

06

© 1991 г.

КИНЕТИКА ДЕГРАДАЦИИ КРАСНЫХ AlGaAs СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ ДИОДОВ

Т. В. Торчинская, В. А. Воротинский, Ж. С. Абдуллаев,
М. К. Шейнман

Показано, что процесс деградации красных AlGaAs светодиодов (СД) состоит из двух элементарных процессов: релаксации упругих напряжений в системе на начальном этапе и диффузии атомов Zn из подложки, приводящей к образованию центров рекомбинации в активном слое в процессе долговременной деградации. Установлено, что кинетика процесса долговременной деградации СД хорошо описывается диффузионной моделью. Показано, что процесс релаксации упругих напряжений рекомбинационно-стимулированный, в то время как процесс диффузии атомов Zn из подложки не является рекомбинационно-стимулированным.

Введение

В AlGaAs—GaAs гетероструктурах различают быструю и медленную деградации инжекционной электролюминесценции (ЭЛ) [1-4]. Быстрая компонента, как правило, обусловлена релаксацией упругих напряжений в системе [3, 4]. Медленную связывают с образованием в активном слое центров безызлучательной рекомбинации (ЦБР). Последнее может быть следствием рекомбинационно-стимулированной генерации точечных дефектов с последующим объединением их в ЦБР [1] либо результатом диффузионно-дрейфового перераспределения примесей и собственных дефектов в поле $p-n$ -перехода [2]. Цель настоящей работы состояла в изучении природы процессов, обуславливающих медленную деградацию красных СД. На основании сопоставления экспериментальной кинетики деградации исследованных СД с результатами теоретических расчетов делаются выводы об элементарных физических механизмах указанных процессов.

Экспериментальные результаты

Исследовались промышленные $n-p-p^+$ -типа СД на основе $Al_xGa_{1-x}As$:Te — ($x > 0.34$)— $Al_{0.34}Ga_{0.66}As$:Zn—GaAs:Zn гетероструктур, полученных жидкофазной эпитаксией [5]. Спектр ЭЛ исследованных СД содержал две полосы свечения: красную (К) $h\nu_m = 1.82$ эВ и инфракрасную (ИК) $h\nu_m = 1.39-1.40$ эВ, обусловленные излучательной рекомбинацией неравновесных носителей в $p-Al_{0.34}Ga_{0.66}As$ слое и в переходном слое у GaAs подложки, вследствие поглощения в последней основной К полосы свечения.

Деградация партий СД, состоящих из 15—25 приборов, происходила при пропускании в прямом направлении тока $J_p = 5-50$ А/см² и температуре окружающей среды 70, 85 [и] 100 °С в течение 5000 ч. Основные экспериментальные результаты следующие.

1. Изменение мощности излучения P в процессе деградации СД происходит немонотонно (рис. 1). В первые 100—200 ч наблюдается, как правило, снижение P , далее в течение некоторого периода времени t_1 величина P не изменяется, а затем ($t_1 < t < 5000$ ч) вновь начинает снижаться (рис. 1).

2. Длительность периода t_1 зависит от температуры $p-n$ -перехода T_{p-n} и не зависит от тока через диод J_n при одинаковой величине T_{p-n} (рис. 2). Уменьшение t_1 с ростом T_{p-n} происходит по экспоненциальному закону с энергией активации процесса $\varepsilon_i \approx 0.38 \pm 0.05$ эВ.

3. На начальном участке деградации СД происходит рост туннельного, термополювого [6] и рекомбинационного токов (рис. 3, кривые 1—3). При этом

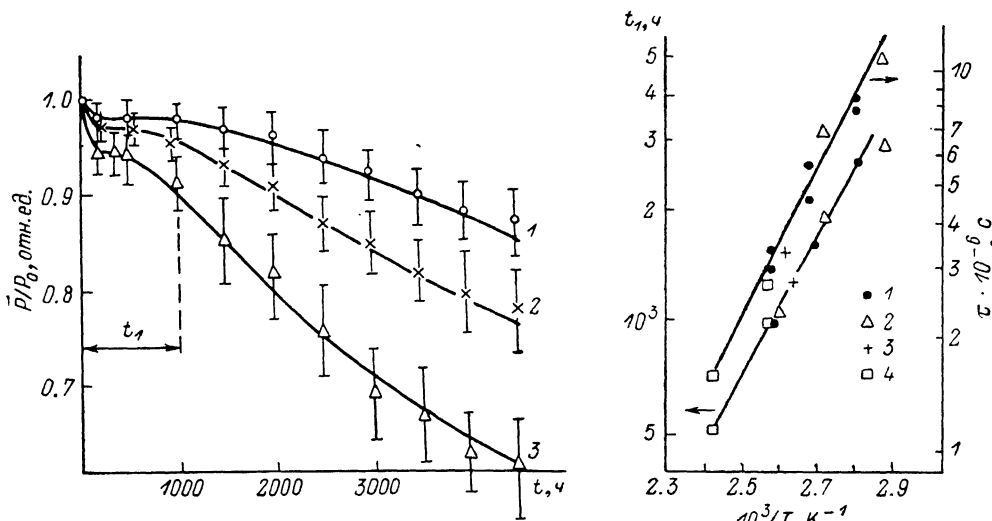
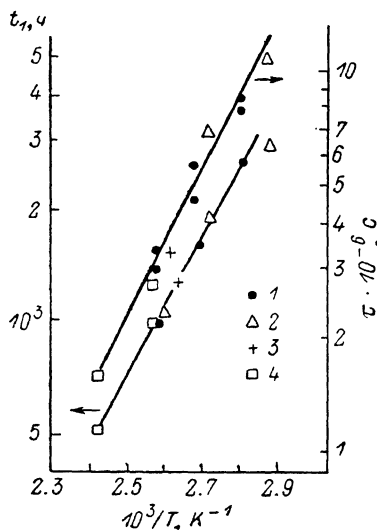


Рис. 1. Относительное изменение средних значений мощности излучения при деградации СД. T , К: 1 — 358, 2 — 373, 3 — 388.

Рис. 2. Зависимость экспериментальных значений интервала t_1 и расчетных значений параметра τ от T_{p-n} при различных токах через СД.

1 — 25, 2 — 40, 3 — 12, 4 — 150 мА.



параметр ВАХ возрастает с 1.3 до 1.5. Одновременно более существенно уменьшается интенсивность ИК полосы по сравнению с К полосой [7].

4. В процессе медленной деградации СД (200—4000 ч) ВАХ в области малых токов не изменяется (рис. 3, кривые 3—5), уменьшается величина последовательного сопротивления R_n , а в некоторых СД снижается напряжение пробоя $U_{проб}$ и растет емкость диодов. При этом температурный коэффициент $U_{проб}$ не изменяется и равен $5 \cdot 10^{-3}$ В/град. В дальнейшем ($t \approx 5000$ ч) вновь начинает расти избыточный ток (рис. 3, кривые 5, 6).

Анализ экспериментальных результатов

Начальный участок деградации СД мы связываем с рекомбинационно-стимулированной релаксацией упругих напряжений в гетеросистеме. Величина последних, рассчитанная по методике [8], достигает $5 \cdot 10^7$ Н/м². Процесс релаксации напряжений сопровождается одновременным появлением дефектов на гетерограницах $Al_xGa_{1-x}As-Al_{0.34}Ga_{0.66}As$ и $Al_{0.34}Ga_{0.66}As-GaAs$. Об этом свидетельствуют рост избыточного термополювого тока на ВАХ, который, как правило, связан с протяженными дефектами в (ОПЗ) области пространственного заряда $p-n$ -перехода [6]; более значительное снижение интенсивности ИК полосы по сравнению с уменьшением К полосы, указывающее на падение внутреннего квантового выхода ИК излучения в переходном слое у подложки; увеличение радиуса ¹ кривизны исследованных $AlGaAs-GaAs$ гетероструктур (от 1.43—1.65 до 1.56—1.72 м) после облучения γ -квантами Co^{60} в области малых доз (10^6 Р), моделирующего процесс деградации СД [9].

¹ Радиус кривизны исследованных гетероструктур измерялся рентгеновским методом [16].

Проанализируем теперь причины, вызывающие долговременную (250—4000 ч) деградацию СД. Снижение R_n , а в ряде случаев уменьшение $U_{проб}$ и рост емкости диодов в этот период свидетельствуют об увеличении в активном p -слое концентрации акцепторов, по-видимому, атомов легирующей примеси Zn. В принципе источником атомов Zn могут быть некоторые комплексы, выделяющие Zn при инжекционно-стимулированном их распаде. Однако, как показали исследования глубоких центров (ГЦ) в данных диодах [11], концентрация обнаруженных ГЦ значительно ниже концентрации мелких акцепторов в p -слое. Поэтому мы полагаем, что рост концентрации акцепторов в p -слое происходит вследствие

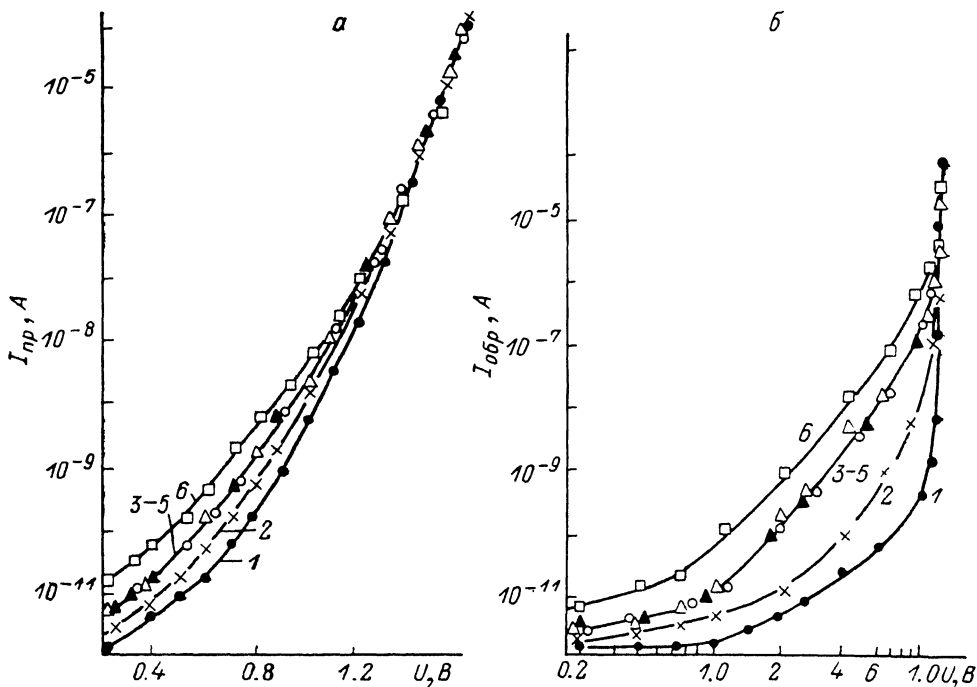


Рис. 3. Прямая (а) и обратная (б) ветви ВАХ СД при 300 К в различные моменты времени деградации.

1 — 0, 2 — 100, 3 — 200, 4 — 1500, 5 — 2000, 6 — 4000 ч.

диффузии атомов Zn из высоколегированной подложки к p - n -переходу. Возрастание концентрации атомов цинка в p -слое приводит к увеличению там числа ЦБР, — по-видимому, комплексов Zn с имеющимися в решетке дефектами, концентрация которых велика. Последнее вызывает снижение мощности излучения СД вследствие уменьшения внутреннего квантового выхода K излучения в активном p -слое $\eta_{вк}$ [11]. При этом величина тока на прямой и обратной ветвях ВАХ еще не изменяется, т. е. коэффициент инжекции η_i остается постоянным.

В конце исследуемого периода деградации СД (4000—5000 ч) наблюдается опять рост избыточного тока на ВАХ. По-видимому, увеличение концентрации цинка в p -слое вызывает рост скачка напряжения на границе p - n -перехода и его последующую релаксацию.

Модель процесса долговременной деградации СД

Для теоретического описания кинетики накопления ЦБР в активном AlGaAs p -слое используем диффузионную модель деградации СД, предложенную ранее [12] для красных GaP СД. Авторы [12] рассматривали диффузию примеси Zn из p -слоя GaP в область пространственного заряда (ОПЗ) при прямом смещении на p - n -переходе с образованием там ЦБР (так называемый механизм деградации Лонджини [13]).

В отличие от [12] мы будем полагать, что ЦБР возникают в активном p -слое при деградации СД вследствие увеличения там концентрации междоузельных атомов Zn_i (N_{Zn_i}), диффундирующих из высоколегированной GaAs подложки. Атомы Zn_i , имеющиеся в p -слое до деградации, также образуют ЦБР, но их концентрация со временем не изменяется и учтена в исходной величине времени жизни электронов в p -слое τ_p^0 . Концентрацию атомов Zn_i в подложке будем считать постоянной и равной N_0 . Тогда начальные условия нашей задачи можно записать в виде (рис. 4)

$$N_{Zn_i}(x, 0) = \begin{cases} N_0, & x < 0, \\ 0, & x > 0, \end{cases}$$

а граничные условия для рассмотренного случая следующие: $N_{Zn_i}(0, t) = N_0$ и $N_{Zn_i}(x_p, t) = 0$, где $x_p = d_p - W_p$, d_p — толщина p -слоя, а W_p — ширина области пространственного заряда (ОПЗ) (рис. 4).

Рассмотренная задача сводится к задаче диффузии примеси из постоянного источника в полуограниченное тело со связывающей границей [14]. Решение последней известно и имеет вид

$$N_{Zn_i}(x, t) = N_0 \left[\frac{x_0 - x}{x_p} - \frac{2}{\pi} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin(m\pi x/x_p)}{m} \exp\left(-\frac{m^2\pi^2 Dt}{x_p^2}\right) \right]. \quad (1)$$

Концентрацию ЦБР N_6 , возникающих в активном p -слое вследствие диффузии туда атомов Zn_i из подложки, представим как $N_6 = k \int_0^t F_{Zn_i} dt$, где k — некий постоянный коэффициент, а F_{Zn_i} — поток атомов Zn_i . Накопление дефектов будем рассматривать на границе ОПЗ в p -слое $x = x_p$. Указанная плоскость выбрана потому, что именно там происходит основная доля рекомбинационных излучательных переходов. Тогда интересующую нас величину N_6 можно рассчитать как

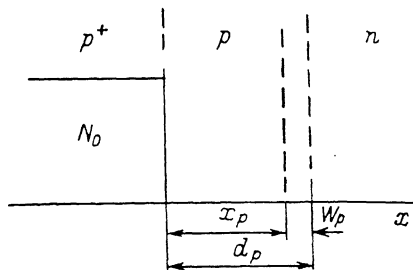


Рис. 4. Рассмотренное в задаче распределение концентрации атомов Zn_i в гетеросистеме.

$$N_6 = k \int_0^t -D \left(\frac{\partial N_{Zn_i}(x, t)}{\partial x} \right) \Big|_{x=x_p} dt, \quad (2)$$

где D — коэффициент диффузии атомов Zn_i в p -слое СД.

Подставив выражение (1) в (2), имеем

$$N_6 = k \cdot N_0 x_p \left[\frac{t}{4\tau} + \frac{2}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m} \left[1 - \exp\left(-\frac{m^2\pi^2 t}{4\tau}\right) \right] \right], \quad (3)$$

где $\tau = x_p^2 / (4D)$ — характеристический параметр процесса.

Анализ кинетики деградации мощности излучения СД

Интенсивность K полосы свечения определяется выражением вида

$$L = \eta_j \cdot J_n \cdot \eta_{вн} \cdot \eta_0 \cdot S, \quad (4)$$

где $\eta_j = J_e / J_n$ — коэффициент инжекции, J_n — плотность полного тока, S — площадь p - n -перехода, $\eta_{вн}$ — внутренний квантовый выход свечения, η_0 —

коэффициент выхода свечения из материала, J_e — плотность диффузионного тока электронов в p -слое.

В рассматриваемый период долговременной деградации СД (250—4000 ч) величина η_l не изменяется (рис. 3), J_n при измерениях поддерживается постоянным, и, полагая η_0 также неизменным, приходим к выводу о том, что уменьшение интенсивности К полосы обусловлено снижением $\eta_{\text{вн}} = \tau_e / \tau_n$, где τ_n — время жизни электронов по отношению к излучательному захвату.

Относительное изменение в процессе деградации СД $L(t)/L_0$ со временем будет

$$\alpha(t) = \frac{L(t)}{L_0} = \frac{\tau_e}{\tau_0^e}. \quad (5)$$

Изменение времени жизни электронов в p -слое из-за увеличения концентрации ЦБР можно выразить в виде

$$\frac{1}{\tau_e} = \frac{1}{\tau_{e0}} + v_T \cdot S_0 \cdot N_0(t). \quad (6)$$

Тогда, используя выражение (3) и (4), можно записать

$$\alpha(t) = \frac{L(t)}{L_0} = \left[1 + M \beta \left(\frac{t}{\tau} \right) \right]^{-1}, \quad (7)$$

$$M = A \cdot k \cdot N_0 x_p = \tau_0^0 \cdot v_T \cdot S_0 \cdot k \cdot N_0 x_p, \quad (8)$$

$$\beta \left(\frac{t}{\tau} \right) = \left[\frac{t}{4\tau} + \frac{2}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m^2} \left[1 - \exp \left(-\frac{m^2 \pi^2 t}{4\tau} \right) \right] \right]. \quad (9)$$

Учтем изменение $\alpha(t)$ на начальном участке процесса деградации $t \rightarrow 0$, вызванное релаксацией упругих напряжений, введением коэффициента $\alpha_0 = \alpha(t) |_{t=250 \text{ ч}}$. Тогда изменение $\alpha(t)$ в процессе деградации можно представить в виде

$$\alpha(t) = \frac{\alpha_0}{1 + M \left[\frac{t}{4\tau} + \frac{2}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m^2} \left[1 - \exp \left(-\frac{m^2 \pi^2 t}{4\tau} \right) \right] \right]}. \quad (10)$$

Экспериментальные кривые кинетики относительного изменения средних значений мощности излучения $\alpha(t)$ в партии СД были обработаны с использованием ЭВМ. В результате получены параметры α_0 , M и τ (см. таблицу), позволявшие описать экспериментальные кривые кинетики деградации P с точностью не ниже 4 % (рис. 1).

Из значений $\tau = x_p^2 / 4D$ был рассчитан коэффициент диффузии D подвижных дефектов для $x_p = 20$ мкм (см. таблицу). Изменение последнего с ростом температуры $p-n$ -перехода происходило экспоненциально $D = D_0 \exp(-\epsilon_a/kT)$ с энергией активации процесса $\epsilon_a = 0.37 \pm 0.03$ эВ и коэффициентов $D_0 \approx 10^{-7}$ см²/с.

Номер партии	J_d , МА	T_{ok} , °С	T_{p-n} , К	M	τ , с	α_0	σ	D , см ² /с
1	25	100	388	0.53	$3.0 \cdot 10^6$	0.945	0.055	$1.33 \cdot 10^{-12}$
2	25	100	388	0.49	$3.3 \cdot 10^6$	1.02		$1.21 \cdot 10^{-12}$
3	25	85	373	0.36	$4.4 \cdot 10^6$	0.97	0.03	$9.10 \cdot 10^{-13}$
4	25	85	373	0.39	$5.6 \cdot 10^6$	1.01		$7.15 \cdot 10^{-13}$
5	25	70	358	0.43	$8.1 \cdot 10^6$	0.975	0.025	$4.94 \cdot 10^{-13}$
6	25	70	358	0.42	$7.9 \cdot 10^6$	1.92		$5.05 \cdot 10^{-13}$
7	12	100	380	0.27	$3.1 \cdot 10^6$	0.98	0.02	$1.29 \cdot 10^{-13}$
8	40	70	367	1.5	$7.5 \cdot 10^6$	1.95		$5.33 \cdot 10^{-13}$
9	40	50	347	2.9	$11.4 \cdot 10^6$	0.96	0.04	$3.5 \cdot 10^{-13}$
10	150	50	413	0.57	$1.55 \cdot 10^6$	0.58	0.42	$3.58 \cdot 10^{-12}$
11	150	25	388	0.23	$2.5 \cdot 10^6$	0.60	0.40	$1.6 \cdot 10^{-12}$

Если бы процесс диффузии дефектов был рекомбинационно-стимулированным, то следовало бы ожидать изменения величины D_0 с ростом тока J_d через $p-n$ -переход при деградации. Анализ рис. 2 показывает, что коэффициент диффузии дефектов D зависит только от температуры $p-n$ -перехода. При равенстве последних в партиях СД равны и коэффициенты D и D_0 , несмотря на то что ток через СД мог существенно отличаться. Этот факт свидетельствует в пользу предложенной модели медленной деградации AlGaAs СД, в которой предполагалось, что дефекты диффундируют к $p-n$ -переходу из GaAs подложки, удаленной от области рекомбинации инжектированных носителей.

Параметр M слабо зависит от температуры $p-n$ -перехода и тока через СД. В то же время значение $\sigma=1-\alpha_0$, отражающее изменение величины $L(t)/L_0$ вследствие релаксации упругих напряжений в системе незначительно возрастает с ростом T_{p-n} и существенно увеличивается при росте J_d (см. таблицу). Последнее свидетельствует о рекомбинационно-стимулированном характере процесса релаксации упругих напряжений в гетеросистеме.

Выводы

В результате проведенной работы показано, что процесс деградации красных AlGaAs СД представляет собой сложное явление, обусловленное рекомбинационно-стимулированной релаксацией упругих напряжений в гетеросистеме (на начальном участке) и диффузией примеси, по-видимому, атомов Zn из подложки в объем активного слоя. На основании сопоставления экспериментальных и расчетных значений относительного изменения мощности излучения СД при деградации определены коэффициент диффузии примеси и энергия активации процесса. Показано, что процесс диффузии не является рекомбинационно-стимулированным.

Список литературы

- [1] Gold R. D., Weisberg L. R. // Sol. St. Electr. 1964. Vol. 7. N 4. P. 811—821.
- [2] Птащенко А. А. // ЖПС. 1980. Т. 33. № 5. С. 781—803.
- [3] Ueda O., Imai H., Fujiwara T. et al. // J. Appl. Phys. 1980. Vol. 51. N 10. P. 5316—5325.
- [4] Hayashi I. // J. Phys. Soc. Jap. Suppl. A. 1980. Vol. 49. N 1. P. 57—60.
- [5] Коган Л. М. Полупроводниковые светоизлучающие диоды. М.: Энергоатомиздат. 1983. 208 с.
- [6] Торчинская Т. В., Брайловский Е. Ю., Семенова Г. Н. и др. // ФТП. 1984. Т. 18. Вып. 8. С. 1379—1402.
- [7] Торчинская Т. В., Абдуллаев Ж. С. // ЖТФ. 1989. Т. 59. Вып. 7. С. 175—178.
- [8] Тхорик Ю. А., Хазан Л. С. Пластическая деформация и дислокации несоответствия в гетерозпитаксиальных системах. Киев: Наукова думка, 1983. 304 с.
- [9] Торчинская Т. В., Семенова Г. Н., Шейнкман М. К. // УФЖ. 1989. Т. 34. № 8. P. 1079—1084.
- [10] Godwod K., Nagy A. T., Rek Z. // Phys. St. Sol. (a). 1976. Vol. 34. N 2. P. 605—710.
- [11] Torchinskaya T. V., Shmatov A. A., Sheinkman M. K. // Phys. St. Sol. 1988. Vol. 110. N 1. P. 213—220.
- [12] Jordan A. S., Ralston J. M. // J. Appl. Phys. 1976. Vol. 47. N 10. P. 4518—4527.
- [13] Longini R. L. // Sol. St. Electron. 1962. Vol. 5. N 1. P. 127—135.
- [14] Болатк Б. И. Диффузия в полупроводниках. М.: Физ.-мат. лит., 1961. 462 с.

Институт полупроводников АН УССР
Киев

Поступило в Редакцию
1 ноября 1989 г.