

(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 262 286 A1

4(51) G 01 N 21/59

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP G 01 N / 304 981 2	(22)	15.07.87	(44)	23.11.88
(71)	VEB Werk für Fernsehelektronik, Ostendstraße 1-14, Berlin, 1160, DD				
(72)	Kirstein, Wolfgang, Dipl.-Phys.; Donecker, Jörg Dr. Dipl.-Phys.; Heße, Dirk; Kluge, Jürgen, Dr. Dipl.-Phys., DD				
(54)	Verfahren zur Bestimmung der Stickstoffkonzentration in $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ /GaP-Epitaxiescheiben				

(55) Stickstoffkonzentration, Mischkristall, Epitaxiescheiben, Nullpunktsabstand, Ableitung, Absorptionsspektrum, relative Minimum, Absorptionskante, Zimmertemperatur

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Bestimmung der Stickstoffkonzentration und findet Anwendung bei der Materialkontrolle lichtelektronischer Bauelemente auf der Basis des Mischkristalls $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ mit $x > 0,45$. Erfindungsgemäß wird als Maß der Konzentration der Nullpunktsabstand der bei Zimmertemperatur gemessenen ersten Ableitung des Absorptionsspektrums an einem charakteristischen Punkt verwendet. Der charakteristische Punkt ist das relative Minimum der Ableitung des Absorptionsspektrums im Bereich der indirekten Absorptionskante.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Bestimmung der Stickstoffkonzentration in $\text{GaAs}_{1-x}/\text{GaP}$ -Epitaxieschichten, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Maß der Konzentration der Nullpunkt Abstand der bei Zimmertemperatur gemessenen ersten Ableitung des Absorptionsspektrums an einem charakteristischen Punkt verwendet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als charakteristischer Punkt das relative Minimum der Ableitung des Absorptionsspektrums im Bereich der indirekten Absorptionskante verwendet wird.

Hierzu 1 Seite Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bestimmung der Stickstoffkonzentration, das zur Materialkontrolle bei der Fertigung von LED's des Systems $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ mit $x > 0,45$ angewendet wird.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Messung des Stickstoffgehaltes von Epitaxiescheiben auf GaAsP -Basis ist besonders aufschlußreich und aussagekräftig für die Beurteilung der späteren Qualität optoelektronischer Bauelemente. Stickstoff, in den genannten Scheiben als isoelektronische Störstelle wirkend, wird bei der Herstellung optoelektronischer Bauelemente, vorzugsweise während der Abscheidung des Mischkristalls in Form von Ammoniak oder andersartigen Stickstoffverbindungen über die Gasphase zugeführt.

Stickstoff wirkt wie eine zusätzliche Störstelle im genannten Ausgangsmaterial, die Zahl der optischen Übergänge und somit der Wirkungsgrad, besonders die Intensität des Lichtes, das über das Stickstoffniveau durch Rekombination entsteht, wird erniedrigt. Die an sich bekannte Wirkungsweise des Stickstoffs in den genannten Bauelementen ist mit der Erkenntnis verbunden, daß es eine optimale, auch von der Zusammensetzung des Mischkristalls und dessen Herstellungsbedingungen abhängige Stickstoffkonzentration gibt, deren Größe von verschiedenen Autoren verschieden angegeben wird. Stringfellow, G. B., Weiner, M. E., Burmeister, R. A.; J. Electr. Mat. 4 (1975), p. 363. Lupal, M. W., Kloth, B., Pichtin, A. N., Richter, C. E., Trapp, M. Zeitschrift der Akademie der UdSSR.

Nichtorganische Materialien Jahrg. 22, Nr. 2 (1986), 186-190.

Zusätzlich besteht die Schwierigkeit der Einstellung der optimalen Stickstoffkonzentration darin, daß der optimale Stickstoffeinbau in das Kristallgitter während der Epitaxie stark von den Zuchtungsparametern abhängig ist, so daß eine Messung der eingebauten Stickstoffkonzentration notwendig erscheint.

Es sind Verfahren bekannt, mit deren Hilfe es möglich ist, den Stickstoffgehalt von $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ -Epitaxiescheiben zu bestimmen. (Lupal, M. B., Kloth, B., Pichtin, A. N., Richter, C. E., Trapp, M. Zeitschrift der Akademie der UdSSR: Nichtorganische Materialien Jahrg. 22, Nr. 2 (1986), 186-190) (Lightowers, E. C., North, J. C., Lorimer, O. C.; J. Appl. Phys., 45, [1974], 5. p. 2191) (L. Hoffmann

„Ga [As, P]: N-LED's für monochrome Beleuchtung“ Forschungsbericht BMFT-FB-T 81-198)

Es ist auch bekannt, daß unter Anwendung der Sekundärionenmassenspektroskopie die Stickstoffkonzentration N_N der genannten Epitaxieschichten ermittelt werden kann.

(Richter, C. E.; in „Ausgewählte Untersuchungsverfahren in der Metallkunde“ H. J. Hunger, Vorl. Grundstoffindustrie, Leipzig, 1983)

Der hohe Aufwand dieses Verfahrens läßt es als Routineverfahren als ungeeignet erscheinen.

Die Stickstoffbestimmung mit Hilfe der Photostrommessung beruht auf der Messung des Spektralverlaufs des Photostroms. Die Auswertung der Maxima des phononenunterstützten Band-Band-Überganges bzw. des Stickstofftermüberganges erfordern aber die vorherige Präparation eines pn-Überganges.

Das macht das Verfahren zeitaufwendig.

Nach Messungen der Transmission T bzw. der Absorption stickstoffdotierter GaP -Kristalle bei tiefen Temperaturen ist zu erwarten, daß die Spektren indirekter GaAsP -Schichten in der Nähe der indirekten Absorptionskante sich aus vielen Anteilen zusammensetzen: der eigentlichen indirekten Absorptionskante mit ihren exzitonen- und phononenbedingten Strukturen, der Absorptionsbande des am isoliert eingebauten Stickstoff gebundenen Exzitons (A-Linie), deren Wiederholungen bei Phononenemission und -absorption, Linien, die auf den gleichen Mechanismen an einer Vielzahl von Stickstoffpaaren auftreten, N- und mischkristallbedingte Übergänge ungebundener Exzitonen (z. B. A₁-Linie), sowie Inhomogenitätseffekte. Die Absorptionskonstanten der N-bedingten Linien, die bei tiefen Temperaturen getrennt beobachtet werden, besitzen eine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit und sind linear oder quadratisch von der N-Konzentration abhängig.

Wie erwähnt, ist die bei tiefen Temperaturen separat gemessene A-Linie zur Konzentrationsbestimmung als geeignet gefunden worden. Bei Zimmertemperatur sind die vielen Linien jedoch so verbreitert und einander überlagert, daß das Spektrum annähernd kontinuierlich verläuft. Mit den an sich bekannten Methoden der optoelektronischen Differentiation ist im vorliegenden Fall der GaAsP -Mischkristallschichten keine Erfassung der zur A-Linie gehörigen Absorptionskonstanten möglich, ohne daß spezielle Auswertungsverfahren eingesetzt werden müßten, die die von der N-Konzentration abhängige Veränderung des spektralen Untergrundes der differenzierten A-Linie zu berücksichtigen gestatten. Eine Verringerung des

Auswerteaufwandes tritt zwar beim Messen der zweiten oder dritten Ableitung der Absorption nach der Wellenlänge auf, erfordert jedoch einen höheren experimentell-technischen Aufwand und verlängert auch die Meßdauer. Folgendes oft beschriebenes und differenziert dargestelltes Verfahren ist die bekannteste Methode der Stickstoffbestimmung von $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ -Epitaxiescheiben. Es beruht auf der optischen Transmission T bzw. Absorption der genannten Mischkristalle und macht von der Tatsache Gebrauch, daß Stickstoff als Dotant eine zusätzliche Absorption, die durch die Stickstoffabsorptionskonstante α_N in ihrer Größe beschrieben werden kann, liefert, die sich der des nichtstickstoffdotierten Mischkristalls überlagert.

Durch die Aufnahme des spektralen Verlaufs der Transmission oder Absorption und deren grafischer Auswertung wird die Stickstoffkonzentration ermittelt. Zur Erhöhung der Genauigkeit werden die Epitaxiescheiben in der Regel präpariert und bei tiefen Temperaturen gemessen ($\pm 77\text{ K}$). Allen beschriebenen Verfahren ist gemeinsam, daß gewisse Probenpräparationen für die Messung unentbehrlich sind und sie deshalb für routinemäßige Stickstoffbestimmungsmethoden weniger geeignet erscheinen.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin ein Verfahren zur Bestimmung der Stickstoffkonzentration in $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x/\text{GaP}$ -Epitaxiescheiben anzugeben, das vom Zeitaufwand, der technischen Realisierung und der einheitlichen Prozeßgestaltung in der Optoelektronik-Prüftechnologie Vorteile besitzt.

Das angegebene Verfahren soll zu einer Verbesserung der Qualität und der Reproduzierbarkeit, der Herstellung lichtelektronischer Bauelemente auf der Basis des Mischkristalls $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ beitragen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, aus Transmissionsmessungen an Mischkristallen die Stickstoffkonzentration unter bisher nicht üblichen Bedingungen wie Raumtemperatur, keine Probenpräparation und unkomplizierte Auswertung zu bestimmen. Dieses Verfahren ermöglicht es, die Stickstoffkonzentration der gebräuchlichen GaAsP -Epitaxieschichten in einem Bereich von $2 \times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ bis $6 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ zu ermitteln, in dem die optimale, zur Erreichung eines hohen Wirkungsgrades optoelektronischer Bauelemente auf GaAsP/GaP -Basis notwendige, optisch wirksame Stickstoffkonzentration erfahrungsgemäß liegt.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß der Gesamtwert der bei Zimmertemperatur gemessenen Ableitung der Absorption an einem charakteristischen Punkt C als Maß der N-Konzentration N_N verwendet wird. In diesem charakteristischen Punkt werden die oben angeführten N-bedingten Absorptionsprozesse in einer solchen Weise summarisch erfaßt, daß als alleinige Meßgröße der Nullachsenabstand n ein lineares Maß der N-Konzentration darstellt. Hierbei wird auch von der Tatsache Gebrauch gemacht, daß beim Scheibenprozeß weitgehend gleiche Schichtdicken vorliegen. Der charakteristische Punkt C ist das relative Minimum in der $da/d\lambda$ -Darstellung. Der charakteristische Punkt C verändert seine Lage bezüglich der Wellenlängenchse, wenn die Mischkristallschicht hinsichtlich ihres As/P-Verhältnisses anderweitig zusammengesetzt ist. Der Nullachsenabstand n im charakteristischen Punkt bleibt dabei jedoch automatisch ein Maß der Stickstoffkonzentration. Sowohl die Eichung, als auch eine entsprechende mathematische Funktion kann leicht den konkreten Einsatzbedingungen, wie Mischkristallzusammensetzung, den davon beeinflussten Wirkungsquerschnitt, dessen Größe an sich bekannt ist, der mittleren Stickstoffschichtdicke und den von der Wahl der $da/d\lambda$ -Methode abhängigen Parametern angepaßt werden, so daß eine universelle Anwendbarkeit des angegebenen Meßverfahrens gegeben ist. Dabei ist hervorzuheben, daß erfindungsgemäß durch Anwendung der 1. Ableitung der Absorptionskurve Unterschiede zwischen verschiedenen $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ -Epitaxiescheiben im Transmissionsverhalten, herrührend von der mechanischen Oberflächenqualität und der Rückseitenbeschaffenheit auf die Konzentrationsbestimmung ohne Einfluß bleiben. Auch dieser Sachverhalt ist wichtig für die einfache Bestimmung der Stickstoffkonzentration durch Messen einer Größe.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend an einem Beispiel erläutert werden. In den zugehörigen Zeichnungen zeigen

Fig. 1: Ableitung der Absorption nach der Wellenlänge als Funktion der Wellenlänge für $\text{GaAs}_{0.11}\text{P}_{0.89}$ -Epitaxiescheiben.
Fig. 2: Stickstoffkonzentration als Funktion des Nullachsenabstands n am charakteristischen Punkt C.

Die nach gleichen Technologiebedingungen bei verschiedenem Ammoniakdurchsatz hergestellten $\text{GaAs}_{0.11}\text{P}_{0.89}$ -Epitaxieschichten wurden ohne jegliche Präparation bei Raumtemperatur nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gemessen, wobei zur $da/d\lambda$ -Ermittlung ein elektronisches Verfahren zur Anwendung kommt.

Zur Eichung des Verfahrens werden erfindungsgemäß die beschriebene Zuordnung durch Messung geeigneter stickstoffdotierter Proben mittels Sekundärionenmassenspektroskopie sowie durch Bestimmen des oben beschriebenen Abstandes des relativen Minimums zur Ableitungsnullachse im charakteristischen Punkt C vorgenommen, wobei als Resultat eine dem spezifischen $da/d\lambda$ -Meßverfahren angepaßte Eichkurve für die Stickstoffkonzentration entsteht, deren linearer Verlauf auch eine gute mathematische Erfassung des Zusammenhanges gestattet (Fig. 2).

Das Ergebnis einer Messung zeigt Fig. 1. Die vorher ermittelten Stickstoffkonzentrationen (mittels Sekundärionenmassenspektroskopie) werden in Abhängigkeit von den gemessenen Nullachsenabständen n dargestellt, wobei sich der lineare Zusammenhang nach Fig. 2 ergibt.

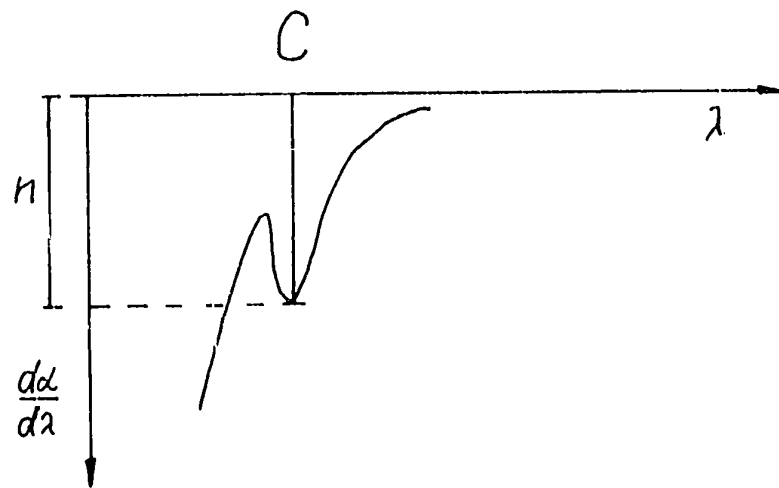


Fig. 1

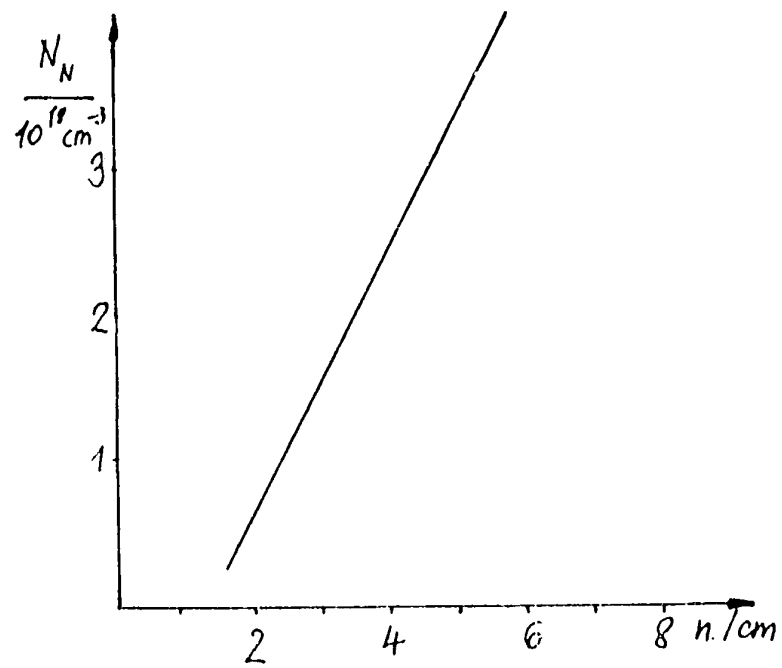


Fig. 2