

УДК 621.315.592

## ГЛУБОКИЕ УРОВНИ В P-N-СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ GaAsP

*Ирха В.И., Марколенко П.Ю., Марколенко Т.Д., Слободянюк И.А.*

*Одесская национальная академия связи им. А.С. Попова,  
65029, Украина, г. Одесса, ул. Кузнечная 1.  
markolenko@ukr.net*

## ГЛИБОКІ РІВНІ В P-N-СТРУКТУРАХ НА ОСНОВІ GaAsP

*Ирха В.И., Марколенко П.Ю., Марколенко Т.Д., Слободянюк И.А.*

*Одеська національна академія зв'язку ім. О.С. Попова,  
65029, Україна, м. Одеса, вул. Кузнечна 1.  
markolenko@ukr.net*

## DEEP LEVELS IN P-N-STRUCTURES BASED ON GaAsP

*Irkha V.I., Markolenko P.Yu., Markolenko T.D., Slobodyanyuk I.A.*

*O.S. Popov Odessa National Academy of Telecommunications,  
1 Kuznechnaya St., Odessa, 65029, Ukraine.  
markolenko@ukr.net*

**Аннотация.** Проведено исследование глубоких уровней в *p-n*-структурах на основе твердого раствора GaAsP. Показано, что существенный разброс эффективности исследованных светодиодов обусловлен различием состава GaAsP в активной области. Определено, что основным параметром, определяющим эффективность работы светоизлучающего диода, является его внутренний квантовый выход, который связан с вероятностью излучательных и безызлучательных переходов. Они, в свою очередь, связаны с глубокими уровнями, обусловленными различного вида дефектами. Определены энергии ионизации ряда глубоких уровней в обедненном слое *p-n*-переходов с использованием метода термостимулированных токов (ТСТ). Показано, что наличие таких уровней может привести к существенному повышению последовательного сопротивления светодиода, что, в свою очередь, приведет к снижению КПД и дополнительному разогреву диода. Описана структура и параметры исследованных образцов. По измерению вольтфарадных характеристик получены сведения о распределении примесей в *p-n*-переходах светоизлучающих диодов на основе GaAsP. Описана использованная установка для определения ТСТ. Приведены результаты расчетов глубоких примесных уровней и их концентрации по кривым ТСТ для различных светодиодов на основе GaAsP.

**Ключевые слова:** глубокие уровни, *p-n*-переход, светодиод, концентрация, глубина залегания, термостимулированный ток, эффективность, вольтфарадная характеристика.

**Анотація.** Проведено дослідження глибоких рівнів у *p-n*-структурах на основі твердого розчину GaAsP. Показано, що суттєвий розклад ефективності досліджених світлодіодів обумовлений відмінністю складу GaAsP в активній області. Визначено, що основним параметром, що визначає ефективність роботи світловипромінюючого діода, є його внутрішній квантовий вихід, який пов'язаний із імовірністю випромінювальних та безвипромінювальних переходів. Вони, у свою чергу, пов'язані з глибокими рівнями, обумовленими різного виду дефектами. Визначені енергії іонізації низки глибоких рівнів у збідненому шарі *p-n*-переходів з використанням методу термостимульованих струмів (ТСС). Показано, що існування таких рівнів може привести до суттєвого підвищення послідовного опору світлодіода, що, у свою чергу, призведе до зниження ККД та додатковому розігріву діода. Описана структура та параметри досліджуваних зразків. Із дослідження вольтфарадних характеристик отримані дані про розподіл домішок у *p-n*-переходах світловипромінюючих діодів на основі GaAsP. Описана використана установка для визначення ТСС. Надані результати розрахунків глибоких домішкових рівнів та їх концентрації за кривими ТСС для різноманітних світлодіодів на основі GaAsP.

**Ключові слова:** глибокі рівні, *p-n*-перехід, світлодіод, концентрація, глибина залягання, термостимульований струм, ефективність, вольтфарадна характеристика.

**Abstract.** Research of deep levels in *p-n*-structures based on a GaAsP solid solution has been done. It is shown that a significant spread in the efficiency of the studied LEDs is due to the difference in the composition of GaAsP in the active region. It has been determined that the main parameter that determines the efficiency of a light-emitting diode is its internal quantum efficiency, which is associated with the probability of radiative and nonradiative transitions. It is connected with deep levels caused by various types of defects. The ionization energies of deep levels in the depletion layer of *p-n*-junctions are determined using the method of thermally stimulated currents (TSC). It is shown that the presence of such levels can lead to a significant increase in the series resistance of the LED, which in turn will lead to a decrease in efficiency and additional heating of the diode. The structure and parameters the samples that investigated are described. Information about distribution of impurities in *p-n*-junctions of light-emitting diodes based on GaAsP was obtained by measuring the capacitance-voltage characteristics. Device that used to determine the TSC is described. The results of calculations of deep impurity levels and their concentration from the TSC curves for various LEDs based on GaAsP are presented.

**Key words:** deep levels, *p-n*-junction, LED, concentration, deep location, thermally stimulated current, efficiency, capacitance-voltage characteristic.

Особенностью использования тройных соединений GaAsP в индикаторных светодиодах является то, что при возрастании концентрации фосфора в активной области происходит сдвиг спектра излучения в область большей чувствительности человеческого глаза, а это влечет за собой изменение зонной структуры, приводящее к снижению интенсивности излучательных переходов [1]. При этом увеличивается роль безызлучательной рекомбинации. Эффективность же электролюминесценции светодиодов существенно определяется соотношением между интенсивностями излучательной и безызлучательной рекомбинации носителей заряда. Это же соотношение зависит от зонной структуры используемого полупроводника, а также от концентрации активаторных примесей, фоновых примесей и собственных дефектов в полупроводниках [2]. Поэтому для светодиодов на основе GaAsP остро стоит вопрос о снижении интенсивности безызлучательной рекомбинации в активном слое и области объемного заряда *p-n*-перехода.

Основным параметром, определяющим эффективность работы любого светоизлучающего диода, является его внутренний квантовый выход. Он же определяется отношением вероятности излучательных переходов к сумме вероятностей безызлучательных и излучательных переходов. Вероятность излучательных переходов зависит от концентрации и параметров центров безызлучательной рекомбинации. В качестве безызлучательных центров выступают глубокие уровни, обусловленные дефектами различного вида [3–5]. Кроме того, глубокие уровни могут поглощать излучение, тем самым снижая квантовый выход светодиода [1]. Таким образом, любая информация о глубоких уровнях, полученная непосредственно из измерения параметров светоизлучающих диодов, представляет большой интерес.

Чаще всего остается неизвестным и механизм образования различных дефектов и их свойство, хотя эти две стороны проблемы дефектообразования связаны между собой. Не предложено и полное теоретическое описание для дефектов с глубокими уровнями.

На основе твердых растворов GaAsP в настоящее время изготавливается большое количество светоизлучающих диодов. Поэтому особую ценность представляют исследования глубоких уровней в светодиодах на основе таких растворов. Из анализа литературных источников можно сделать вывод о том, что работ по исследованию глубоких уровней в *p-n*-структурах на основе соединений  $A^3B^5$  довольно мало, а описание результатов для светодиодов на основе GaAsP практически отсутствует.

**Цель данной статьи:** исследовать глубокие уровни в *p-n*-переходах на основе GaAsP методом термостимулированного тока и их изменение в процессе эксплуатации.

В процессе выполнения работы исследовались светоизлучающие диоды на основе GaAsP. Структуры выращены на монокристаллической подложке из низкоомного GaAs

*n*-типа с удельным сопротивлением менее 0,01 Ом·см, ориентированной по плоскости с разориентацией в 1...3°. *P-n*-переход и активный слой создавали диффузией цинка в эпитаксиальный слой GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> *n*-типа, выращенной из паровой фазы. Молярная доля фосфора лежала в пределах 35,3% для одних структур и 37,4...39,2% для других. Оптимальная концентрация цинка в *p*-области составляла (3...5,21)·10<sup>19</sup> см<sup>-3</sup>. Общая толщина эпитаксиального слоя была не менее 35 мкм. Концентрация носителей тока в эпитаксиальном слое была в пределах от (1,6...3,2)·10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup> до (0,54...3,47)·10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup>.

По измерению вольтфарадных характеристик были получены сведения о распределении примесей в *p-n*-переходах светоизлучающих диодов на основе GaAsP. Для одних образцов характерный плавный *p-n*-переход, спрямление происходит в координатах  $C^{-3}(U)$  (рис. 1). Наблюдается сложное распределение концентрации примеси в *p-n*-переходе и наличие внутри обедненной области компенсированного слоя. У других образцов имеется широкий и резкий *p-n*-переход и они обладают малой емкостью. Спрявление вольтфарадной характеристики происходит в координатах  $C^{-2}(U)$  (рис. 2).

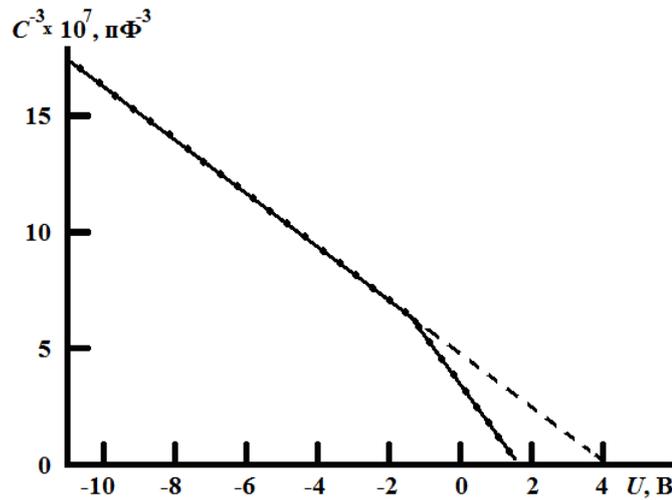


Рисунок 1 – Вольтфарадная характеристика светодиода на основе GaAsP

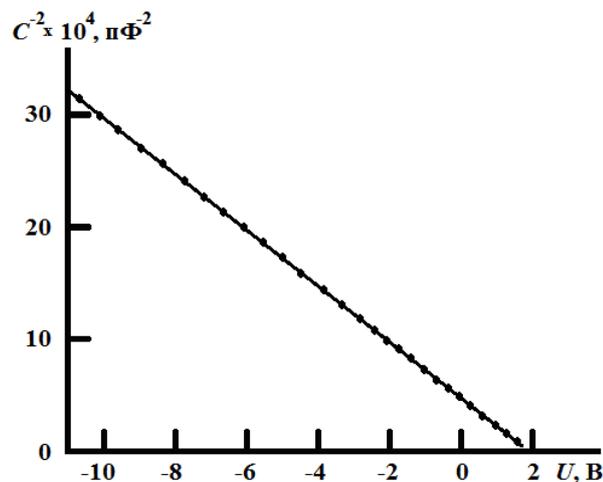


Рисунок 2 – Вольтфарадная характеристика светодиода на основе GaAsP

Одним из методов определения энергетического спектра примесных уровней, расположенных в запрещенной зоне полупроводника, является изучение кривых термостимулированного тока [6]. Известно, что если при низкой температуре заполнить уровни прилипания (уровни перекомбинационного захвата) носителями тока (например, освещая полупроводник), то такое состояние может сохраниться длительное время, так как захват уровнями прилипания носителей тока противоположного знака из разрешенной зоны запрещен, а тепловой заброс прилипших носителей при низкой температуре маловероятен. Однако, при медленном нагревании полупроводника, за счет тепловых забросов, концентрация носителей тока (если приложено электрическое поле) возрастает. Этот добавочный ток (сверх темнового) и будет термостимулированным током (ТСТ).

В процессе работы параметры примесных центров определялись по методу термостимулирования. Опыты производились в вакуумном криостате специальной конструкции, наполненным газообразным гелием, используемым в качестве теплоносителя. Конструкция криостата позволяла обеспечить регулируемое изменение с заданной скоростью теплового поля в интервале температур 80...400 К и скоростей 0,1...3,5%, а также производить фотовозбуждение образцов. Атмосфера гелия внутри криостата обеспечивала равенство температур в случае измерения ТСТ образцов светодиодов в пластмассовом корпусе.

Для регистрации температуры использовалась дифференциальная медь-константановая термопара, один спай которой прижимался к образцу, а другой помещался в воду с тающим льдом. Контроль за скоростью и линейностью нагрева в процессе записи ТСТ-спектров осуществлялся при временной развертке ЭДС термопары и блока контроля. Погрешность определения температуры не превышала  $\pm 1$  К. Термопара подключалась к «Х» входу самописца.

Для измерения спектров ТСТ образец помещался в держатель с контактами-фиксаторами и тщательно экранировался от внешних электрических и магнитных полей. В свою очередь, конструкция криостата позволяла быстро осуществлять охлаждение образца от максимальной до минимальной температуры при погружении его в дьюар с жидким азотом. Линейный нагрев осуществлялся печкой, питаемой от стабилизированного источника питания.

Термостимулированный ток, возникающий в *p-n*-переходе при его нагреве с постоянной скоростью, и проявляющийся с наложением на образец некоторой величины обратного смещения, измерялся электрометрическим усилителем по значению падения напряжения на входном нагрузочном сопротивлении, расположенном внутри выносного блока электрометрического усилителя ВК 2-16 (чувствительность  $2 \cdot 10^{-16}$  А), который имел выход на двух координатный самописец. ТСТ-спектры представляли собой зависимость термостимулированного тока от ЭДС дифференциальной термопары.

Использованная нами измерительная установка позволяла получить как температурные зависимости обратных токов через *p-n*-переходы, так и временные развертки при фиксированных температурах.

С целью предотвращения выхода из строя высокочувствительного электрометра ВК 2-16 во время электро- и фотовозбуждения образца входное нагрузочное сопротивление измерительного прибора переводилось в положение «замкнуто», чем достигалось прохождение токов значительной величины ( $\sim 10$  мА) и фототоков не через электрическую схему измерительного прибора, а на землю непосредственно. В процессе измерения самих ТСТ, а также при исследовании их релаксационных характеристик образцы находились в темноте. В ходе экспериментов замечено существенное различие в характере заполнения уровней в запрещенной зоне указанных *p-n*-переходов от того, происходит ли это заполнение посредством электрического поля или же посредством потока света.

Параметры примесных центров рассчитывались в предположении отсутствия повторного прилипания и неизменности ширины обедненного слоя в процессе опустошения ловушек. Это подтверждалось неизменностью емкости  $p$ - $n$ -переходов при заполнении и опустошении ловушек.

Для расчета использовалась формула [7]:

$$\ln \left( \frac{T_m^2}{\beta} \right) = \frac{E_t}{kT_m} - \ln \left( \frac{\nu k N_c S_t}{E_t} \right), \quad (1)$$

где  $\beta = \frac{dT}{dt}$  – скорость нагрева;  $T_m$  – температура, соответствующая максимальному значению термостимулированного тока;  $E_t$  – глубина залегания уровней в запрещенной зоне, отсчитанная от дна зоны проводимости и соответствующая значению  $T_m$ ;  $S_t$  – сечение захвата электронов ловушкой;  $\nu$  – тепловая скорость электронов;  $N_c$  – эффективная плотность состояний в зоне проводимости;  $k$  – постоянная Больцмана.

Для температурной зависимости ТСТ имеет:

$$I(t) = \frac{en_{i0}LS}{\tau_{i0}} \cdot \exp \left( -\frac{E_t}{kT} - \frac{kT^2}{\beta \tau_{i0} E_t} \cdot e^{-\frac{E_t}{kT}} \right), \quad (2)$$

где  $e$  – заряд электрона;  $n_{i0} = \frac{C_r V_0}{eLS}$  – исходная концентрация заполненных ловушек;  $L$  и  $S$  – геометрические параметры образца (его длина и сечение);  $C_r$  и  $V_0$  – геометрическая емкость и начальное остаточное напряжение на образце после его возбуждения;  $\tau_{i0} = (\nu S_t N_c)^{-1}$ , а остальные обозначения те же, что и в (1).

Значение  $E_t \gg kT$ , являющееся необходимым условием для применения выражения (2), обычно хорошо выполняется и для определения параметров  $E_t$  и  $S_t$  из этой зависимости

согласно  $\left. \frac{dI}{dT} \right|_{T=T_m} = 0$  и  $0,5 I(T_m) = I(T)$  получим

$$\frac{E_t}{kT_m} = \frac{\nu S_t N_c}{\beta} \cdot e^{-\frac{E_t}{kT_m}}, \quad (3)$$

и

$$\frac{E_t}{kT_m} = \frac{1455}{p' - 1} - \frac{0,79}{p'}, \quad (4)$$

где  $p' = \frac{T_m}{T'}$ ,  $T'$  – температура полувысоты максимума ТСТ-пика со стороны низких температур. Для сечения захвата ловушки согласно (3) получим:

$$S_t = \frac{\beta \chi e^\alpha}{\nu N_c T_m}, \quad (5)$$

Методика обработки экспериментальных кривых ТСТ [7] позволяет определить также факт отсутствия или наличия перезарядки ловушек. С этой целью указанная обработка ТСТ-пиков была проведена и со стороны высоких температур. Вместо уравнения (4) было получено

$$\frac{E_t}{kT_m} = \frac{0,99 p''}{1 - p''} - 0,26 p'', \quad (6)$$

где  $p'' = \frac{T_m}{T''}$  и  $T''$  – температура полувысоты максимума ТСТ-пика со стороны высоких температур. Несовпадение значений  $E_t$ , определенных согласно (4) и (6), является достаточно надежным указанием на перезарядку ловушек.

Степень заполнения ловушек и их концентрацию оценивали по формуле

$$N_t \cong n_t = \frac{\frac{1}{\beta} \int_{t_0}^{\infty} Idt}{eLS} = \frac{C_r V_0}{eLS}, \quad (7)$$

где предполагались выполнимыми очевидные условия:

$$\frac{1}{\beta} \int_{t_0}^{\infty} Idt = C_r V_0 \text{ и } n_t \cong N_t.$$

Таким образом, измерение температуры  $T_m$ ,  $T'$ ,  $T''$  соответствующих максимумов ТСТ и значениям тока  $\frac{T_m}{2}$  на восходящем и нисходящем участках кривой ТСТ позволяет находить глубину примесных уровней. Однако выражения (3)...(7) не учитывают температурных зависимостей величин  $\nu$ ,  $S_t$ ,  $N_t$  вблизи максимума ТСТ.

В статье мы исследовали термостимулированные токи в  $p$ - $n$ -переходах на основе GaAsP при различных способах перезарядки локальных уровней в обедненном слое. ТСТ исследовались также при заполнении глубоких уровней в обедненном слое за счет инжекции электронов и дырок при прямом смещении. В этом случае перезарядка локальных уровней производилась при прямом смещении, а измерение ТСТ – при обратном (или при нулевом) смещении. При таком способе перезарядки происходит сужение области объемного заряда, как и в предыдущем способе «инъекции». Кроме того, концентрации электронов и дырок в обедненном слое существенно повышаются. Поэтому заполнение локальных уровней в обедненном слое определяется рекомбинацией инжектированных в этот слой электронов и дырок.

На рис. 3 и 4 представлены спектры ТСТ образцов № 4 и 5.

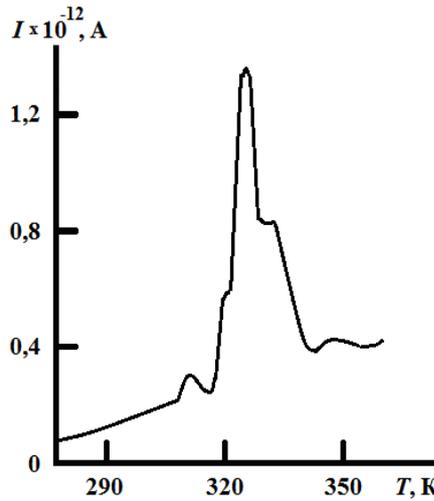


Рисунок 3 – Спектр ТСТ образца № 4

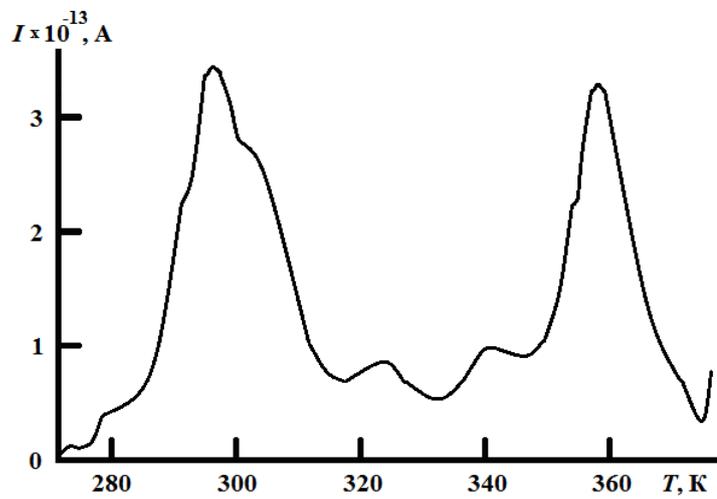


Рисунок 4 – Спектр ТСТ образца № 5

Был выбран следующий режим. Образец охлаждался до температуры жидкого азота, затем в течении 2 мин. пропускался инжекционный ток величиной 2 мА. После снятия прямого смещения образец выдерживался 5 мин. без поля и включали обратное смещение до 5 В. Под напряжением нагревали образец и записывали ТСТ. Для сравнения снимали ТСТ при постоянно включенном фиксированном отрицательном смещении во время охлаждения, выдержки при температуре 77 К и нагрева. ТСТ перезарядки примесных центров определяли как разность указанных кривых.

Таким образом, по кривым ТСТ в *p-n*-переходах на основе GaAsP было установлено, что в обедненной области и прилегающих к ней слоях *n*- и *p*-областей имеется целый ряд как мелких (с энергией ионизации 0,08 эВ), так и глубоких (0,46; 0,51; 0,57; 0,6 эВ) локальных центров, концентрация которых достигает значения  $10^{15} \dots 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Как видно из рис. 1 и 2 величина ТСТ отлична от нуля в широкой области температур, что также свидетельствует о существовании квазинепрерывности распределения глубоких уровней в запрещенной зоне. Для образцов с заведомо низким квантовым выходом характерно наличие таких же глубоких уровней, как и для образцов с хорошим квантовым выходом и дополнительных уровней не наблюдалось [8, 9].

Уровни с энергиями ионизации 0,08 эВ могут быть приписаны центрам, содержащим атомы кремния [1], а уровни с энергиями ионизации от 0,2 до 0,46 эВ, вероятно, связаны с

атомами меди; уровни с энергиями ионизации 0,57 эВ – кислородом. Наличие глубоких уровней в области объемного заряда подтверждается также температурными зависимостями емкости *p-n*-переходов. Их существование в обедненном слое *p-n*-переходов на основе GaAsP может существенно повысить последовательное сопротивление светодиодов, что в свою очередь приведет к снижению КПД и дополнительному разогреву диодов.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Викулин И.М. Безызлучательная рекомбинация в излучающих *p-n*-переходах. Обзор по электронной технике/ И.М. Викулин, В.И. Ирха. – Одесса, 1996.– 47 с.
2. Берг А. Светодиоды/ А.Берг, П. Дин. – М.:Мир, 1973.– 686 с.
3. Ирха В.И. Деградация электролюминесценции многослойных гетероструктур под действием ионизирующего излучения /В.И. Ирха // Наукові праці ОНАЗ ім. О.С. Попова. – 2017. –№2.– С.5-11.
4. Ирха В.И. Методы повышения эффективности и надежности излучающих диодов на основе GaInAsP/ В.И. Ирха // Наукові праці ОНАЗ ім. О.С. Попова.– 2019.– № 1. – С.12-22.
5. Ирха В.И. Деградация оптических излучателей на основе GaAlAs-структур /В.И. Ирха, П.Ю.Марколенко // 72 науч.-техн. конф. ОНАС им. А.С. Попова, 13-15 декабря 2017: тезисы доклада. – Одесса, 2017. – Ч.1.– С. 10-11.
6. Берман Л.С. Емкостная спектроскопия глубоких центров в полупроводниках / Л.С. Берман, А.А. Лебедев. – Л.: Наука, 1981. – 176с.
7. Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел / Бьюб Р. – М.:Иностранная литература, 1962.– 558с.
8. Irkha V.I. Methods of thermal-stimulated currents for research of impurity sites of light-emitting diodes/ V.I. Irkha, I.V. Starenkyi, O.V. Yurieva// Naukovi pracți ONAZ O.S. Popov.– 2020.– № 1.– P.5-11.
9. Ирха В.И. Влияние движения примесных ионов на стабильность светодиодов/ В.И. Ирха, П.Ю. Марколенко, Т.Д.Марколенко // Наукові праці ОНАЗ ім. О.С. Попова.– 2020.– № 1. – С.101-107.

REFERENCES:

1. Vikulin I.M. The Nonradiative recombination in radiating *p-n*-junctions. The Survey paper of electronic technology/ I.M. Vikulin, V.I. Irkha. Odessa. USAC, 1996. 47 p.
2. Berg A. LEDs/A. Berg, P. Dean. M.:Mir, 1973. 686 p.
3. Irkha V.I. Electroluminescence of multilayer heterostructures degradation by the influence of ionizing radiation / V.I. Irkha // Naukovi pracți ONAZ O.S. Popov, 2017. № 2. P.5-11.
4. Irkha V.I. Methods for increasing the efficiency and reliability of emitting diodes based on GaInAsP / V.I. Irkha // Naukovi pracți ONAZ O.S. Popov, 2019. № 1. P.12-22.
5. Irkha V.I. Degradation of optical radiators based on GaAlAs structures / V.I. Irkha, P.Yu. Markolenko // Proceedings of 72 scientific-techn. conf. ONAZ named by O.S. Popova, 13-15 December, 2017: Thesis. Odessa, v.1. 2017. P.10-11.
6. Berman L.S. Capacitive spectroscopy of deep centers in semiconductors / L.S. Berman, A.A. Lebedev, L. : Nauka, 1981. 176 p.
7. Bube R. Photoconductivity of solids / R.Bube - M.: Foreign literature, 1962. 558 p.
8. Irkha V.I. Methods of thermal-stimulated currents for research of impurity sites of light-emitting diodes/ V.I. Irkha, I.V. Starenkyi, O.V. Yurieva// Naukovi pracți ONAZ O.S. Popov, 2020. № 1. P.5-11.
9. Irkha V.I. The influence of the movement of impurity ions on the stability of LEDs/ V.I. Irkha, P.Yu. Markolenko, T.D. Markolenko // Naukovi pracți ONAZ O.S. Popov, 2020. № 1. P.101-107.

DOI 10.33243/2518-7139-2020-1-2-17-24