ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 4, № 3 (2003) С. 474-480

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 4, № 3 (2003) P. 474-480

УДК 621.315.592, 548.4

ISSN 1729-4428

П.Г. Литовченко[1], В.П. Тартачник[1], В.Я. Опилат[1], С.О. Каневський[1], І.В. Петренко[1], О.П.Шахов[2], Р.К. Савкіна[3], О.Б. Смірнов[3], С.І. Круковський[4]

Деградація $Al_xGa_{1-x}As$/GaAs гетеростуктур у γ-полі Co^{60}

[1]Інститут ядерних досліджень НАН України, пр. Науки 47, м. Київ, 03028, Україна
[2]Інститут фізики НАН України, пр. Науки 42, м. Київ, 03028, Україна
[3]Інститут фізики напівпровідників НАН України, пр. Науки 45, м. Київ 03028, Україна
[4]НВП "Карат" ЗАТ "Електрон", вул. Стрийська 202, м. Львів,79000, Україна
e-mail: tenet@alfa.semicond.kiev.ua

Досліджено вплив γ-опромінення на електролюмінісценцію світлодіодних структур на основі n^+-*n*-*p*-$Al_xGa_{1-x}As$. Проаналізовано перехідні процеси, які відбуваються при введенні та виведенні гетероструктури з активної зони. Встановлено, що залишкова деградація інтенсивності свічення діодів обумовлена радіаційностимульованим утворенням стійких при кімнатних температурах асоціацій точкових дефектів в підсистемі арсену. Зроблені попередні висновки про механізми, які обумовлюють довготривалі релаксаційні явища, стимульовані дією γ-опромінення.

Ключові слова: $Al_xGa_{1-x}As$, світлодіоди, γ-опромінення, деградація.

I. Вступ

Тверді розчини напівпровідникових сполук A^3B^5 є перспективною групою матеріалів для виготовлення інжекційних джерел світла нового покоління з великим зовнішнім квантовим виходом. Так, світловипромінюючі діоди (СВД) на основі $Al_xGa_{1-x}As$, який залишається прямозонним при зростанні молярної концентрації Al аж до $x = 0{,}4$ ($h\nu = 1{,}77$ еВ), порівняно з традиційними фосфід галієвими джерелами свічення позбавлені суттєвого недоліку, який обмежує величину квантового виходу, - низької ймовірності випромінюючих переходів непрямозонного напівпровідника. Крім цього, для зазначеного матеріалу відносно просто розв'язати питання односторонньої інжекції носіїв шляхом вирощування варизонних шарів $Al_xGa_{1-x}As$ в єдиному технологічному циклі та виводу випромінювання через широкозонне вікно, використовуючи ефект перевипромінювання [1].

Галузі застосування новітніх світловипромінювачів достатньо різнопланові - від панельних індикаторів до відеоекранів великих площ і дисплеїв різноманітного призначення та систем оптоволоконного зв'язку. Межі застосування - від побутового використання до експлуатації в умовах значних радіаційних навантажень космосу. В останні роки в літературі з'явилося також повідомлення про можливість ефективного використання $Al_xGa_{1-x}As$ СВД у ролі детекторів γ-променів [2].

Стабільність роботи згаданих електронно-оптичних перетворювачів та висока швидкодія визначають застосування гетероструктур у високочастотних колах. Перебуваючи у складі багатофункціонального оптрона, СВД на гетеропереходах можуть працювати в імпульсному режимі з суперлінійною люксамперною характеристикою, коли висуваються особливо жорсткі вимоги до перехідних процесів та радіаційної стійкості.

У поданій роботі приведені результати дослідження впливу γ-опромінення на електролюмінісценцію (ЕЛ) світлодіодних структур на основі $Al_xGa_{1-x}As$. Проаналізовані перехідні процеси, які відбуваються при введенні та виведенні гетероструктури з активної зони. Зроблені попередні висновки про механізми, які обумовлюють зміни електричних характеристик СВД, стимульовані дією γ-опромінення.

II. Експеримент

Досліджувалися зразки світловипромінюючих діодних структур n^+-n-p $Al_xGa_{1-x}As$, вирощені на сильнолегованій підкладці GaAs p-типу провідності в єдиному технологічному циклі методом рідиннофазної епітаксії з галієвого розплаву в потоці водню. Діаметр епітаксійної структури становив

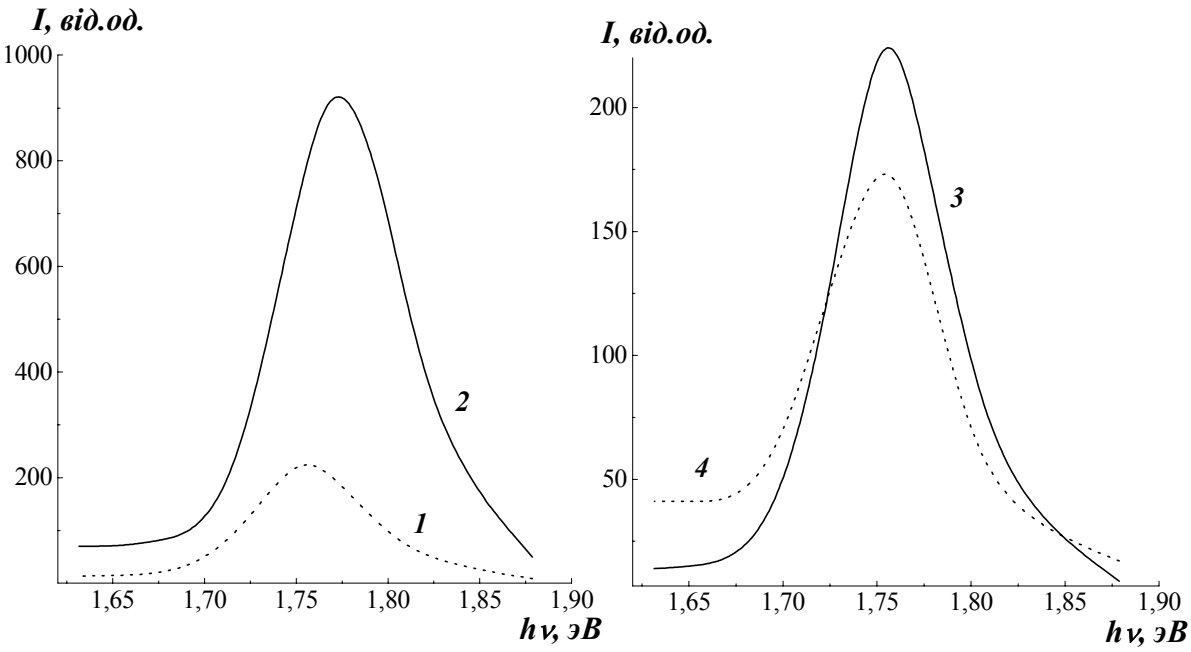

Рис. 1. Спектральний розподіл ЕЛ світлодіоду $Al_xGa_{1-x}As$/ GaAs (С402): 1 - 77 К; 2,3,4 - 300 К; 4 –Ф – 10^7 рад.

40 мм. Розміри діодних структур складали 4х4 мм. Рівень легування в p- та n^+-шарах складав $(5\div8)\cdot10^{18}$ $см^{-3}$ та $(0,9\div2)\cdot10^{18}$ $см^{-3}$ відповідно. Товщина шарів коливалася в межах 14÷16 мкм, а для високоомного n-шару з рівнем легування ~10^{16} $см^{-3}$ становила 1÷1,8 мкм. Сила світла діодів складала 1÷2 мкд при номінальному струмі 10 мА та прямій напрузі не більше 2 В. Параметри шарів гетероструктури приведені в таблиці 1.

Опромінення діодних структур проводилося γ-квантами Co^{60} при кімнатній температурі. Причому, зразки С-392В-1 та С-402 опромінювалися в активному режимі, у процесі пропускання струму в прямому напрямку, решта зразків опромінювалася у пасивному режимі. Потужність дози становила 70 рад/с. Вимірювання інтенсивності свічення зразків у γ-полі велися почергово кремнієвим елементом із врахуванням опромінення фотодатчика упродовж 40 годин. Процеси відновлення свічення (релаксації) спостерігалися за межами γ-поля. Вимірювання спектрального розподілу інтенсивності електролюмінісценції проводилося в інтервалі температур 77÷300^{0}К до і після опромінення.

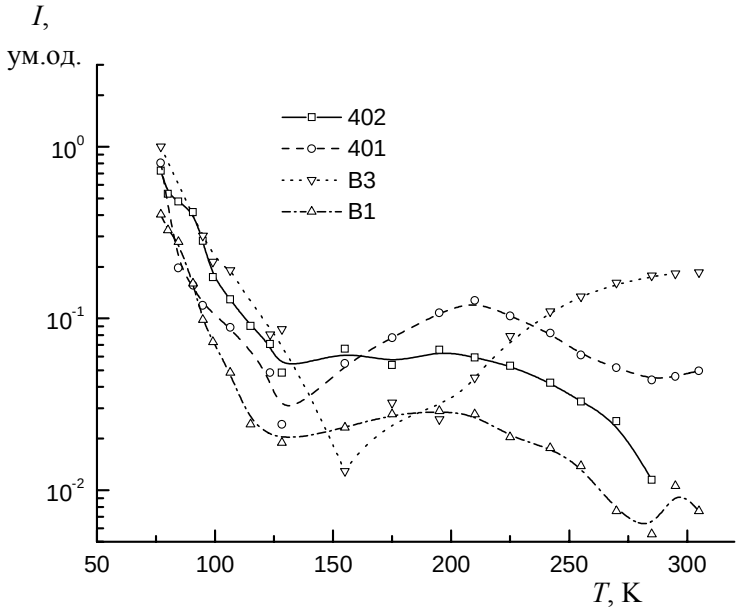

Рис. 2. Температурна залежність інтенсивності свічення вихідних зразків.

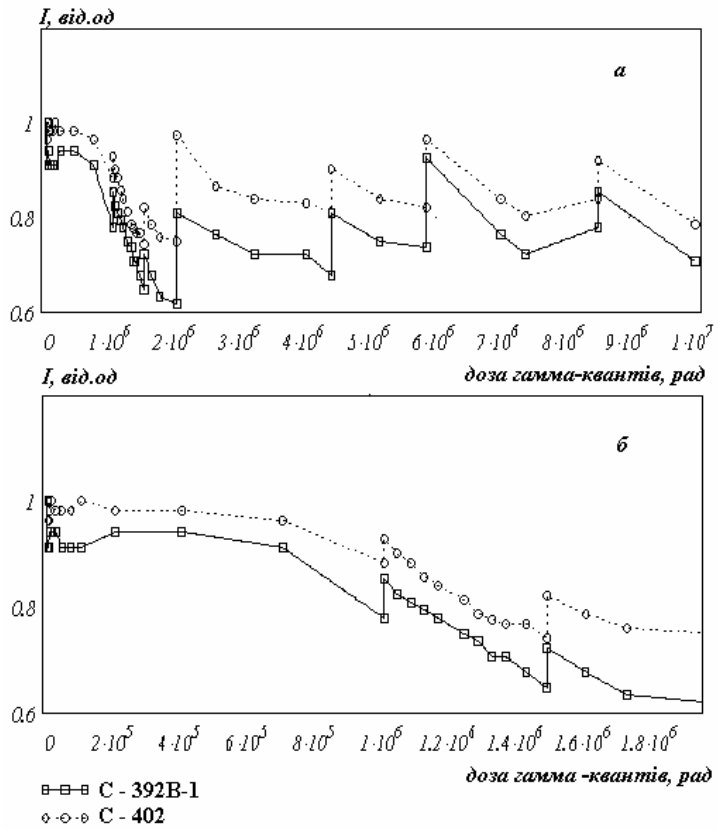

Рис. 3. Залежність інтенсивності свічення для двох гетеродіодів від дози опромінення: а) – область великої дози (до 1 10^7 рад); б) – область малої дози (до 1,8 10^6 рад). Вертикальні ділянки відповідають моментам виведення зразків із γ-поля Co^{60}.

III. Результати

Типові для досліджуваних об‘єктів спектри ЕЛ до і після опромінення, зняті при 77 К та 300 К, представлені на рис. 1. Виявлено, що γ-обробка зразків призводить до зменшення інтегральної інтенсивності їхнього свічення (рис. 1). Його величина залежить від температури вимірювання: при T = 300 К вона становить 40 %, при T = 77 К - змінюється в два-три рази в залежності від зразка.

Температурні залежності інтенсивності випромінювання діодів у максимумі спектрального розподілу приведені на рис. 2. Видно, що підвищення температури призводить до зменшення квантового виходу, причому ця залежність немонотонна для всіх зразків при T > 150 К. Зокрема, спостерігається зростання яскравості свічення з подальшим спадом для зразків С-401 та С-392В-1 в області 150÷250^{0}К, для С-392В-3 - при T > 200 К.

Необхідно відзначити, що характерні максимуми в зазначених діапазонах температур спостерігалися також на спектрах термостимульованого струму в кристалах GaAs [3] та арсенід-галієвих СВД [4]. На думку авторів [3,4], їхня присутність обумовлена термоактивацією центрів точкових дефектів в цьому матеріалі. Зокрема, в області 200÷220 К виявлено рівень E_v+0,43 еВ, близький до енергії залягання пастки дірок - домінуючого дефекту GaAs шарів, вирощених методом рідинно-фазної епітаксії з галієвого розплаву. Це так званий А-центр, який пов’язують з вакансіями As [3]. Можна також припустити, що в цьому температурному діапазоні активується неконтрольована домішка - мідь, котра в p-GaAs ідентифікується як HL4 з енергією E_v + (0,41÷0,46) еВ та суттєво асиметричним перерізом захоплення: для дірок - S_p~10^{-15} см^2, для електронів - S_n~ 3,4·10^{-16} см^2 [5]. Вона водночас виступає домішкою заміщення та проникнення, зменшуючи залишкові напруження, а в процесі дифузії осідає на дислокації та V_{Ga}, утворюючи ізольовані центри та складні комплекси $Cu_{Ga}V_{As}$ [6].

Залежність нормованої на вихідну яскравості випромінювання від дози γ-квантів (до Д = 10^7 рад) для діодів, що опромінювалися в активному режимі, приведена на рис.3. На відміну від червоних діодів на основі GaP [7], у зразках на гетеропереходах $Al_xGa_{1-x}As$ зростання інтенсивності свічення на початковій стадії опромінення (так званий ефект малих доз в області до 2 10^5 рад) незначне та знаходиться в межах точності вимірювань.

Головною особливістю дозової залежності

інтенсивності свічення є існування ділянки, в межах

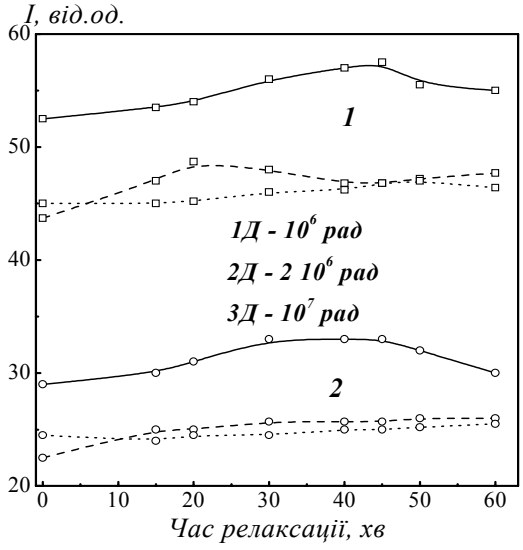

Рис. 4. Релаксація інтенсивності свічення СВД після припинення опромінення: 1-(□) С - 402; 2 (○)– С – 392-в1; 1 Д —— ; 2 Д ––; 3Д .

якої яскравість випромінювання монотонно відновлюється після тимчасового призупинення впливу радіації. На рис. 3 фази відновлення зображені вертикальними скачками інтенсивності. Із рис. 3 також видно що амплітуда релаксаційного процесу зростає при збільшенні величини поглинутої дози. Детальний характер зміни інтенсивності свічення після евакуації зразка із γ-зони показаний на рис. 4.

Процес відновлення свічення складається із швидкої та повільної компонент. Якщо „швидку" релаксаційну ділянку в умовах нашого експерименту точно проконтролювати було складно, то повільний процес, який триває десятки хвилин, легко фіксується. З рис. 4 видно, що інтенсивність свічення більшості діодних структур спочатку зростає, потім починає зменшуватися, прямуючи до постійного значення.

IV. Обговорення

Деградація випромінювальної здатності світлодіодів різних видів, в тому числі і одержаних на основі системи $Al_xGa_{1-x}As$ досліджувалась в роботі [8], де введення радіаційних пошкоджень здійснювалося протонами з E = 50 МеВ при максимальних потоках 10^{12} $см^{-2}$. В цих умовах падіння інтенсивності свічення сягало двох порядків, причому майже для всіх зразків виявлено ефект інжекційного відпалу радіаційних дефектів. Зразки, які бомбардувалися протонами у режимі пропускання через них робочого струму, проявили вищу стійкість до радіації, аніж ті, що опромінювались у пасивному режимі. У роботі [8] не зроблено висновків, які могли б безпосередньо стосуватись механізмів деградації свічення, але поза цим, деякі паралелі між роботою [8] та нашими результатами все рівно можна провести.

Перше - стосовно природи випромінювання

Таблиця 1.

Параметри дослідження СВД структур.

№ зразка	Шар	x	H, мкм	n,p, $см^{-3}$	$\lambda^{max}_{300\,K}$, нм	λ^{max}_{77K}, нм
С-401	p-$Al_xGa_{1-x}As$	0,22	14	$5\cdot10^{18}$	716	710
	n-$Al_xGa_{1-x}As$	0,6	1,2	$5\cdot10^{16}$		
	n^+-$Al_xGa_{1-x}As$	0,6	16	$1\cdot10^{18}$		
С-402	p- $Al_xGa_{1-x}As$	0,24	14,4	$7\cdot10^{18}$	708	700
	n- $Al_xGa_{1-x}As$	0,6	1,0	$7\cdot10^{16}$		
	n^+- $Al_xGa_{1-x}As$	0,6	14,5	$9\cdot10^{17}$		
С-392В-3	p- $Al_xGa_{1-x}As$	0,2	16	$5\cdot10^{18}$	725	700
	n- $Al_xGa_{1-x}As$	0,6	1,7	$6,5\cdot10^{16}$		
	n^+- $Al_xGa_{1-x}As$	0,6	15	$1\cdot10^{18}$		
С-392В-1	p- $Al_xGa_{1-x}As$	0,23	14,4	$8\cdot10^{18}$	716	698
	n- $Al_xGa_{1-x}As$	0,6	1,8	$6\cdot10^{16}$		
	n^+- $Al_xGa_{1-x}As$	0,6	14,5	$2\cdot10^{18}$		
С–409	p- $Al_xGa_{1-x}As$	0,385	14,4	$8\cdot10^{18}$	640	630
	n- $Al_xGa_{1-x}As$	0,6	1,8	$6\cdot10^{16}$		
	n^+- $Al_xGa_{1-x}As$	0,6	16	$2\cdot10^{18}$		

діодів. У роботі [9] показано, що ширина забороненої зони $Al_xGa_{1-x}As$ для різних величин молярної концентрації Al "x" у межах прямозонних переходів($0<x\leq 0,4$) при 300 К може бути розрахована за допомогою полінома другого порядку:

$$E_g(x) = E_{g,GaAs} + 1,429 \cdot x - 0,14 \cdot x^2. \qquad (1)$$

На рис. 5 (крива 1) приведена розрахована за виразом (1) залежність E_g (x) та нанесені точки, які відповідають піковим значенням інтенсивності ЕЛ при кімнатній температурі для досліджених структур. Видно, що експериментальні точки, які відповідають положенням максимумів смуг ЕЛ, добре лягають на розрахункову залежність E_g (x), що є свідченням білякрайового характеру випромінювальних переходів у досліджуваних структурах.

Друге. Як у нашій роботі, так і в [8] спостерігається спадання інтенсивності свічення діодних структур при опроміненні. Відомо, що ефективний час життя носіїв $\tau_{еф}$ визначається характеристичним часом рекомбінації випромінювального та безвипромінювального каналів (ВК та БК) - $\tau^{-1}_{еф} = \tau^{-1}_{в}+\tau^{-1}_{б}$. При низькому рівні збудження $\tau^{-1}_{в}$ пропорційне рівноважній концентрації носіїв n_0, а при високому – приросту концентрації δn. Оскільки концентрація радіаційних дефектів при застосованих дозах γ-опромінення значно менша n_0 і релаксація надлишкових носіїв через ВК відбувається значно швидше (гіперболічний закон) ніж через рівні введених дефектів [10], то зменшення інтенсивності свічення СВД після опромінення можна кваліфікувати саме як радіаційно-стимульоване зростання ефективності рекомбінації через БК, наприклад, за рахунок утворення центрів безвипромінювальної рекомбінації (ЦБР).

На думку авторів роботи [11] саме утворення

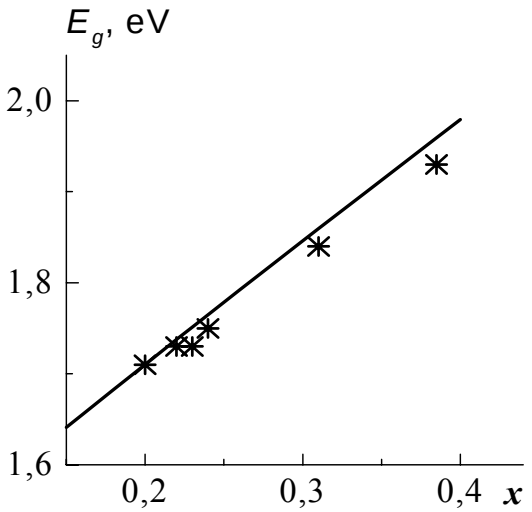

Рис. 5. Залежність ширини забороненої зони $Al_xGa_{1-x}As$ від складу "x", розрахована за виразом (1). Точки (■) відповідають експериментальним значенням положення максимуму свічення досліджуваних СВД.

ЦБР - стабільних при кімнатній температурі комплексів домішка+As_i або домішка+V_{As} - призводить до деградації лазерних діодів на основі GaAs при γ-опроміненні до $1,3\cdot 10^7$ рад. Підвищення ефективності безвипромінювального каналу рекомбінації можна також пов'язати з радіаційно-стимульованою активацією дифузії неконтрольованих домішок - наприклад, міді, на присутність якої в досліджуваних структурах, як зазначалося в пункті III, вказують характерні особливості на температурних залежностях зовнішнього квантового виходу діодів (рис. 2).

Нарешті, звернемось до обговорення ефекту довготривалої релаксації СВД. В GaAs і $Al_xGa_{1-x}As$ при опроміненні γ-квантами та електронами утворюються виключно власні точкові дефекти – переважно пари Френкеля [12], відпал яких в підсистемі галію відбувається в області температур 200÷300 К, а в підсистемі арсену – при значно вищих температурах. Міжвузлові атоми As стають помітно рухливими при ~500 К [13-15]. Необхідно також зауважити, що відпал точкових дефектів відбувається на протязі десятків хвилин, тоді як релаксація свічення досліджуваних структур триває на протязі годин після евакуації із зони опромінення.

Довготривалі релаксаційні процеси вперше були виявлені для GaP та InP, опромінених електронами з E = 1 МеВ та високоенергетичними α- частинками (E = 45 МеВ) [7,16]. Релаксація провідності опромінених кристалів спостерігалася на протязі десятків хвилин і пов'язувалась авторами з існуванням у зразках великомасштабних неоднорідностей. Пізніше у певній мірі аналогічні явища спостерігалося у світлодіодних структурах GaP, підданих ультразвуковій обробці [17]. Причиною релаксаційного процесу в цьому разі служили збуджені ультразвуковою хвилею або високими рівнями іонізації дислокаційні поля (дислокаційні сітки). Тривалість процесу відновлення свічення залежала від часу перебування зразка в ультразвуковому полі, або в зоні γ-опромінення.

Порівнюючи характер деградаційно релаксаційних кривих GaP [7,16,17] з аналогічними кривими показаними на рис. 3 можна переконатися в їхній майже повній якісній відповідності, а отже, очевидно, і ідентичності механізмів, які стимулюють розвиток таких характерних для обох об'єктів явищ. Тобто, в опромінених зразках $Al_xGa_{1-x}As$ причиною існування затяжних релаксаційних явищ слід вважати наявність заряджених скупчень дефектів лінійного типу, здатних реагувати на потужні радіаційні поля.

V. Висновки

Кореляція розрахункової залежності ширини забороненої зони з положенням максимумів смуг електролюмінісцентного випромінювання, як функції молярного вмісту алюмінію у розчині $Al_xGa_{1-x}As$, а також різка температурна залежність цих смуг свідчать про крайовий характер свічення $Al_xGa_{1-x}As$

/GaAs світлодіодів. Деградація інтенсивності свічення світлодіодних структур n^+-n-p $Al_xGa_{1-x}As$ при γ-опроміненні відбувається внаслідок утворення стійких при кімнатних температурах асоціацій точкових дефектів, яким відповідають глибокі рівні безвипромінювальної рекомбінації. Для нашого випадку це можуть бути пошкодження типу V_{As}-As_i. Пострадіаційні властивості досліджуваних діодів визначаються їх взаємодією між собою та із залишковими хімічними домішками.

Причиною існування затяжної релаксації - своєрідного пострадіаційного феддінгу, спрямованого на відновлення інтенсивності свічення, який виникає на фоні монотонного зниження яскравості випромінювання в момент тимчасового призупинення радіаційної обробки, може бути наявність у вихідних зразках скупчень лінійних дефектів, можливо дислокаційних сіток. В умовах існування високого рівня радіаційного збудження їхній перехід із нерівноважного стану у рівноважний під час евакуації діода із γ-зони якраз і формує той релаксаційний процес, який проявляється у коливаннях інтенсивності свічення.

Литовченко П.Г.– доктор фіз.-мат. наук, професор, завідувач відділом радіаційної фізики;
Тартачник В.П.- доктор фіз.-мат. наук, професор, провідний науковий співробітник;
Опилат В.Я. – кандидат фіз.-мат. наук, доцент;
Каневський С.О. – аспірант;
Петренко І.В. – інженер;
Шахов О.П. – головний інженер прискорювача відділу фізики радіаційних процесів;
Савкіна Р.К. - кандидат фіз.-мат. наук, молодший науковий співробітник;
Смірнов О.Б. – молодший науковий співробітник;
Круковський С.І. – кандидат тех. наук, завідувач підрозділом.

[1] E. Dupontr, N.C. Lin, M. Buchanan, S. Chin, M. Gao. // *Appl. Phys. Lett.,* **76**(1), pp. 4-6 (2000).
[2] K. Pozela, J. Pozela, L. Dapkus, V. Jasutis, A. Silenas, K.M. Smith, R.A. Bendorins. Optical response of the graded-gap $Al_xGa_{1-x}As$ x-ray detector // *Nucl. Inst. and Meth.,* **A466**, pp. 58-62 (2001).
[3] A.V. Markov, A.Y. Polyakov, N.B. Smirnov, A.V. Govorkov at all. Electrical properties deep levels in bulk solution grown GaAs crystal //*Sol. State Electronics,* **46** pp. 2161-2168 (2002).
[4] Т.В. Торчинская, Г.Н. Семенова, М.К. Шейнкман. Преобразование дефектов в светоизлучающих диодах GaAs:Si в неравновесных условиях //*УФЖ,* **38**(7), сс. 1079-1084 (1989).
[5] В.Е. Лашкарев, А.В. Любченко, М.К. Шейнкман. *Неравновесные процессы в фотопроводниках.* Наукова думка, Киев. 264 с. (1981).
[6] Н.Д. Василенко, Л.И. Горшков, В.Ф. Коваленко, И.Е. Марончук и др. Особенности поведения меди и рекомбинация неравновесных носителей в варизонных растворах $Al_xGa_{1-x}As$(Cu) // *ФТП,* **14**(2), сс. 331-335 (1980)
[7] П.Г. Литовченко, В.Г. Макаренко, В.Я. Опилат, В.П. Тартачник, И.И. Тычина. Релаксация проводимости облученного фосфида галлия // *УФЖ,* **43**(3), сс. 367-390 (1998)
[8] A.H. Johnston, B.I. Rax, L.E. Selva and C.E. Barns. Proton Degradation on Light-Emitting Diodes// *IEEE Transactions on Nuclear Scince,* **46**(6), pp. 1781-1789 (1999).
[9] M.El. Allali, C.B. Sorensen, E. Veje. Experimental determination of the GaAs and $Al_xGa_{1-x}As$ band-gap energy dependence on temperature and aluminum mole fraction in the direct band-gap region // *Phys. Rev.,* **B48**(7), pp. 4398-4404 (1993).
[10] Дж. Блекмор. *Статистика электронов в полупроводниках.* Мир, М. 392 с. (1964).
[11] C.E. Barnes. Effects of Co^{60} Gamma Irradiation on Epitaxial GaAs Laser Diodes // *Phys. Rev.* **B1** (12) pp. 4735-4747 (1970).
[12] В.В. Емцев, Т.В. Машовец. *Примеси и точечные дефекты в полупроводниках.* Радио и связь, М. 248 с. (1981).
[13] A. Turos, A. Stonert, B. Breeger, E. Wendler, W. Wesch, R. Fromknecht. Low temperature transformations of defects in GaAs and AlGaAs // *Nuclear Instruments and Methods in Phys. Research,* **B148,** pp. 401-405 (1999).
[14] H. Hausmann, A. Pillukat, P. Ehrhart. Point defects and their reactions in electron-irradiated GaAs // *Phys. Rev.,* **B51** (12), pp. 8527-8539 (1993).
[15] D. Stievenard, X. Boddaert, J.C. Bourgoin, H.J. von Bardeleben. Behavior of electron-irradiated-induced defects in GaAs // *Phys. Rev.,* **B41** (8), pp. 5271-5279 (1990).
[16] С.И. Радауцан, В.Г. Макаренко, В.Я. Опилат, В.П. Тартачник, И.И. Тычина. Релаксация проводимости и отжиг радиационных дефектов в фосфиде галлия, облученном α-частицами // *ДАН УССР* **A5,** сс. 50-53 (1988).
[17] Р.М. Вернидуб, О.М. Гонтарук, А.П. Кудін, Я.М. Олих, В.П. Тартачник. Деградаційно-релаксаційні процеси у фосфіді галію, спричинені радіацією та термообробкою // *ВАНТ,* **71**(5), сс. 29-31 (1998).

P.G. Litovchenko[1], V.P. Tartachnyk [1], V.Ya. Opilat[1], S. Kanevsky[1], I.V. Petrenko[1], O.P. Shahov[2], R.K. Savkina[3], A.B. Smirnov[3], S.I. Krukovsky[4]

Degradation of γ-Ray Irradiated $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ Heterostructures

[1] Scientific Center Institute for Nuclear Research of NASU, 47, Nauky Av., Kyiv, 03028, Ukraine,
[2] Institute of Physics of NASU, 42, Nauky Av., Kyiv, 03028, Ukraine,
[3] Institute of Semiconductor Physics of NASU, 45, Nauky Av., Kyiv, 03028, Ukraine,
[4]Carat Scientific Prod. Ass., Lviv, 79031, Ukraine

Using the electroluminescence technique we have investigated the radiation hardness of the red light-emitting n^+-n-p-$Al_xGa_{1-x}As$ diodes. As-grown samples were γ-ray irradiated by Co^{60} at room temperature. Degradation-relaxation processes was analyzed. It was determined that the luminescence degradation is connected with the creation of stable complexes of point defects in As sublattice. Preliminary conclusions about mechanism of long-time relaxation phenomenon stimulated by γ-irradiation are formulated.