



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

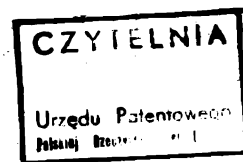
Zgłoszono: 08.12.77 (P. 202744)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 16.07.79

Opis patentowy opublikowano: 30.01.1982

Int. Cl.² H01L 21/208



Twórcy wynalazku: Bogdan Pastuszka, Bohdan Mroziejewicz

Uprawniony z patentu: Instytut Technologii Elektronowej, Warszawa
(Polska)

**Sposób wykonania elektroluminescencyjnego złącza p-n w $Ga_{1-x}In_xP$,
emitującego promieniowanie zielone, metodą epitaksji
z fazy ciekłej**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wykonania elektroluminescencyjnego złącza p-n w $Ga_{1-x}In_xP$, emitującego promieniowanie zielone, metodą epitaksji z fazy ciekłej.

Znany jest sposób wytwarzania elektroluminescencyjnych złączy p-n metodą epitaksji z fazy ciekłej w materiale $Ga_{1-x}In_xP$, w którym zawartość indu w fazie stałej przekraczała wartość 0,5 ułamka atomowego, tzn. w pobliżu punktu zmiany typu przerwy energetycznej z pośredniej w bezpośrednią, a więc w obszarze emisji światła żółtego i pomarańczowego.

Opisane są przez R. A. Logana, et al. (J. Appl. Phys. 1971 vol. 42, No. 6 p. 1469) w artykule „Electroluminescenc in GaAsP, InGaP, and AlGaP junctions with $x \geq 0,01$ ” próby wykorzystania związku $Ga_{1-x}In_xP$ do wytwarzania złączy p-n emitujących promieniowanie zielone stosując koncentrację indu w fazie stałej niższą niż 0,01 ułamka atomowego. Wytwarzanie łączy przeprowadzono w dwóch oddzielnych procesach epitaksji.

W pierwszym procesie na podłożu z GaP otrzymano warstwę typu „n”, a następnie po rozładowaniu stanowiska i ponownym przygotowaniu płytki oraz roztworu epitaksyjnego, przeprowadzono następny proces w celu otrzymania warstwy o przewodnictwie typu „p”. Taki sposób wytwarzania złącza p-n wprowadza zawsze zwiększoną ilość dyslokacji w obszarze mię-

2

dzyfazowym, a więc w obszarze złącza p-n. Ponadto, ten sposób wytwarzania złącza p-n w $Ga_{1-x}In_xP$ w połączeniu ze stosowaniem odmiennych źródeł zarówno do domieszkowania warstwy „n” domieszką donorową — siarką (oddzielny strumień H_2S) jak i do nasycania roztworu epitaksyjnego fosforem (polikrystaliczny fosforek galu dodawany do roztworu epitaksyjnego) jest powodem niekontrolowanego wzrostu zanieczyszczeń głównie w obszarze o zwiększonej gęstości dyslokacji (obszar złącza p-n). Zanieczyszczenia te jak i dyslokacje mogą być centrami rekombinacji niepromienistej, znacznie obniżającymi zewnętrzną sprawność kwantową elektroluminescencji ww złącza.

Uzyskiwano złącza p-n emitujące światło zielone o wielokrotnie niższej sprawności kwantowej w porównaniu ze złączami p-n wykonanymi, np. według patentu PRL nr 71396, na GaP. Z kolei wytwarzanie złączy p-n z GaP, emitujących promieniowanie zielone, wymaga stosowania jako rozpuszczalnika galu, który jest materiałem droгим, a ponadto deficytowym.

Znany jest sposób wytwarzania złącza p-n w jednym procesie epitaksji, np. z opisu patentowego PRL nr 89302. Sposób ten polega na przekompensowaniu domieszki donorowej domieszką akceptorową w trakcie jednego procesu epitaksji prowadzącego do wytworzenia złącza p-n. Przy

czym źródłem domieszki donorowej mogą być domieszkowane płytki podłożowe, których część zostaje rozpuszczona w pierwszym etapie procesu epitaksji, natomiast domieszka akceptorowa dodawana jest do roztworu epitaksjalnego w trakcie procesu epitaksji.

Domieszkowanie azotem roztworu epitaksjalnego jest znane, np. z wyżej wspomnianego opisu patentowego PRL nr 71396 i stosowane w przypadku wytwarzania diod z fosorku galu emitujących światło zielone. Domieszka ta jest konieczna ze względu na tworzenie wydajnych centrów rekombinacji promienistej.

Istota wynalazku polega na tym, że wzrost warstwy epitaksjalnej o przewodnictwie typu „n” i „p” prowadzi się z roztworu epitaksjalnego, zawierającego więcej niż 0,6 ułamka atomowego indu. Korzystnym jest, jeśli roztwór epitaksjalny nasyca się azotem w temperaturze wyższej niż 980°C, a podłoże zanurza się w nim w temperaturze nie wyższej niż 950°C.

Do domieszkowania roztworu azotem stosuje się takie związki, jak NH_3 , GaN, PN, P_2N_3 , P_2N_5 , $\text{NH}_2\text{—NH}_2$ oraz N_2 wzbudzony wysoką częstotliwością.

Sposób według wynalazku umożliwia otrzymanie złącza p-n w $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ o wystarczająco wysokiej zewnętrznej sprawności kwantowej elektroluminescencji do wytwarzania diod emitujących światło zielone. Wykonanie złącza p-n o zielonej barwie świecenia w $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ pozwala na zastąpienie indem około 70% wagowych galu, który jest około czterokrotnie droższy i deficytowy.

Sposób według wynalazku objaśniony jest na przykładzie wykonania elektroluminescencyjnego złącza p-n w $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ w procesie epitaksji z fazy ciekłej.

Odpowiednio przygotowane płytki podłożowe z monokrystalicznego fosorku galu domieszkowanego siarką do koncentracji nośników prądu $2 + 6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ umieszcza się w uchwycie kasety do epitaksji. Zbiornik roztworu epitaksjalnego napełnia się stopem zawierającym gal i ind o zawartości tego ostatniego 0,7 ułamka atomowego. Tak przygotowaną kasetę umieszcza się w rurze reakcyjnej stanowiska do epitaksji. Po okresie płukania rury reakcyjnej wodorem włącza się przepływ amoniaku tak, aby jego stężenie w układzie osiągało wartość około 0,1%, po czym rozpoczyna się ogrzewanie. W pierwszym etapie następuje przegrzanie układu do temperatury około 980°C. Całość utrzymuje się w tej temperaturze w czasie około 30 min. dla ujednorodnienia roztworu epitaksjalnego i nasycenia go azotem. Po upływie tego okresu czasu obniża się bardzo szybko temperaturę układu do wartości 930°C, po czym zanurza się płytki podłożowe GaP w roztworze epitaksjalnym.

Początkowe przegrzanie układu, a następnie szybkie studzenie prowadzi do przesycenia roz-

tworu epitaksjalnego azotem, co w konsekwencji prowadzi do wzrostu jego koncentracji również w rosnącej warstwie epitaksjalnej GaInP. Z chwilą zanurzenia płytek podłożowych GaP w roztworze epitaksjalnym następuje proces częściowego ich rozpuszczenia i nasycenia roztworu fosforem.

Po okresie rozpuszczania, który trwa około 6 minut, włącza się powolne studzenie układu z szybkością około 2°C/min. do temperatury 860°C. W okresie tym zachodzi wzrost warstwy epitaksjalnej $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ ($x \geq 0,01\%$ atomowego) domieszkowanej zarówno siarką jak i azotem. Z chwilą osiągnięcia przez układ temperatury 860°C zatrzymuje się jej dalszy spadek i przez okres około 15 minut następuje częściowe wypłukiwanie siarki z układu, po czym wprowadza się do strumienia gazowego, jako domieszkę akceptorową, cynk. Domieszka ta wprowadzana jest przez odparowanie cynku metalicznego utrzymywanego w temperaturze około 670°C. Po okresie nasycania roztworu epitaksjalnego cynkiem, który trwa około 40 minut następuje dalszy powolny spadek temperatury z szybkością około 1,5°C/min. do 780°C. W tej temperaturze kończy się proces epitaksjalnego wzrostu warstwy. Całość układu płucze się azotem i studzi do temperatury umożliwiającej rozładowanie stanowiska.

W wyniku wyżej opisanego procesu otrzymuje się płytki z warstwą epitaksjalną o grubości około 40 μm , przy czym złącze p-n leży na głębokości około 15 μm . Diody elektroluminescencyjne wykonane z takich struktur emitują promieniowanie zielone o długości fali 5630 Å z zewnętrzną sprawnością kwantową średnią 0,04% i maksymalną 0,07 przy zasilaniu prądem o gęstości 10 A/cm².

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wykonania elektroluminescencyjnego złącza p-n w $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$, emitującego światło zielone, metodą epitaksji z fazy ciekłej, w jednym procesie wytwarzania warstwy epitaksjalnej z roztworu epitaksjalnego nasyczonego azotem i domieszkowanego w trakcie procesu domieszką akceptorową, na monokrystalicznym podłożu z fosorku galu zawierającego domieszkę donorową, **znamienny tym**, że wzrost warstwy epitaksjalnej o przewodnictwie typu „n” i „p” prowadzi się z roztworu epitaksjalnego Ga-In, zawierającego więcej niż 0,6 ułamka atomowego indu, przy czym korzystnym jest jeśli roztwór epitaksjalny nasyca się azotem w temperaturze wyższej niż 980°C, a podłoże zanurza się w nim w temperaturze nie wyższej niż 950°C.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do domieszkowania azotem stosuje się takie związki jak: NH_3 , GaN, PN, P_2N_3 , P_2N_5 , $\text{—NH}_2\text{—NH}_2$ oraz N_2 wzbudzony wysoką częstotliwością.