

І.О. Мрихін^{1,3}, Д.М. Заячук¹, С.І. Круковський³,
 О.І. Іжнін³, Ю.С. Михашук¹, І.І. Григорчак²
 Національний університет “Львівська політехніка”,
¹кафедра напівпровідникової електроніки,
 кафедра інженерного матеріалознавства і прикладної фізики,
³Науково-виробниче підприємство “Карат”

СВІТЛОВИПРОМІНЮВАЛЬНА ГЕТЕРОСТРУКТУРА *InP/InGaAsP* З ВІДДАЛЕНИМ ВІД ГЕТЕРОГРАНИЦІ ПЛАВНИМ *p-n*-ПЕРЕХОДОМ

© Мрихін І.О., Заячук Д.М., Круковський С.І., Іжнін О.І., Михашук Ю.С., Григорчак І.І., 2007

I.O. Mrykhin, D.M. Zayachuk, S.I. Krukovsky,
 O.I. Izhnin, Yu.S. Mykhaschuk, I.I. Grygorchak

LIGHT-EMITTING HETEROSTRUCTURE *InP/InGaAsP* WITH SMOOTHED *p-n*-JUNCTION, DISTANT FROM HETEROBOUNDARY

© Mrykhin I.O., Zayachuk D.M., Krukovsky S.I., Izhnin O.I., Mykhaschuk Yu.S., Grygorchak I.I., 2007

Методом РФЕ в температурному інтервалі 635 – 620 °С вирощено гетероструктури *n-InP:Te / p-In_{0.917}Ga_{0.083}As_{0.155}P_{0.845}:Zn* та досліджено їхні випромінювальні, вольт-фарадні характеристики і напругу пробою. Виявлено існування кореляцій між інтенсивністю випромінювання структури за прямого зміщення та її напругою пробою за оберненого зміщення на *p-n*-переході. Встановлено, що найвищою інтенсивністю випромінювання володіли структури, для яких за використовуваних технологічних режимів росту легований *p-InGaAsP:Zn* шар нарощували не менше години. Показано, що така тривалість процесу забезпечує лінійний розподіл легуючої домішки в області *p-n*-переходу і величину градієнта її концентрації, меншу за 10²² см⁻⁴. Цього одночасно достатньо для забезпечення напруги пробою переходу U_d на рівні 10 В. Зроблено висновок, що величина $U_d \approx 10$ В може використовуватися як критерій придатності досліджених *p-n*-гетероструктур для виготовлення світлодіодів.

Heterostructure *n-InP:Te / p-In_{0.917}Ga_{0.083}As_{0.155}P_{0.845}:Zn* are grown by LPE method at temperature range 635 – 620 °C. Their emitting, volt-capacity characteristics and breakdown voltage are investigated. Presence of correlations between emitting intensity of structure under forward bias and its breakdown voltage under reverse bias is revealed. It is shown that the highest emitting intensity has the structures for which process of growing *p-InGaAsP:Zn* was continued no less than one hour. Such procedure ensures linear distribution of doping impurity at the range of *p-n*-junction and gradient of it concentration less than 10²² cm⁻⁴. It is enough for guarantee of breakdown voltage U_d at the level of 10 V. It is drawn a conclusion that value $U_d \approx 10$ V may be used as criteria of aptitude of *p-n*-heterostructures under consideration for light-emitting diodes manufacturing.

Вступ

Напівпровідники $A^III B^V$ і тверді розчини на їх основі давно і успішно використовуються для створення інжекційних випромінювальних структур. Одним із ефективних методів збільшення коефіцієнта інжекції є використання *p-n*-гетеропереходів, яке дозволяє створити умови для односторонньої інжекції неосновних носіїв заряду через *p-n*-перехід. На перший погляд, для того,

щоб відбувалась одностороння інжекція неосновних носіїв заряду через p - n -перехід, останній повинен бути розташований на межі гетерограниці, а для того, щоб смуга випромінювання світлодіода була вузькою, p - n -гетероперехід повинен бути різким. Та попри те і теоретично, і експериментально було доведено придатність для досягнення високого ступеня інжекції носіїв заряду структур з просторово розділеними гетеро- і p - n -переходом [1–3]. У зазначених експериментах для створення гетеропереходів було використано шари твердих розчинів $AlGaAs$, вирощені методом РФЕ, а зміщений від гетерограниці p - n -перехід формували, використовуючи легуючу домішку Zn , яка є акцептором з високим значенням коефіцієнта дифузії [1, 4]. Очевидно, що для досягнення максимального ефекту величина зміщення p - n -переходу від гетерограниці не повинна перевищувати дифузійної довжини інжекттованих носіїв заряду.

Структуру з просторово розділеними гетеро- і p - n -переходом можна сформувати, наприклад, нарощуючи легований шар твердого розчину діркової провідності на підкладку бінарного напівпровідника електронної провідності. Тоді за рахунок дифузії легуючих домішок через межу дотику напівпровідників, легованих різнотипними домішками, на гетероконтакті та в його околі формується компенсований стан напівпровідника. Площина, в якій концентрації донорів і акцепторів дорівнюватимуть одна одній, визначатиме положення p - n -переходу, який в загальному випадку не збігатиметься з положенням гетероконтакту. Реальне положення p - n -переходу, як і градієнт легуючої домішки на ньому, можна змінювати, змінюючи час нарощування легованого шару. Звідси випливає, що повинен існувати оптимальний проміжок часу нарощування гетероструктури, протягом якого може бути створений необхідний градієнт концентрації легуючої домішки на p - n -переході, а сам p - n -перехід при цьому зміститься по координаті від гетеропереходу на величину, яка не перевищуватиме допустимого значення, що визначається дифузійною довжиною вільних носіїв заряду.

Метою дослідження було розроблення режимів нарощування структури N - InP / p - $InGaAsP$ з плавним p - n -переходом, на якому різницева концентрація донорних і акцепторних домішок змінювалася би лінійно з координатою і пошуки взаємозв'язку між випромінювальними параметрами таких гетероструктур та характеристиками їх перехідної області – товщиною області просторового заряду (ОПЗ) та величиною градієнта концентрації легуючої домішки в переході. Останні параметри, як відомо, безпосередньо впливають на величину пробивної напруги p - n -переходу. Тому в кінцевому рахунку задача дослідження зводилася до пошуку взаємозв'язку між пробивною напругою і випромінювальними параметрами гетероструктур N - InP / p - $InGaAsP$ та встановлення критерію визначення за величиною напруги пробою гетероструктури її придатності для створення світлодіодів.

Вирощування структури

Для досягнення поставленої мети було вирощено епітаксійні структури N - $InP:Te$ / p - $In_{0.917}Ga_{0.083}As_{0.155}P_{0.845}:Zn$, схематично показані на рис.1. Використання як акцепторної домішки Zn дає змогу відносно просто досягати в шарах $InGaAsP:Zn$ необхідного рівня концентрації дірок, а також забезпечувати потрібний профіль концентрації некомпенсованих домішок в області p - n -переходу за рахунок дифузії Zn в підкладку в процесі нарощування легованого шару $InGaAsP:Zn$. Склад твердого розчину для формування гетероструктури вибирався з умови його ізоперіодичності до фосфіду індію.

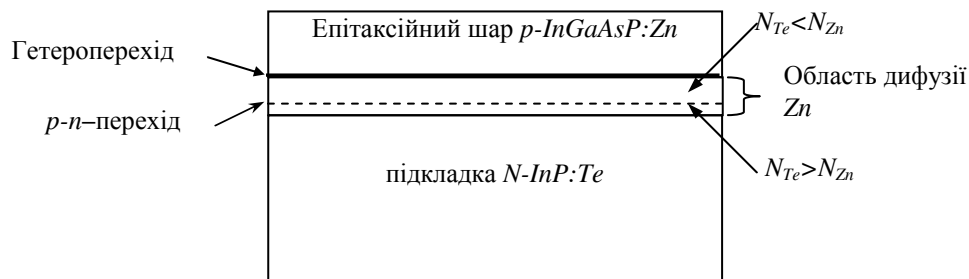


Рис. 1. Схема нарощуваної гетероструктури N - InP / p - $InGaAsP$

Вирощування епітаксійних шарів проводили методом РФЕ з використанням слайдерної графітової касети, конструкція якої дала змогу насичувати розчин-розплав для нарощування шару $p\text{-InGaAsP:Zn}$ фосфором з джерела монокристалічного InP . Температурно-часовий режим процесу нарощування гетероструктури показано на рис. 2.

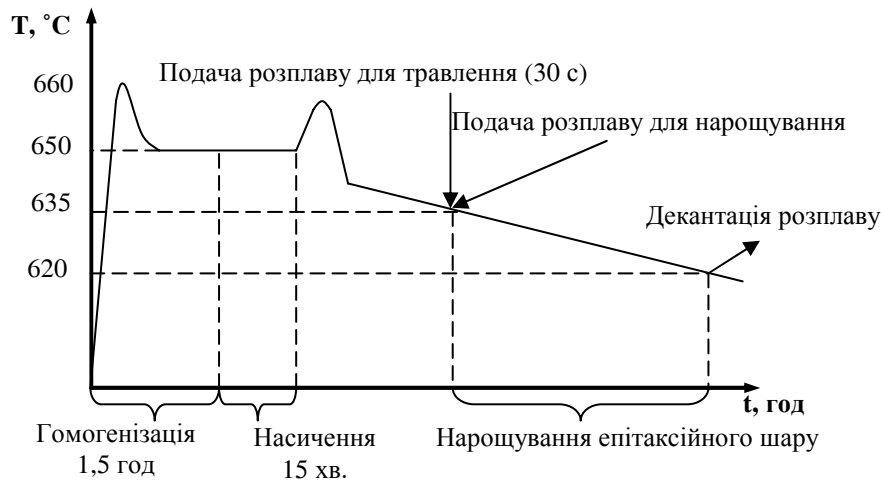


Рис. 2. Температурно-часовий режим нарощування гетероструктури

Невеликий викид температури в печі ($\sim 10^\circ\text{C}$) на початку процесу гомогенізації шихти, який спричиняла реакція блоку регулювання температури печі на введену холодну касету, сприяв кращій гомогенізації. Після гомогенізації протягом 1,5 год касета переверталася для насичення розчину-розплаву фосфором і компенсації його втрат під час гомогенізації. Цей технологічний прийом є обов'язковим, оскільки без усунення таких втрат фосфору в шихті неможливо прогнозувати і контролювати концентрацію дірок у нарощуваному з неї шарі $p\text{-InGaAsP:Zn}$. Втрати P ведуть до збільшення ймовірності виникнення його вакансій V_P , які можуть утворювати з домішковими атомами, згідно з даними роботи [5], комплекси $V_P\text{-Zn-V}_P$ або Zn-V_P , що є електрично нейтральними. Отже, неконтрольоване утворення вакансій P може спричинити зміни електричної активності легуючих атомів Zn , а отже, і неконтрольовані зміни концентрації дірок у легуваному шарі. Після насичення фосфором розчин-розплав нагрівався на $\sim 10^\circ\text{C}$ для повного розчинення зародків, що можуть утворюватись в об'ємі розплаву, а пізніше швидко охолоджувався до температури 635°C , з якої починалося нарощування шару $p\text{-InGaAsP:Zn}$.

На отримані описаним способом структури методом вакуумного розпилення наносили контакти з Au , які відпалювали при 470°C протягом 3 хв. За допомогою літографії формували мезаструктури площею $1 \times 1 \text{ мм}^2$. Концентрацію вільних електронів у підкладці $N\text{-InP:Te}$ контролювали методом Ван-дер-Пау перед нарощуванням структури. Для визначення концентрації дірок в епітаксійному шарі $p\text{-InGaAsP:Zn}$ використовували шари, нарощені за ідентичних умов на напівізолювальній підкладці InP:Fe . Товщину епітаксійних шарів визначали з анодно окислених сколів структур.

Світловипромінювальні параметри діодних структур

Світловипромінювальні параметри вирощених структур визначали з допомогою вимірювача потужності світлового потоку "Кварц-01". Спектри їх випромінювання досліджувалися на МДР-2.

Дослідження показали, що якщо процес нарощування легуваного шару $p\text{-InGaAsP:Zn}$ був короткотривалим, у межах 15–30 хв, гетероструктури випромінювали на порядок гірше за ті, які нарощувалися протягом години, і були практично непридатними для створення світлодіодів. Було помічено також, що такі структури володіли низькою пробивною напругою, не більшою за 2 В. Для того, щоб за використовуваної технології створення гетероструктур отримати добрі випромінювальні параметри, легований шар $p\text{-InGaAsP:Zn}$ потрібно було нарощувати щонайменше годину. Типовий спектр електролюмінесценції гетероструктури $N\text{-InP:Te} / p\text{-In}_{0,917}\text{Ga}_{0,083}\text{As}_{0,155}\text{P}_{0,845}\text{:Zn}$, вирощеної протягом однієї години, показано на рис. 3.

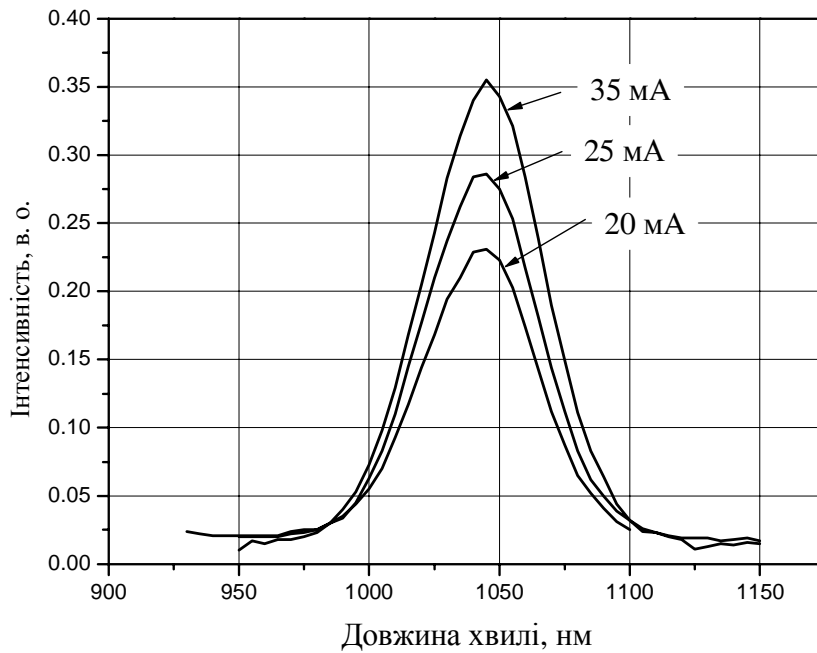


Рис.3. Спектри електролюмінесценції світлодіода на основі $N\text{-InP:Te} / p\text{-In}_{0.917}\text{Ga}_{0.083}\text{As}_{0.155}\text{P}_{0.845}\text{:Zn}$ при кімнатній температурі за різних струмів живлення, вказаних на графіках

Як можна бачити з рис. 3, смуга електролюмінесценції є досить вузькою (півширина лінії порядку 50 нм) і не містить випромінювання з довжиною хвилі, що відповідає рекомбінації електронів у InP (ширина забороненої зони InP при кімнатній температурі становить 1,35 eV [6], що відповідає довжині хвилі випромінювання 919 нм). При цьому найвищу потужність випромінювання було отримано на структурах, напруга пробою яких сягала 8–10 В. Реальні значення отриманих потужностей випромінювання ілюструють дані рис. 4.

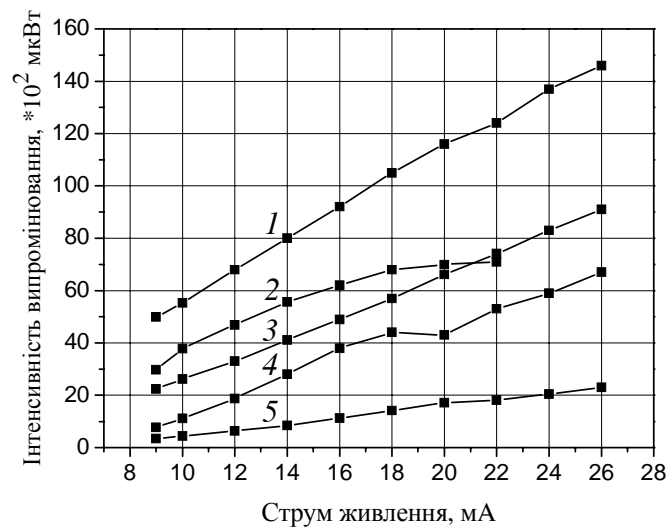


Рис. 4. Залежності інтенсивності випромінювання світлодіодів $N\text{-InP:Te} / p\text{-In}_{0.917}\text{Ga}_{0.083}\text{As}_{0.155}\text{P}_{0.845}\text{:Zn}$ від струму живлення: 1 – 5 – зразки, виготовлені з різних ділянок гетероструктури, нарощеної протягом 1 год, які ілюструють отриманий діапазон розкиду параметрів по площі структури

Обговорення результатів

Встановлений зв'язок випромінювальних характеристик $p\text{-}n$ -гетероструктур $N\text{-InP:Te} / p\text{-In}_{0.917}\text{Ga}_{0.083}\text{As}_{0.155}\text{P}_{0.845}\text{:Zn}$ з часом нарощування легованих шарів $p\text{-InGaAsP:Zn}$ і напругою пробою

структури свідчить про важливу роль у формуванні як першої, так і другої характеристик розподілу концентрації легуючої домішки в області p - n -переходу. Щоб з'ясувати цей розподіл і визначити його оптимальне значення, було проведено математичне моделювання процесу дифузії домішки Zn з епітаксійного шару p - $InGaAsP:Zn$ у підкладку N - $InP:Te$ зі сталою концентрацією донорної домішки Te та експериментальні дослідження вольт-фарадних характеристик p - n -гетеропереходів.

При моделюванні вважалося, що нарощування структури відбувається з постійною швидкістю у напівобмежену підкладку. Дифузію атомів Te з підкладки в епітаксійний шар не враховували. Згідно з [7], розв'язком рівняння дифузії, який відповідає випадку, що розглядається, є співвідношення:

$$N(x,t) = \frac{N_1}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) + \exp \left(\frac{v(x+vt)}{D} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{x+2vt}{2\sqrt{Dt}} \right) \right], \quad (1)$$

де $N(x,t)$ – концентрація домішки на віддалі x від границі розділу епітаксійний шар / підкладка в момент часу t ; D – коефіцієнт її дифузії; N_1 – концентрація атомів на поверхні епітаксійного шару, v – швидкість нарощування шару. Цей розв'язок є справедливим за таких граничних умов:

а) концентрація легуючої домішки на поверхні епітаксійного шару постійна

$$N(-vt,t) = N_1;$$

б) підкладка напівобмежена

$$N(\infty,t) = 0;$$

в) концентрація легуючої домішки у підкладці в початковий момент

$$N(x,0) = 0;$$

г) дифузійного потоку домішки через границю розплаву / епітаксійний шар немає

$$\frac{\partial N(-vt,t)}{\partial x} = 0,$$

які добре відповідають умовам експерименту.

Для розрахунку концентраційних профілів домішки Zn за різної тривалості технологічного процесу нарощування легуваного шару концентрацію акцепторів на поверхні епітаксійного шару та концентрацію донорів у підкладці брали з експериментальних даних. Вони дорівнювали відповідно $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ та $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Вважали, що коефіцієнт дифузії цинку дорівнював $D = 1 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ [2]. Швидкість нарощування шарів дорівнювала експериментальній – 3 мкм / год. Розраховані за таких значень параметрів за формулою (1) концентраційні профілі домішок у гетероструктурі N - $InP:Te$ / p - $InGaAsP:Zn$ показані на рис. 5.

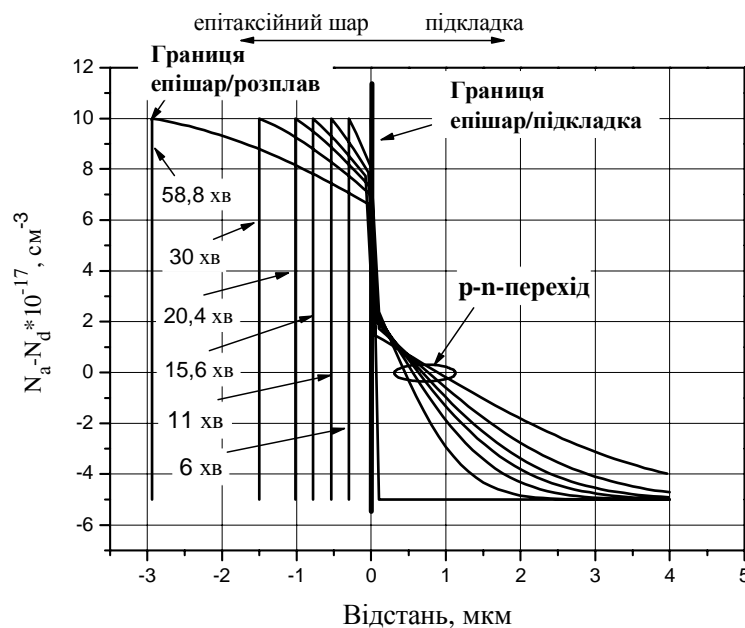


Рис. 5. Модельний розподіл різниці концентрації домішок у гетероструктурі N - $InP:Te$ / p - $InGaAsP:Zn$ залежно від тривалості процесу росту шару p - $InGaAsP:Zn$

З рис. 5 бачимо, що як градієнт концентрації домішок в області p - n -переходу, так і саме його положення змінюються в процесі нарощування гетероструктури. Залежності координати p - n -переходу, градієнта концентрації домішки на ньому та ширини ОПЗ від часу нарощування структури (часу дифузії домішки Zn) показано на рис.6.

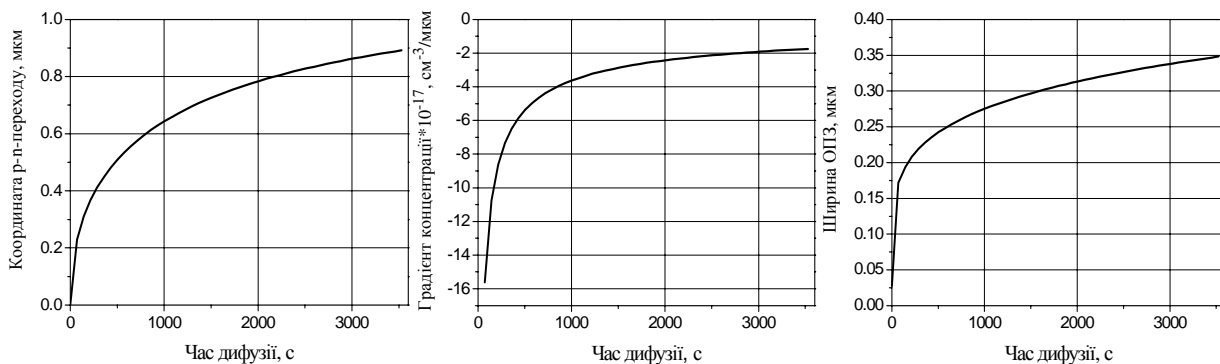


Рис. 6. Залежність координати p - n -переходу (а), градієнта концентрації домішки на p - n -переході (б) та ширини ОПЗ (в) від часу нарощування структури N - InP : Te / p - $InGaAsP$: Zn

Як видно з рис. 6, всі модельовані характеристики p - n -переходу змінюються з часом нарощування структури, що цілком природно, але швидкість цих змін для різних параметрів різна. Крім того, на різних етапах нарощування ця швидкість є різною для кожного окремо взятого параметра. Особливо істотно досліджувані параметри p - n -переходу змінюються протягом перших 25 хв росту легованого шару. Це означає, що у межах означеного інтервалу часу переривати процес дифузії, припиняти нарощування легованого шару не варто, що і може бути поясненням неналежних випромінювальних характеристик гетероструктур, нарощених протягом 15–30 хвилин.

Із збільшенням тривалості процесу дифузії p - n -перехід поступово зміщується до критичної відстані в 1 мкм, яка за порядком величини відповідає дифузійній довжині інжектованих електронів у досліджуваних матеріалах [8]. Це відбувається тоді, коли тривалість технологічного процесу наближається до 3600 с, тому час проведення дифузії не повинен перевищувати 1 год. Загалом отриманий результат моделювання, який свідчить, що зміщення p - n -переходу відносно гетерограниці при нарощуванні шару p - $InGaAsP$: Zn протягом години не перевищує дифузійної довжини інжектованих електронів, добре узгоджується з наведеним вище результатом, що смуга електролюмінесценції нарощеної структури є вузькою і не містить випромінювання з довжиною хвилі, що відповідає рекомбінації електронів у InP . Крім того, максимум люмінесценції добре узгоджується зі значенням ширини забороненої епітаксійного шару $In_{0.917}Ga_{0.083}As_{0.155}P_{0.845}$. Останнє для твердих розчинів $In_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$ можна оцінити за екстраполяційним співвідношенням [6]:

$$E_g(300K) = 2,75 - 1,33y - 1,4x + 0,33xy - (0,758 - 0,28y)x(1-x) - (0,21 - 0,109x)y(1-y) \quad (2)$$

і визначити величину близько 1,23 eV, що відповідає довжині хвилі близько 1010 нм. Максимум випромінювання реальних структур відповідав дуже близькому, хоча дещо більшому значенню довжини хвилі в 1040 нм. Це беззаперечно доводить, що випромінювальна рекомбінація носіїв заряду відбувається саме в легованому епітаксійному шарі $In_{0.917}Ga_{0.083}As_{0.155}P_{0.845}$. Довгохвильове зміщення максимуму випромінювання структури відносно значення, що відповідає ширині забороненої, може вказувати на те, що носії заряду рекомбінують не за механізмом “зона – зона”, а за механізмом “зона – акцепторний рівень”.

Іншим висновком результатів моделювання є те, що протягом години нарощування легового шару $p\text{-InGaAsP:Zn}$ дифузія домішки цинку забезпечує зменшення градієнта концентрації домішки на $p\text{-}n$ -переході до величини порядку $2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-4}$, водночас розширяючи ОПЗ до 0,35 мкм. І зменшення градієнта концентрації, і розширення ОПЗ сприяють, як відомо [9], підвищенню пробивної напруги $p\text{-}n$ -переходу, яке ми й спостерігали під час експериментів.

Реальний розподіл різницевої концентрації легуючих домішок в області $p\text{-}n$ -переходу вирощених гетероструктур було визначено на основі експериментальних досліджень їхніх вольт-фарадних характеристик. Вимірювання CV характеристик проводили на частоті 1 МГц за амплітуди сигналу 50 мВ. Їх вигляд для декількох зразків, виготовлених зі структури, яку нарощували протягом однієї години, показано на рис. 7.

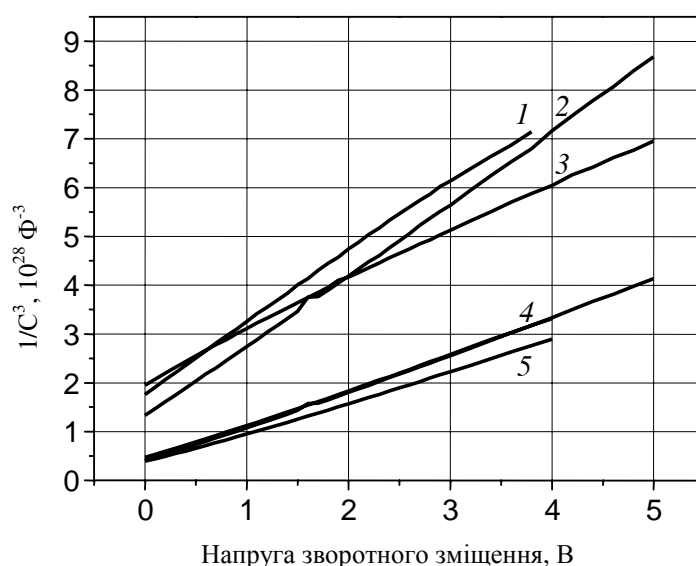


Рис.7. CV - характеристики зразків, виготовлених зі структури $N\text{-InP:Te} / p\text{-InGaAsP:Zn}$, нарощеної протягом години. Позначення мають той самий зміст, що на рис. 4

Як можна бачити, CV - характеристики є лінійними в координатах $C^{-3}(V)$, що відповідає випадку лінійного розподілу домішки в $p\text{-}n$ -переході. Використовуючи лінійну апроксимацію залежності $C^{-3}(V)$, розраховано градієнт концентрації a легуючої домішки згідно з формулою[9]:

$$a = \frac{12}{A^3 e (\epsilon \epsilon_0)^2} \frac{dC^{-3}}{dV}, \quad (3)$$

де e – заряд електрона; ϵ_0 – діелектрична стала вакууму; ϵ – діелектрична стала напівпровідника; A – площа переходу; C – ємність переходу; V – напруга зворотного зміщення. Середній за всіма дослідженими зразками градієнт концентрації дорівнює $(8,1 \pm 2,5) \cdot 10^{21} \text{ см}^{-4}$, що задовільно узгоджується з оцінками, отриманими на підставі моделювання.

Висновки

Методом РФЕ вирощено гетероструктури $n\text{-InP:Te} / p\text{-InGaAsP:Zn}$ та досліджено їхні випромінювальні, вольт-фарадні характеристики і напругу пробою. Математичним моделюванням процесу дифузії домішки Zn з епітаксійного шару $p\text{-InGaAsP:Zn}$ у підкладку $N\text{-InP:Te}$ показано, що за таких умов росту отримується $p\text{-}n$ -гетероструктура з просторово розділеними гетеро- і $p\text{-}n$ -пере-

ходом. Показано, що для забезпечення належної інтенсивності випромінювання структури процес нарощування легованого *p-InGaAsP:Zn* шару за використовуваних технологічних режимів росту повинен тривати не менше години. Це забезпечує лінійний розподіл легуючої домішки в області *p-n*-переходу і величину градієнта її концентрації меншу за 10^{22} см^{-4} , достатнього для забезпечення напруги пробою переходу на рівні 10 В. Це значення напруги пробою може використовуватися як критерій придатності досліджених *p-n*-гетероструктур для виготовлення світлодіодів.

1. Бекірев У.А., Сурис Р.А.. Сверхинжекция в структурах с разделенными гетеро- и *p-n*-переходами // ФТП, 1979. – 13. – С. 1592–1600. 2. Novotny J. InGaAsP/InP heterostructure doped by cobalt // J. Cryst. Res. and Technol. 35 (2000). – P. 65–70. 3. Лешко А.Ю., Лютецкий А.В., Мурашова А.В., Пухтин Н.А., Тарасов И.С., Арсентьев И.Н., Бер Б.Я., Кудрявцев Ю.А., Ильин Ю.В., Фетисова Н.В.. Многоямковые лазерные гетероструктуры, полученные методом жидкостной эпитаксии // Письма в ЖТФ, 1998. – 24. – С. 61–67. 4. Kuphal E. Preparation and characterization of LPE InP // J. Cryst. Growth 54 (1981). – P. 117–126. 5. Андриевский В.Ф., Гуцинская Е.В., Малышев С.А.. Диффузия цинка в незащищенную поверхность InP // ФТП, 2004. – 38. – С. 68–71. 6. Зарубежная электроника // Ежемесячное издание по материалам зарубежной печати // Под ред. Н.Р. Аугина. – М. – 1983. – 8 (266). – 93 с. 7. Джафаров Т.Д.. Дефекты и диффузия в эпитаксиальных структурах. Л.: Наука, 1978. – 208 с. 8. Leon R.P. Diffusion length measurements in bulk and epitaxially grown III-V semiconductors using charge collection microscopy // NASA TM-100128, 1987, pp.1–8. 9. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. – М.: Мир, 1984. – Т.1. – 456 с.