

ПРИРОДА НЕСТАБИЛЬНОСТИ СВЕЧЕНИЯ В СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ GaP : N-СТРУКТУРАХ

Торчинская Т. В., Бердинских Т. Г., Смиян О. Д.

Проведено комплексное исследование (с использованием электрических, электролюминесцентных методов, релаксационной емкостной спектроскопии глубоких уровней и вторичной ионной масс-спектрометрии) инжекционно-стимулированных процессов, возникающих в GaP : N-светодиодах в результате прохождения прямого тока $I = 5 \div 30$ мА в течение первых $2 \div 5$ мин. Показано, что нестабильность свечения СД обусловлена не процессами у контактов, а рекомбинационно-стимулированным отжигом дефектов в активной области приборов. Обнаружено, что стабильные СД содержат существенно большее количество О, С и их соединений.

Предлагается возможная физическая модель исследованных процессов.

В работе исследованы причины нестабильности свечения промышленных светоизлучающих GaP : N-диодов (СД). Последняя состоит в возрастании мощности излучения СД при приложении прямого смещения и обычно связывается с преобразованием глубоких центров в активной области приборов [1]. Аналогичные процессы были ранее исследованы в материалах $A^{II}B^{VI}$ [2], фоторезисторах [3] и солнечных элементах [4] на их основе, а также обнаружены в полупроводниках $A^{III}B^V$ [5] и Si [6]. Изучение инжекционно-стимулированных процессов в GaP : N СД представляет интерес с точки зрения выяснения элементарных физических механизмов преобразования дефектов в неравновесных условиях и разработки путей стабилизации параметров приборов.

Методика получения и исследования GaP : N СД

Промышленные GaP : N СД зеленого свечения типа $p^{++}-p^{+}-n-n^{+}$ были получены методом жидкостно-фазной эпитаксии [7]. Исследовались спектры электролюминесценции (ЭЛ) в диапазоне длин волн 0.5 ± 2.0 мкм и температур $77-300$ К, кинетика возрастания мощности СД при различных температурах, вольт-амперные характеристики (ВАХ), а также производилась оценка структурного совершенства $p-n$ -переходов — по виду первой производной ВАХ. С целью выяснения различий в составе фоновых примесей в стабильных и нестабильных GaP : N СД проводились масс-спектрометрические исследования на установке — комбайне Рибера (Франция) [8].

Параметры глубоких центров в области пространственного заряда $p-n$ -перехода оценивались с помощью метода релаксационной емкостной спектроскопии глубоких уровней (РСГУ), известного в литературе как метод DLTS. Особенности установки описаны в [9].

Экспериментальные результаты

Возрастание мощности излучения СД со временем после подачи прямого смещения можно описать зависимостью (рис. 1, а)

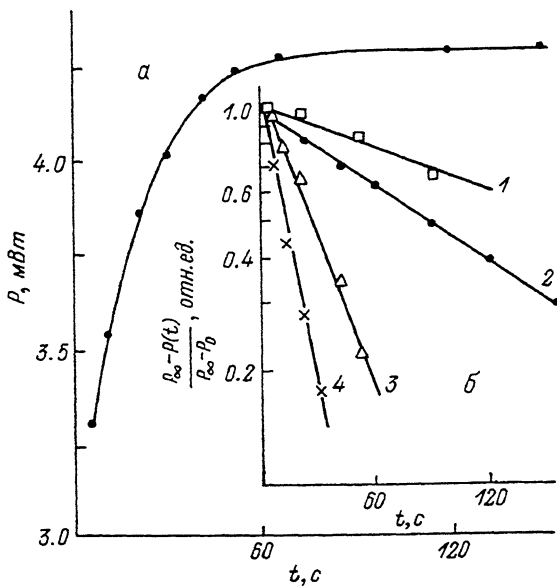


Рис. 1. Кинетика изменения мощности излучения GaP : N СД при приложении прямого смещения и протекании тока $I = 10$ мА (а) и кинетика изменения мощности излучения GaP : N СД при прямом смещении и разных температурах (б).

T , К: 1 — 170, 2 — 190, 3 — 230, 4 — 280.

$$P(t) = P_{\infty} + (P_0 - P_{\infty}) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) = P_{\infty} \left[1 + \left(\frac{P_0}{P_{\infty}} - 1\right) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right],$$

где P_0 , P_{∞} — мощность излучения в моменты времени 0 и $t \rightarrow \infty$ с, $\tau = \tau_0 \exp \frac{E_a}{kT}$ — постоянная времени возрастания мощности излучения (рис. 1, б), k — постоянная Больцмана, E_a — энергия активации процесса, которая оказалась равной $0.05 \div 0.09$ эВ. Состояние с высокой силой света (ВСС), установившееся после включения прямого смещения, некоторое время сохраняется. Полное восстановление исходного состояния с низкой силой света (НСС) происходит после прогревания структур до $375 \div 400$ К и выдержки при этой температуре в течение 30 мин.

Поскольку при температуре жидкого азота процесса возрастания мощности излучения при приложении прямого смещения не происходит, при $T = 77$ К оказалось возможным сравнить электрические и электролюминесцентные характеристики приборов в двух состояниях: ВСС и НСС. Для этого диоды нагревали до 400 К, выдерживали 30 мин, а затем охлаждали до 77 К без подачи смещения (НСС) или после пропускания прямого тока (ВСС). Состояния с ВСС можно достичь не только при подаче на СД прямого смещения, но и путем облучения приборов светом из области собственного поглощения в GaP, например длиной волны $\lambda = 0.537$ мкм в течение 30 мин. Последнее свидетельствует о том, что не процессы у контактов, а преобразование дефектов в объеме активного слоя СД или в области пространственного заряда (ОПЗ) p — n -перехода обуславливает состояние с ВСС.

Прямая и обратная ВАХ исследованных СД при 77 К в обоих состояниях были практически одинаковыми. Это свидетельствует о том, что преобразование дефектов происходит не в ОПЗ p — n -перехода ($W \sim 0.2$ мкм), а преимущественно в активной области диодов, определяемой диффузионной длиной инжектированных неосновных носителей ($L_c \sim L_p \sim 1 \div 2$ мкм).

Оценка структурного совершенства p — n -переходов по виду первой производной ВАХ показывает, что нестабильными с высокой кратностью изменения силы

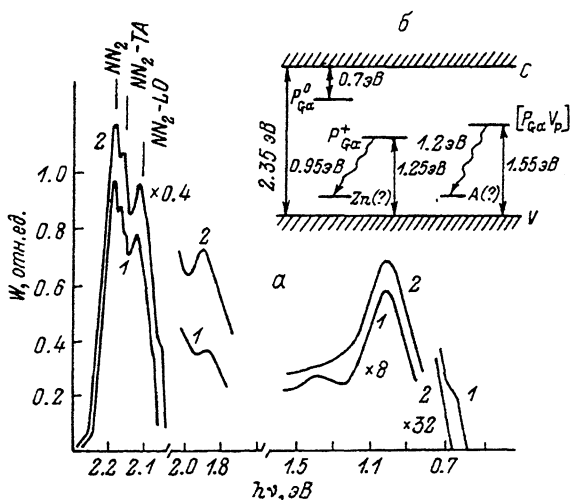


Рис. 2. Спектры ЭЛ GaP : N СД при 77 К в двух состояниях: исходном (1) и после подачи при 300 К смещения и охлаждения до 77 К (2).

света P_{∞}/P_0 являются СД с существенно неоднородным лавинным пробоем $p-n$ -перехода. Описанные СД характеризуются микроплазменным пробоем и большим разбросом напряжений пробоя, свидетельствующим о значительном разбросе уровня легирования n -слоя.

Спектры ЭЛ в двух состояниях при $T=77$ К показаны на рис. 2, а. В состоянии с НСС спектры ЭЛ содержали четыре полосы свечения: зеленую, представляющую собой совокупность тонких линий, возникающих при рекомбинации экситонов, связанных на дефектах NN_2 (2.18 эВ), и их фоновных повторений NN_2-TA (2.17 эВ) и NN_2-LO (2.13 эВ). Кроме того, наблюдались также линии A (2.31 эВ) и $A-LO$ (2.26 эВ), обусловленные рекомбинацией экситонов на изолированных атомах азота [10]. Кроме зеленой полосы, в спектрах ЭЛ диодов в исходном состоянии присутствовали красная полоса свечения с $h\nu_m = 1.88$ эВ и две инфракрасные полосы в области $1.25 \div 0.9$ и $0.69 \div 0.65$ эВ. Красная полоса свечения обусловлена излучательной рекомбинацией электронов, локализованных на $Zn-O$ -комплексах, с дырками, связанными на акцепторе Zn_{Ga} [11].

Следует особо остановиться на природе полосы в области $1.25 \div 0.9$ эВ. Последняя имеет сложную форму и представляет собой сумму двух элементарных полос: 0.95 и 1.20 эВ. Первая полоса связана с излучательной рекомбинацией электронов, локализованных на дефектах P_{Ga}^{4+} — глубоких донорах, с дырками, связанными на мелких акцепторах (рис. 2, б). Вторая полоса, по мнению авторов [12], обусловлена аналогичным излучательным переходом, в котором участвуют другие глубокие центры-дефекты ($P_{Ga}-V_p$). Отметим, что чем выше кратность изменения мощности излучения P_{∞}/P_0 в нестабильных СД, тем выше интенсивность наблюдающейся у них полосы свечения $1.2 \div 0.9$ эВ. Излучение в области $0.69 \div 0.65$ эВ в кристаллах GaP может быть связано с фоновными повторениями соответствующих внутрицентровых излучательных переходов электронов в атоме кислорода O_p с возбужденного состояния в основное [10].

В состоянии с ВСС спектр ЭЛ при 77 К содержал три полосы свечения: зеленую, красную и ИК полосу с $1.20 \div 1.00$ эВ (рис. 2, а, кривые 2). Интенсивность всех указанных полос в состоянии с ВСС выше, чем в состоянии с НСС. При этом полоса в области $0.69 \div 0.65$ эВ в состоянии с ВСС либо отсутствовала, либо была намного меньше, чем в состоянии с НСС.

Анализ методом DLTS-спектра глубоких уровней в нестабильных СД позволил обнаружить в исходном состоянии (НСС) пять пиков, принадлежащих ловушкам для основных носителей-электронов (рис. 3). Зависимость скорости термоэмиссии

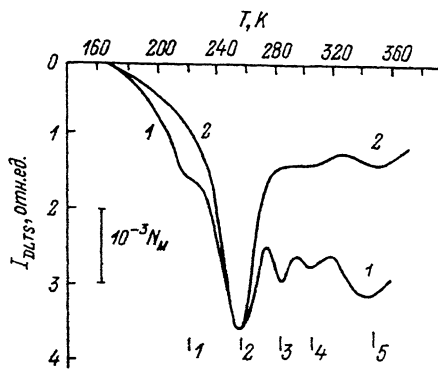


Рис. 3. Спектры DLTS-сигнала, измененные в режиме без инжекции в двух состояниях: исходном (1) и после (2) приложения при 300 К прямого смещения и охлаждения до 77 К, $\tau = 233$ мкс.

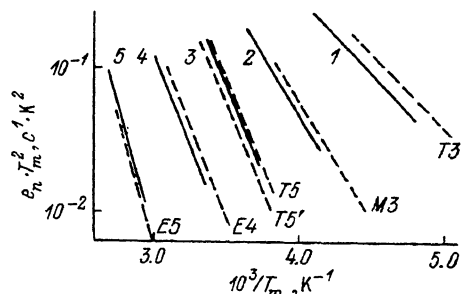


Рис. 4. Температурная зависимость скорости термоэмиссии для различных пиков DLTS.

Номера кривых соответствуют номерам пиков рис. 3. Штрихами показаны литературные зависимости.

глубоких центров (ГЦ) от температуры показана на рис. 4, а соответствующие параметры ГЦ приведены в таблице.

Для выяснения природы ГЦ, участвующих в процессе деградации, целесообразно сопоставить их параметры с известными из литературы. Ловушка донорного типа с $E_c - E_t = 0.42$ эВ и $S_t^c = 5 \cdot 10^{-15}$ см² была обнаружена ранее в эпитаксиальных пленках GaP *n*-типа, легированных азотом [13]. Сопоставление температурных зависимостей скорости термоэмиссии показывает (рис. 4), что эта ловушка имеет те же параметры, что и ловушки M_3 , T_3 , описанные в работах [14, 15]. Концентрация последних возрастала пропорционально росту концентрации доноров (в первой степени) и концентрации атомов N (во второй степени). По-видимому, ловушка с $E_c - E_t = 0.42$ эВ представляет собой комплексы типа $(NN_1 - D)$.

Параметры ловушки для электронов с $E_c - E_t = 0.48$ эВ те же, что и у ловушек T_5 , T_5' [16]. Последняя является ЦБР и связывается авторами [16] с одиночными вакансиями фосфора в отталкивающем поле дислокаций либо с серией таких вакансий. Доказательством того, что в наших СД ловушка с $E_c - E_t = 0.48$ эВ также является ЦБР, служит снижение ее величины в DLTS-спектре, измеренном после подачи инжектирующего импульса.

Параметры ловушки с $E_c - E_t = 0.65$ эВ оказались близки к параметрам дефектов E_5 , впервые обнаруженных после облучения кристаллов GaP потоком электронов с энергией 1 МэВ [17]. По мнению ряда авторов [18], ловушки E_5 обусловлены вакансиями V_p . Для данных GaP : N СД при переходе в состояние с ВСС (рис. 3, кривая 2) величина пика, связанного с ловушкой $E_c - E_t = 0.42$ эВ, не изменяется, а величина остальных пиков уменьшается, свидетельствуя о рекомбинационно-стимулированном (РС) отжиге соответствующих глубоких центров.

Масс-спектрометрические исследования позволили оценить различие в степени загрязненности *p*-слоя GaP фоновыми примесями для стабильных и нестабильных образцов. Соответствующие масс-спектры отрицательных и положительных ионов представлены на рис. 5 и 6. Как следует из анализа указанных спектров,

Параметры ГЦ в нестабильных GaP : N СД

| № пика | Тип ловушки | σ , см ² | $E_c - E_t$, эВ | Литературный источник |
|--------|-------------|----------------------------|------------------|-----------------------|
| 1 | T_3 | 10^{-15} | 0.29 ± 0.03 | [13] |
| 2 | M_3 | 10^{-14} | 0.42 ± 0.03 | [14] |
| 3 | T_5 | 10^{-13} | 0.48 ± 0.03 | [16] |
| 4 | E_4 | 10^{-14} | 0.52 ± 0.03 | [17] |
| 5 | E_5 | 10^{-15} | 0.65 ± 0.03 | [17] |

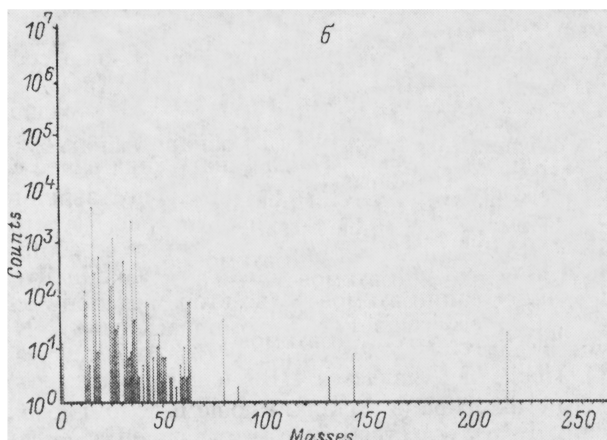
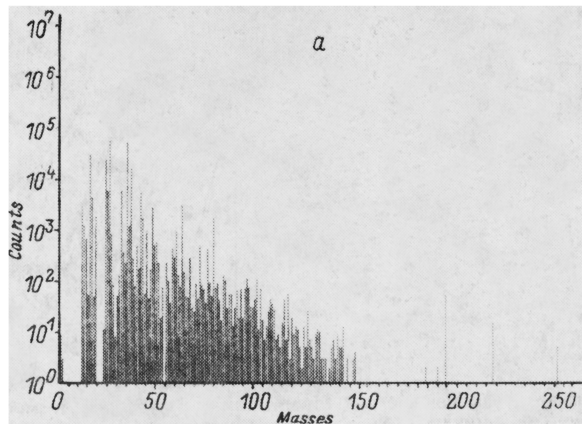


Рис. 5. Масс-спектры отрицательных ионов стабильного (а) и нестабильного (б) образцов. Время травления $t = 210$ мин; плотность тока пучка $j = 10$ мкА/см², диаметр пучка 70 мкм.

стабильные СД содержат значительное количество атомов кислорода (в ~ 275 раз больше по сравнению с нестабильными образцами и его окислов — MgO, AlO, CaO и т. д.). Кроме того, стабильные СД характеризуются значительным содержанием углеродных кластеров и большим количеством атомов С в кластере.

Анализ экспериментальных результатов

Анализ DLTS-спектров показывает, что появление состояния с ВСС связано с РС отжигом дефектов в активном слое GaP:N СД. Почти одинаковая кратность увеличения трех полос ЭЛ при переходе в состояние с ВСС свидетельствует о снижении рекомбинационного потока через некоторый конкурирующий безызлучательный канал (или каналы) вследствие уменьшения в активном слое концентрации соответствующих ЦБР. Вероятно, именно с их исчезновением связан рост квантовой эффективности свечения активного слоя. Роль этих ЦБР могут, по-видимому, играть ловушки T_5 , E_4 , E_5 , претерпевающие инжекционно-стимулированный отжиг и являющиеся рекомбинационными центрами. Можно полагать, что в процессе распада ловушек T_5 , E_4 , E_5 увеличивается концентрация собственных дефектов (V_P , V_{Ga} , P_i). Действительно, о высокой концентрации вакансий V_P , V_{Ga} и дефектов P_i в нестабильных СД свидетельствует значительная интенсивность полосы $1.25 \div 0.9$ эВ. Последняя, как уже отмечалось, является

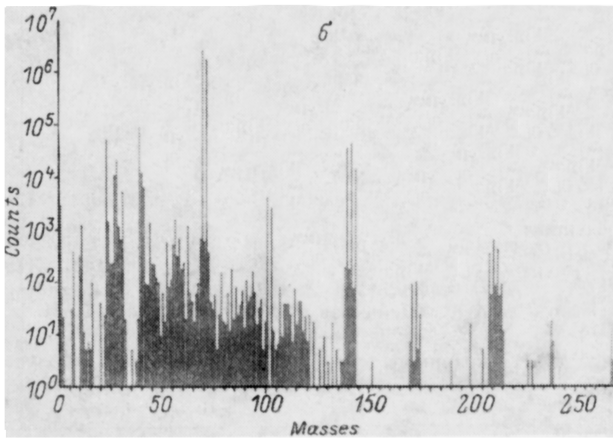
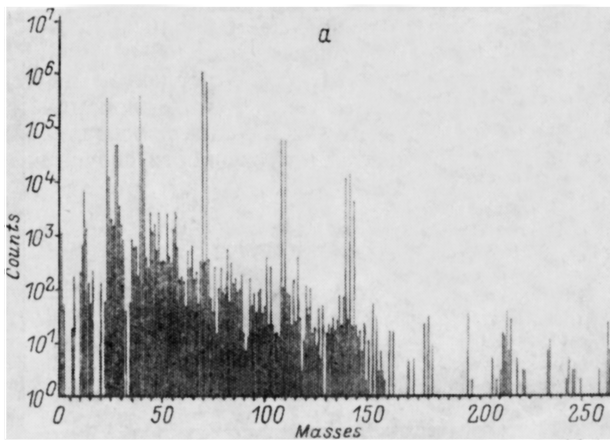


Рис. 6. Масс-спектры положительных ионов стабильного (а) и нестабильного (б) образцов. Время травления $\tau = 210$ мин. Условия эксперимента те же, что для рис. 4.

сложной: составляющие ее полосы 1.2 и 0.95 эВ обусловлены излучательными переходами с участием дефектов P_{Ga}^{4+} и $(P_{Ga} - V_p)$. Кроме того, вывод о высокой концентрации вакансий (V_p , V_{Ga}) можно сделать также из анализа зеленой полосы в спектрах ЭЛ СД. Как правило, в стабильных GaP : N СД наблюдаются близкие ассоциаты атомов N (например, NN_1 , NN_4 [18]). Для нестабильных GaP : N СД, как следует из спектров ЭЛ, характерны более удаленные пары (NN_2) и наличие изолированных атомов N.

Уменьшение в исследуемом процессе интенсивности ИК полосы люминесценции, связанной с атомами O, дает возможность предположить, что атомы O служат геттером для собственных точечных дефектов (V_p , V_{Ga} , P_i), выделяющихся при распаде упомянутых выше ЦБР. Тот же вывод следует из анализа масс-спектров стабильных и нестабильных GaP : N СД. Действительно, более стабильными оказываются диоды, у которых выше концентрация атомов O или окислов.

Заключение. Таким образом, можно представить следующую модель процесса, обуславливающего нестабильность свечения СД. Инжектированные в *n*-слой дырки рекомбинируют через электронные ловушки T_5 , E_4 , E_5 , что приводит к их РС распаду, сопровождающемуся выделением подвижных собственных дефектов (вероятно, V_p , P_i , V_{Ga}). Далее, атомы O, C (или их соединения), являясь центрами внутреннего геттерирования, по-видимому, связывают продукты распада

указанных ловушек. Этот процесс сопровождается, например, уменьшением обусловленной атомами О ИК полосы свечения ($\sim 0.65-0.69$ эВ).

Следует отметить, что рождение вакансий в нестабильных GaP: N СД может происходить на этапе изготовления приборов или последующих термообработок, сопровождающихся движением или размножением дислокаций [18]. В СД со структурно-совершенным $p-n$ -переходом, в эпитаксиальных слоях которого не содержится вакансий (V_p , V_{Ga}), процесс нестабильности свечения, по-видимому, не имеет места.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Торчинская Т. В., Шейнкман М. К. // ЖПС. 1983. Т. 38. В. 3. С. 371—382.
- [2] Sheinkman M. K., Korsunskaya N. E., Markevich I. V., Torchinskaya T. V. // J. Phys. Chem. Sol. 1982. V. 43. N 5. P. 475—479.
- [3] Торчинская Т. В., Байдоха Л. Г., Рахмен М. Я. // ЖПС. 1984. Т. 32. В. 3. С. 271—276.
- [4] Торчинская Т. В., Мирзажанов М. А., Марченко А. И. и др. // ЖПС. 1984. Т. 41. В. 4. С. 630—635.
- [5] Ланг Д. // Точечные дефекты в твердых телах. М., 1979. С. 412.
- [6] Troxeff J. R., Chatterjee A. B., Watkins G. D. et al. // Phys. Rev. 1973. V. 88. P. 2906—2912.
- [7] Коган Л. М. Полупроводниковые светоизлучающие диоды. М., 1983. 207 с.
- [8] Черепин В. Т., Васильев М. А. Вторичная ионно-ионная эмиссия металлов и сплавов. Киев, 1975. 288 с.
- [9] Торчинская Т. В., Шматов А. А., Строчков В. И., Шейнкман К. Л. // ФТП. 1986. Т. 20. В. 4. С. 701—707.
- [10] Юнович А. Э. // Излучательная рекомбинация в полупроводниках. М., 1972. С. 224—304.
- [11] Берг А., Дин П. Светодиоды. М., 1979. 680 с.
- [12] Bell R. B., Newman R. C., Whitehouse J. E., Woodhead J. // J. Phys. C. Sol. St. Phys. 1984. V. 17. N 36. P. L963—L968.
- [13] Tell B. J. // J. Appl. Phys. 1978. V. 49. N 7. P. 5938—5942.
- [14] Brunwin R. F., Hanilton B., Hodgkinson J., Peaker A., Dean P. // J. Sol. St. Electron. 1981. V. 24. N 1. P. 249—253.
- [15] Ferenczi G., Krispin P., Somogi M. // J. Appl. Phys. 1983. V. 54. N 7. P. 3902—3908.
- [16] Ferenczi G. // IEEE Trans. Electron. Dev. 1981. V. ED-28. N 4. P. 421—425.
- [17] Lang D. V., Kimerling L. C. // Appl. Phys. Lett. 1976. V. 28. N 5. P. 248—250.
- [18] Торчинская Т. В., Карабаев А. Г., Шейнкман М. К. // ФТП. 1990. Т. 24. В. 8. С. 1337—1348.

Институт полупроводников АН Украины
Киев

Получена 3.06.1991
Принята к печати 22.10.1991