

РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫХ ЭКСИТОННЫХ КОМПЛЕКСОВ, СВЯЗАННЫХ С АЗОТОМ, В *p-n*-СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ GaP:N

© Г.А.Сукач

Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины,
252650 Киев, Украина
(Получена 17 апреля 1995 г. Принята к печати 31 мая 1995 г.)

Проведены исследования спектральных, кинетических и амплитудных характеристик электролюминесценции светоизлучающих структур на основе GaP:N, облученных нейтронами (в дозах $\Phi = 10^{10} \div 10^{13} \text{ см}^{-2}$). Обнаружена радиационно-стимулированное образование комплексов ближайших атомов азота типа NN_1 путем ассоциации изолированных атомов изоэлектронной примеси азота за счет ускорения их диффузии через безызлучательные комплексы. Такая ситуация способствует росту интенсивности излучения в серии экситонов, связанных на комплексах NN_1 . Об этом свидетельствует несовпадение дозовых зависимостей интенсивностей излучения A -, NN_1 -экситонов и времени жизни носителей тока. Ход этих зависимостей дает основание утверждать, что наряду с ассоциацией N_p в $N_p N_p$ -пары идет процесс генерации N_p за счет захвата оптически неактивных межузельных атомов азота N_i легко подвижными радиационными вакансиями фосфора.

Изучение влияния деструктурирующих воздействий на различные каналы излучательной рекомбинации (ИР) в широкозонных полупроводниках, в частности в GaP, важно в связи с их широким применением в оптоэлектронике. Особое внимание при этом уделяется деградации излучения экситонных комплексов, связанных на атомах изоэлектронной примеси азота. По этому поводу в литературе установилось общепринятое мнение о том, что введение (с помощью радиационного облучения [1-3], сильного легирования [4], инжекционно-термических отжигов [5] и т.д.) мощного канала безызлучательной рекомбинации способствует общему падению интенсивности всех полос фото- и электролюминесценции (ФЛ и ЭЛ) ввиду деградации времени жизни неосновных носителей тока τ в исходных образцах [1-6].

Однако дальнейший более тонкий анализ деградации различных полос излучения показал, что при этом имеет место их неравномерное гашение, проявляющееся в большей стойкости тех или иных полос к деструктурирующим воздействиям. Так, в работе [4] было установлено,

что в случае сильного легирования p^+ -слоя ($p > 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) на фоне общего снижения интенсивностей всех полос ЭЛ наблюдается сильное селективное уменьшение нуль-фононных линий для экситонов, связанных на одиночных (A -экситон) и двух ближайших атомах азота (NN_1 - и NN_2 -экситоны). По мнению авторов, такая ситуация связана с релаксацией упругих механических напряжений в светоизлучательных структурах (СИС) за счет ввода дислокаций несоответствия на границе p^+ - и подконтактного p^{++} -слоя. В работах [1,2] показано, что радиационное облучение приводит к неравномерному гашению полос ЭЛ в зависимости от степени насыщения тех или иных каналов ИР: с ростом степени насыщения канала ИР уменьшается степень гашения полосы ЭЛ. Однако во всех случаях неравномерность гашения различных каналов ИР под действием деструктурирующих факторов связывалась с градиентным или селективным разрушением излучательных комплексов.

В работах [3,5] было обнаружено замедление процессов деградации эффективности излучения в СИС на основе соединений $A^{III}B^V$ под действием внешних деструктурирующих факторов, обусловленное преобразованием простых безызлучательных центров в излучательные. Однако работы, в которых рассматривался бы вопрос радиационно-стимулированной генерации более сложных излучательных комплексов, преобразования одних излучательных комплексов в другие, нам не известны.

Цель работы — исследование процессов радиационно-стимулированного взаимодействия экситонов в СИС на основе GaP:N , связанных на одиночных и двух ближайших атомах азота, с безызлучательными комплексами, которые способствуют преобразованию одних излучательных центров в другие.

Методика и результаты эксперимента

Исследовались СИС зеленого излучения, полученные последовательным эпитаксиальным наращиванием n - и p -слоев на n^+ -подложке фосфида галлия, легированной обычно теллуром до уровня $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$, в одном технологическом цикле. В процессе эпитаксии слой n -типа проводимости легировался азотом на уровне $(1 \div 3) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и теллуром на уровне $N = 8 \cdot 10^{15} \div 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. В качестве акцептора (p -слой) использовался цинк, концентрация которого находилась вблизи оптимальной ($\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$). Основная часть исследований проведена на экспериментальных структурах, подвергнутых облучению нейтронами с энергией $> 0.1 \text{ МэВ}$ и интегральным потоком $\Phi = 10^{10} \div 10^{13} \text{ см}^{-2}$. Измерялись спектральные и амплитудные характеристики ЭЛ и времена жизни носителей тока в активной области СИС (температурный интервал $T = 100 \div 300 \text{ К}$).

На рис. 1 представлены спектры ЭЛ исходных и облученных образцов СИС на основе GaP:N . Спектр ЭЛ исследованных СИС при $T < 160 \text{ К}$ состоит из узких линий A - и NN_1 -экситонов на фоне двух широких полос, происхождение которых связывается с более сложными комплексами на основе атомов N_p , модифицированных присутствием в непосредственной близости от них примесных атомов и других нарушений решетки GaP (например, «антиструктурного» азота N_{Ga} [7], или

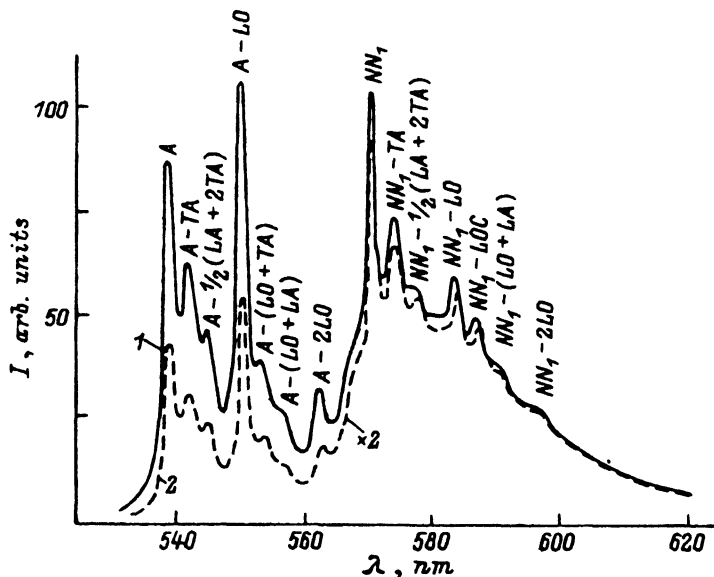


Рис. 1. Спектральные зависимости интенсивности ЭЛ СИС на основе GaP:N до (1) и после (2) облучения нейтронами. $\Phi = 5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$, $T = 100 \text{ К}$, $J = 10 \text{ мА}$.

с комплексами и на основе донорно-акцепторных пар, как правило, элементов второй и шестой групп таблицы Менделеева [8]). Для анализа интенсивностей узких полос A- и NN₁-серий проводилась обработка спектров по методике, изложенной в работе [8], путем выделения излучения широких полос.

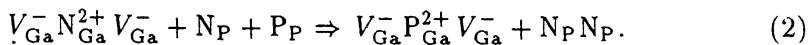
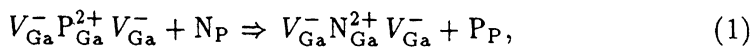
Идентификация линий в A- и NN₁-сериях проведена на рис. 1, где над каждым пиком указана его принадлежность к основной линии или ее оптическому (LO) или акустическому (поперечному TA или продольному LA) фонному повторению. Нейтронное облучение не изменяло энергетического положения пиков: расстояния между нуль-фонными линиями и их фонными повторениями были близки к значениям энергий собственных фононов материала GaP, соответственно 13 (TA), 32 (LA), 51 (LO) и 61 (для локального LOC-фонона) мэВ [9]. На рис. 2 представлены сопоставительные результаты по относительному изменению при облучении интенсивности полос ЭЛ (I_{Φ}/I_0) и времени жизни (τ_{Φ}/τ_0) от Φ . Общими признаками для образцов являлось то, что наиболее сильному гашению подвергается группа линий A-серии; в наименьшей степени подвержено радиационному гашению семейство линий в NN₁-серии. Время жизни τ по степени гашения занимает промежуточное положение.

Обсуждение результатов

Рассмотрим количественные изменения в сериях A- и NN₁-экситонов как наиболее важных с точки зрения практического применения. До облучения отношения интенсивности нуль-фонной NN₁-линии (при токе $J = 10 \text{ мА}$) к интенсивности (A-LO)-линии составляло

величину 0,6, а после облучения дозой $\Phi = 5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ это отношение стало равным 1,3, т.е. с ростом Φ имеет место (на фоне радиационного гашения) преобразование основной доли излучения от А- к NN_1 -серии. Следовательно, относительная интенсивность излучения NN_1 -пар при низких температурах растет вследствие деградации материала.

Эти результаты показывают, что деградационный процесс маскирует формирование дополнительных NN_1 -пар. Значит, при интерпретации полученных результатов необходимо учитывать фактор неравномерности гашения полос ЭЛ, обусловленный изменением концентрации центров ИР. Одним из путей такого преобразования является взаимодействие безызлучательного комплекса ван Вахтена с атомами азота на месте фосфора (N_P), появляющимися в результате диффузии под действием радиации вблизи этого комплекса, с помощью реакций следующего вида:



Поскольку механизм образования А- и NN_1 -экситонов один и тот же, обмен по реакциям (1) и (2) вполне реален. Из выражений (1) и (2) видно, что взаимодействие комплекса ван Вахтена с двумя последовательно появившимися вблизи него атомами азота приводит к формированию излучательного комплекса NN_1 (двух атомов азота, расположенных в соседних узлах фосфора, — $\text{N}_P \text{N}_P$).

Проанализируем кратко дозовую зависимость различных полос ЭЛ СИС. Наиболее сильная дозовая зависимость излучения А-экситона может быть обусловлена в первую очередь тем, что энергия его излучения близка к энергии ширины запрещенной зоны GaP. При радиационном облучении имеет место более существенное, чем для легирующихся примесей, взаимодействие между радиационными дефектами и кристаллической решеткой, осуществляемое в основном через деформационный потенциал [11]. Это приводит к образованию «хвостов» плотности состояний, уменьшающих выход излучения А-экситонов. К такому же эффекту приводит хаотически распределенный в пространстве заряд радиационных дефектов, который создает флуктуирующий от точки к точке электростатический потенциал, приводящий к смещению краев зон относительно идеального кристалла. Локальные электрические поля приводят к распаду экситонов за счет «растягивания» электрона и дырки. Обусловленное этим распадом гашение носит статистический характер. Здесь необходимо отметить, что значения напряженностей критических электрических полей, приводящих к разрушению основного состояния экситона для полупроводниковых соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, составляло величину $E_{\text{cr}} = (3 \div 7) \cdot 10^3 \text{ В/см}$. При увеличении напряженности локального электрического поля E_{loc} до величины, сравнимой с E_{cr} , кулоновское взаимодействие в экситонном комплексе ослабевает, наблюдается значительное нелинейное уширение основного состояния экситона. Такая ситуация, впервые рассмотренная в работе Грибникова и Рашбы [12], приводит к нарушению принципа адиабатического приближения (малость приращения электрического поля на длине порядка радиуса экситона), лежащего в основе расчетов экситонных спектров, что обуславливает аномалии в экситонных спектрах.

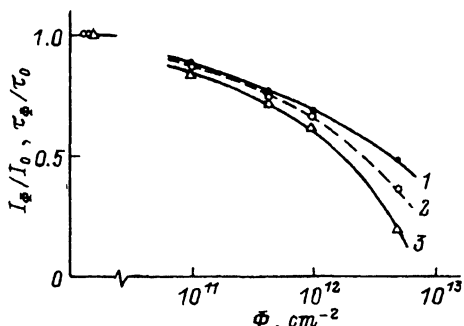


Рис. 2. Дозовые зависимости интенсивности излучения (1, 3) и времени жизни носителей тока (2) GaP:N-СИС при $T = 100$ К. 1, 3 — нуль-фононные линии NN_1 - и А-экситонов соответственно.

При этом контур экситона с большим радиусом (А-экситон) более чувствителен к E_{loc} , чем контур более локализованного NN_1 -экситона (хотя они и очень близки по внутренним свойствам [10]). В работе [13] распад именно А-экситона в образцах GaP:N в поле объемного пространственного заряда экспериментально доказан.

Отметим, что экспериментальное определение величины внутреннего встроенного электрического поля в исходных образцах показало, что его величина заключена в пределах $E_{in} = 10^2 \div 10^3$ В/см и с ростом Φ имеет тенденцию к увеличению. При этом всегда выполняется соотношение $E_{loc} > E_{in}$. Таким образом, уменьшение расстояний между обусловленными радиационным облучением зарядами (локализация поля) способствует еще большим значения E_{loc} , т.е. с ростом Φ влияние локальных электрических полей все более усиливается в отношении менее компактного А-экситона (при максимальных Φ геометрические размеры, в которых локализовано E_{loc} , превышали радиус А-экситона более чем на 2 порядка).

Наиболее медленный спад интенсивности NN_1 -серии в зависимости от Φ обусловлен значительно большей (более чем в 4 раза) энергией связи этого экситона по сравнению с А-экситоном. Другим фактором, обуславливающим такое поведение, является преобразование дефектов в соответствии с реакциями (1) и (2). Для однозначного ответа на этот вопрос проанализируем экспериментальные результаты, представленные на рис. 2. Сопоставительный анализ дозовой зависимости интенсивностей излучения нуль-фононных линий для А- и NN_1 -экситонов с дозовой зависимостью τ в активной области СИС на основе GaP:N показал, что последняя кривая занимает промежуточное положение между двумя первыми. Такая ситуация свидетельствует о том, что кроме радиационного гашения, обусловленного зависимостью $\tau(\Phi)$, в уменьшение интенсивности I А-серии (в ускорение деградации всех полос этой серии) основной вклад вносит механизм, связанный с преобразованием центров излучательной рекомбинации по механизму ван Вахтена, а не хвосты плотности состояний. В противном случае кривая зависимости $I(\Phi)$ не только для NN_1 -экситона, но и для А-экситона располагалась бы выше кривой $\tau(\Phi)$ [3]. Хотя, естественно, излучение полосы А-экситона гасилось бы сильнее за счет радиационных хвостов плотности состояний. (В идеальном случае все три кривые должны совпадать).

Близость кривой $\tau(\Phi)$ к кривой $I(\Phi)$ для NN_1 -экситона и большая ее удаленность для А-экситона свидетельствует о том, что для обра-

зования одного NN_1 -экситона необходимо радиационно разрушить не два, как это следует из выражений (1), (2), а менее двух, но более одного A -экситона. Следовательно, необходимо предположить, что наряду с преобразованием комплексов N_p в $N_p N_p$ идет процесс генерации одиночных атомов изоэлектронной примеси азота за счет захвата при нейтронном облучении оптически неактивных межузельных атомов азота N_i легко подвижными собственными и радиационными вакансиями фосфора. Экспериментально обнаруженное перераспределение рекомбинационных потоков излучения в подвергнутых радиационному облучению СИС на основе GaP:N позволяет выработать пути и методы повышения радиационной стойкости светодиодов, изготовленных на основе этих структур. Важным фактором в вопросе замедления процессов радиационной деградации при этом является то, что радиационное облучение способствует росту концентрации центров не только безызлучательной рекомбинации (что является тривиальным эффектом), но и некоторых центров излучательной рекомбинации. Такая ситуация является особенно важной для практических применений, поскольку при этом имеет место своего рода радиационная генерация определенных центров излучательной рекомбинации. Создание светодиодов, использующих процессы излучательной рекомбинации через эти центры, позволит повысить их радиационную стойкость.

Автор благодарен проф. К.Д.Глинчуку за ценные советы.

Список литературы

- [1] В.А. Бржезинский, Ю.А. Голубев, В.И. Петров. Изв. АН СССР, сер. физ., **41**, 2319 (1977).
- [2] А.А. Антошин, Ф.П. Коршунов, С.М. Самонов. ЖПС, **49**, 785 (1988).
- [3] Г.А. Сукач, Н.И. Сыпко. ФТП, **24**, 368 (1990).
- [4] Т.В. Торчинская, А.Г. Карабаев, Н.Е. Корсунская, Б.Р. Джумаев, И.В. Прокopenко, М.К. Шейнкман. ЖПС, **53**, 761 (1990).
- [5] К. Канeko. Jap. J. Appl. Phys., **15**, 1287 (1976).
- [6] Г.А. Сукач, Г.С. Свечников, Н.И. Сыпко. Оптоэлектроника и полупроводниковая техн., **27**, 47 (1993).
- [7] Е.С. Добрынина, В.И. Петров. Изв. АН СССР, сер. физ., **48**, 2366 (1984).
- [8] В.В. Евстропов, Б.Н. Калинин, Б.В. Царенков. ФТП, **10**, 1898 (1976).
- [9] R.Z. Vachgach, O.G. Lorimor. Phys. Rev. B, **7**, 700 (1973).
- [10] М.В. Лупал, А.Н. Пихтин. Письма ЖЭТФ, **42**, 201 (1985).
- [11] Д. Ланг. *Радиационные дефекты в соединениях A^3B^5 / Точечные дефекты в твердых телах* (М., 1979).
- [12] З.С. Грибников, Э.И. Рашба. ЖТФ, **28**, 1948 (1985).
- [13] А.Н. Пихтин, В.А. Попов. Письма ЖЭТФ, **31**, 723 (1980).

Редактор Л.В. Шаронова

Radiation-stimulated conversion of radiative exciton complexes bound to nitrogen in GaP:N-based $p-n$ -structures

G.A.Sukach

Institute of Semiconductor Physics, Ukrainian Academy of Sciences,
252650 Kiev, the Ukraine

A study has been made of spectral, kinetic and amplitude electroluminescence characteristics of light-emitting GaP:N structures irradiated with neutrons ($\Phi = 10^{10} - 10^{13} \text{ cm}^{-2}$). Formation of nitrogen NN_1 -type complexes is found to occur due to association of isoelectronic nitrogen impurity atoms (N_P), which is caused by a radiation-stimulated diffusion via non-radiative complexes. This process results in an increase of the emission intensity from excitons bound to NN_1 complexes. A discrepancy between the dose dependences of A- and NN_1 -exciton emission intensities and that of the change carrier lifetime is an evidence in favour of this fact. The dependences show that alongside with association of N_P in $N_P N_P$ -pairs there is also a process of N_P generation due to capture of optically non-active interstitial nitrogen atoms by highly mobile radiation-induced vacancies of phosphorus.
