eV, *Phys. Rev.* 127, 3 (1962), str. 768-773.

