

Влияние внутренних механических напряжений на характеристики светодиодов из арсенида галлия

© В.Г. Сидоров, Д.В. Сидоров, В.И. Соколов*

Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 23 марта 1998 г. Принята к печати 20 апреля 1998 г.)

Проведено систематическое исследование влияния внутренних механических напряжений на параметры светодиодов из арсенида галлия. Светоизлучающие структуры выращивались методом жидкофазной эпитаксии из ограниченного объема раствора–расплава GaAs в Ga. Раствор–расплав легировался кремнием или кремнием и оловом. Показано, что величина и знак внутренних механических напряжений в эпитаксиальном слое определяются концентрацией примеси в растворе–расплаве. Светодиоды, изготовленные из эпитаксиальных структур с минимальными внутренними механическими напряжениями, имеют максимальную квантовую эффективность и наименьшую скорость деградации параметров. Предложена модель перестройки дефектной структуры арсенида галлия, описывающая наблюдаемые явления.

Введение

Внутренние механические напряжения (ВМН) возникают в твердом теле в результате локальных деформаций межатомных связей, которые задаются уровнем легирования и условиями формирования твердого тела. Именно поэтому ВМН являются неотъемлемой составляющей любого твердого тела и, соответственно, каждого твердотельного прибора.

Локальная деформация межатомных связей обуславливает локальное изменение зонной структуры твердого тела, что может проявляться в широкой вариации его электрофизических характеристик, а значит и в вариации параметров полупроводниковых приборов. Величина и распределение ВМН в объеме полупроводникового прибора в существенной степени определяются скоростями проведения технологических операций. Наличие в полупроводниковом приборе нескомпенсированных градиентов ВМН делает его структуру принципиально неустойчивой и предопределяет различные деградационные эффекты, являющиеся следствием релаксации ВМН при хранении или эксплуатации прибора.

В данной работе приведены результаты исследования влияния ВМН на эффективность и срок службы светодиодов из GaAs.

Методика эксперимента и экспериментальные результаты

Исследованные образцы представляли собой эпитаксиальные $p-n$ -структуры из GaAs. Структуры выращивались в едином цикле жидкофазной эпитаксии из ограниченного объема раствора–расплава GaAs в Ga на подложках (100) GaAs, легированных Sn или Te. Толщина подложек составляла 300–350 мкм, а толщины n - и p -областей в эпитаксиальном слое были примерно одинаковыми и изменялись в пределах от 20 до 60 мкм.

В качестве легирующей примеси в раствор–расплав вводился кремний. Концентрация кремния в жидкой фазе варьировалась от 0.1 до 1.1 вес%. При двойном легировании концентрация кремния в жидкой фазе поддерживалась постоянной и была равна 1.1 вес%, а концентрация олова варьировалась в интервале от 1 до 8 вес%.

Для каждого экспериментального образца были измерены: радиус кривизны (R) эпитаксиальной структуры (с помощью рентгеновских методов); микротвердость (H) и плотность дислокаций (N_d) на сколе структуры в области генерации электролюминесценции, которая располагается в p -слое структуры на расстоянии 3–15 мкм от $p-n$ -перехода [1]; концентрация глубоких уровней (N_t) в $p-n$ -переходе; внешний квантовый выход электролюминесценции (β_{ex}) и его зависимость от времени эксплуатации светодиода; спектр внутреннего трения на частоте 6 Гц.

Измеренные параметры эпитаксиальных структур и светодиодов представлены на рис. 1 и 2 в зависимости от концентрации кремния или олова в жидкой фазе. На рис. 3 приведены типичные спектры внутреннего трения для некоторых из исследованных структур.

Как видно из рис. 3 исследованные эпитаксиальные слои представляют собой некий композитный материал на основе арсенида галлия. Действительно, резкие пики поглощения при температурах плавления галлия и олова свидетельствуют о наличии в объеме слоя микровключений металлической фазы этих элементов [2]. Количество галлия, захваченного растущим эпитаксиальным слоем и находящегося в микровключениях, увеличивается с ростом концентрации кремния, а также увеличения скорости охлаждения раствора–расплава (рис. 1, g).

Отрицательная кривизна эпитаксиальных структур при малых концентрациях кремния (рис. 1, a) соответствует изгибу структур выпуклостью в сторону эпитаксиального слоя. С ростом концентрации кремния при некото-

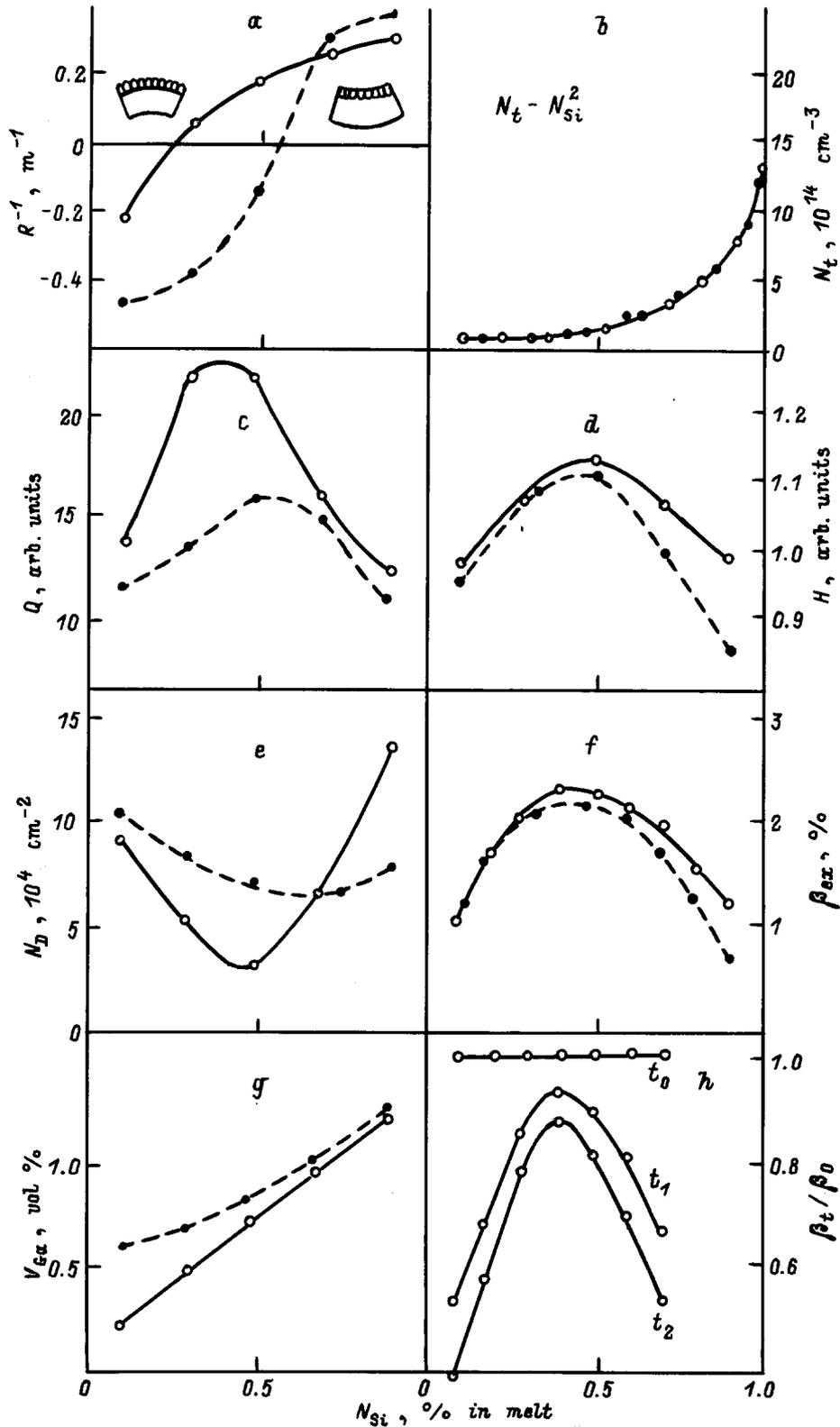


Рис. 1. Параметры светодиодных структур в зависимости от концентрации кремния в растворе-расплаве. Скорость охлаждения раствора-расплава: сплошные кривые — $0.5^\circ\text{C}/\text{мин}$, штриховые кривые — $7^\circ\text{C}/\text{мин}$. *a* — кривизна; *b* — концентрация глубоких уровней; *c* — механическая добротность; *d* — микротвердость; *e* — плотность дислокаций; *f* — внешний квантовый выход; *g* — концентрация металлического галлия; *h* — изменение внешнего квантового выхода при ускоренных испытаниях.

ром критическом ее значении, определяемом скоростью охлаждения раствора–расплава, кривизна структуры изменяет знак. Данный факт является отражением процессов структурной перестройки в решетке кристалла. В результате этой перестройки резко снижается величина внутренних механических напряжений в эпитаксиальном слое и, как видно из рис. 1, *e, d, f, h*, измеренные величины N_d , H , β_{ex} , β_{ex}/β_0 достигают своих экстремальных значений.

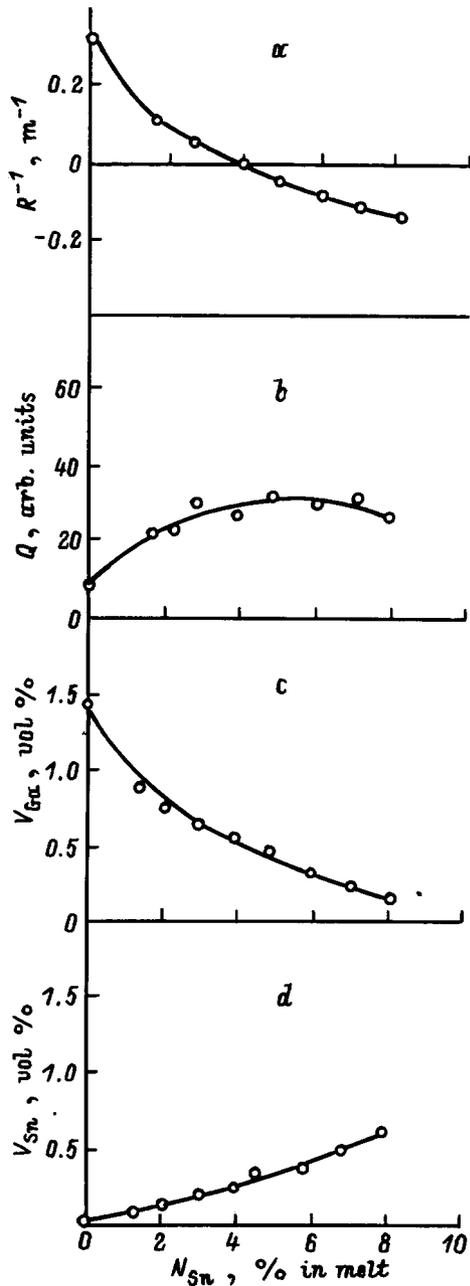


Рис. 2. Параметры светодиодных структур при различной концентрации олова в растворе–расплаве и концентрации кремния 1.1 вес%: *a* — кривизна; *b* — механическая добротность; *c* — концентрация металлического галлия; *d* — концентрация металлического олова.

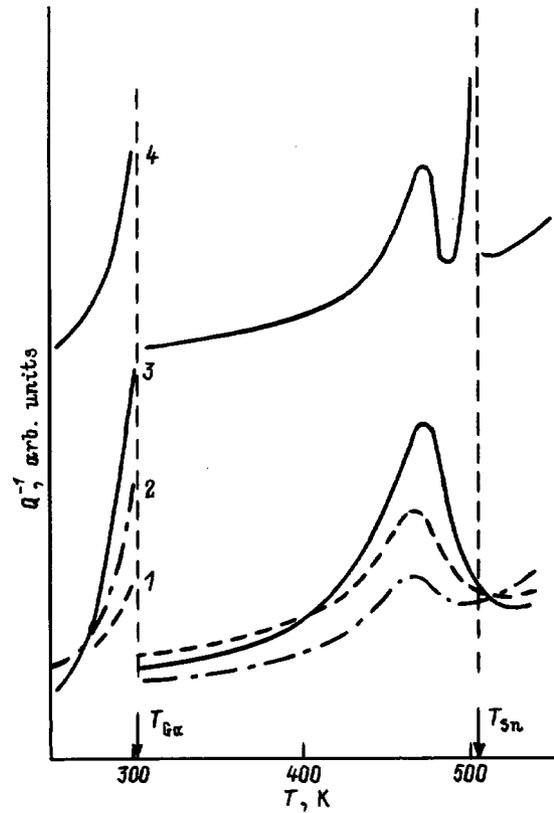


Рис. 3. Спектры внутреннего трения при различных концентрациях легирующих примесей в растворе–расплаве. 1, 2, 3 — концентрация кремния 0.1, 0.3 и 0.7 вес% соответственно; 4 — концентрация кремния 1.1 вес%, концентрация олова 3 вес%.

Следует отметить, что интенсивность полосы поглощения, наблюдаемой в спектрах внутреннего трения при 470 К (рис. 3), четко коррелирует с величиной механических напряжений в эпитаксиальном слое. Добротность (Q) колебательного контура, включающего измеряемый образец, достигает максимума (рис. 1, *c*) при концентрации кремния, соответствующей нулевой кривизне структуры (рис. 1, *a*). Это дает основание рассматривать величину добротности колебательного контура при 470 К (при измерении внутреннего трения на частоте 6 Гц) в качестве характеристики, определяющей уровень ВМН в исследуемом образце.

Обсуждение результатов и модельные представления

При выращивании арсенида галлия из нестехиометрического раствора–расплава, легированного кремнием, дефектную структуру эпитаксиального слоя формируют несколько процессов: а) дефицит мышьяка в растворе–расплаве приводит к образованию избыточных вакансий в подрешетке мышьяка (V_{As}), равновесную концентрацию которых определяет температура процес-

Таблица 1. Структурные характеристики элементов

Элемент	Атомный вес, г/моль	Рентгеновская плотность, г/см ³	Атомный объем, см ³
Ga	69.72	5.908	11.8
Ga в GaAs	—	4.65	15.0
As	74.92	5.77	12.98
As в GaAs	—	6.15	12.2
Si	28.08	2.332	12.04
α -Sn	118.7	5.77	20.5

Таблица 2. Локальные изменения атомного объема (инкременты) при введении дефектов в GaAs (без учета релаксации решетки)

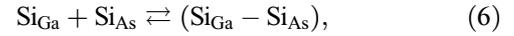
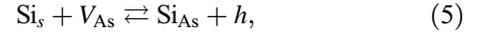
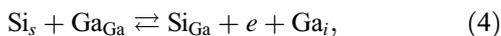
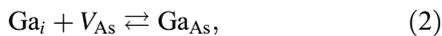
Дефект	Инкремент $\Delta\Omega$, см ³	Дефект	Инкремент $\Delta\Omega$, см ³
V_{Ga}	−15.0	Si_{Ga}	−2.96
V_{As}	−12.2	Si_{As}	−0.16
As_{Ga}	−2.8	Sn_{Ga}	+5.5
Ga_{As}	+2.8	Sn_{As}	+8.3
Ga_i	+3.8		

са; б) растущий слой захватывает избыточный галлий тем в большей степени, чем выше скорость охлаждения раствора–расплава; в) происходит амфотерное легирование эпитаксиального слоя кремнием.

Кремний в арсениде галлия может занимать вакансии в обеих подрешетках, создавая дефекты Si_{Ga} -доноры и Si_{As} -акцепторы. При этом всегда кремний отдает предпочтение вакансиям в подрешетке галлия, где его концентрация существенно выше даже в кристаллах *p*-типа [3], т. е. акцепторные уровни в легированном кремнием арсениде галлия, определяющие дырочную проводимость кристалла, формируются не только простейшими дефектами Si_{As} .

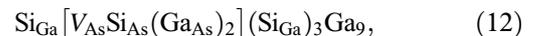
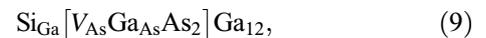
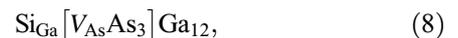
В табл. 1 приведены структурные характеристики элементов, необходимые нам для анализа процессов дефектообразования в исследованных слоях GaAs. Деформацию решетки, возникающую при образовании в ней дефекта, можно характеризовать локальным изменением атомного объема ($\Delta\Omega$) при введении дефекта — инкрементом (табл. 2). В табл. 2 инкременты приведены без учета релаксации решетки. Знак инкремента указывает на характер деформации: ”минус” — сжатие решетки, ”плюс” — растяжение.

Процессы взаимодействия дефектов в растущем эпитаксиальном слое можно описать системой квазихимических реакций, основные из которых имеют вид



где индексы *L* и *s* обозначают жидкую и твердую фазы, *e* — электрон, *h* — дырка, индекс *i* обозначает междоузлие.

В условиях дефицита мышьяка и, соответственно, генерации избыточных вакансий в его подрешетке избыточный галлий и легирующая примесь (Si) кроме образования дефектов Ga_i и Si_{Ga} (уравнение (4)) для обеспечения механической стабильности решетки будут стремиться занимать вакансии мышьяка, создавая дефекты Ga_{As} (реакция (2)) и Si_{As} (реакция (5)). В соответствии с реакцией (2) концентрация антиструктурных дефектов Ga_{As} прямо пропорциональна концентрации галлия в междоузлиях, т. е. при неизменной скорости охлаждения раствора–расплава увеличение концентрации кремния в решетке GaAs должно приводить к увеличению концентрации антиструктурных дефектов (реакции (4) и (2)). Таким образом, можно предположить, что при малых концентрациях кремния захваченный растущим слоем избыточный галлий и галлий, вытесненный кремнием из узлов, занимает преимущественно междоузельные позиции Ga_i . А большой положительный инкремент этого дефекта (табл. 2) определяет изгиб структуры выпуклостью в сторону эпитаксиального слоя (рис. 1, а). С увеличением концентрации Si избыточный Ga все в большей степени занимает антиструктурные позиции Ga_{As} , где возникающая деформация решетки меньше. Одновременно растет концентрация дефектов Si_{As} , образование которых также снижает ВМН в решетке (табл. 2). При этом уменьшение величины локальной деформации, вызываемой образованием дефектов Si_{Ga} , происходит тем в большей степени, чем ближе к дефекту Si_{Ga} расположены антиструктурный дефект Ga_{As} и кремний-акцептор Si_{As} [4]. Значит, наиболее вероятной должна быть локализация антиструктурных дефектов Ga_{As} и акцепторов Si_{As} в первой координационной сфере вблизи кремния-донора Si_{Ga} . Иными словами, должно выполняться общее условие стремления системы к минимуму энергии, т. е. дефекты с отрицательными и положительными инкрементами будут располагаться рядом, формируя в кристалле некую упругую сверхрешетку [5]. Образующиеся при этом в решетке GaAs структурные кластеры вместо естественного для идеального кристалла кластера — $GaAs_4Ga_{12}$ — в зависимости от концентрации кремния могут иметь различный вид. Например:



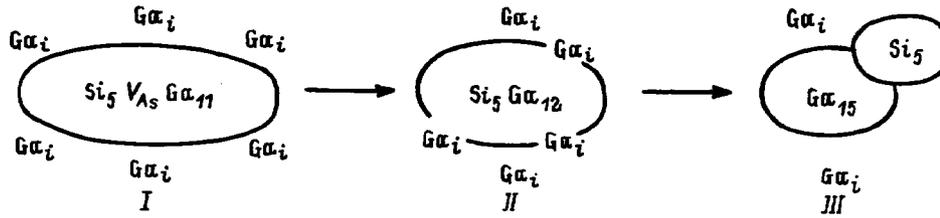


Рис. 4. Схема процесса образования преципитатов в решетке GaAs (Si).

Из-за больших отрицательных инкрементов, соответственно равных: -12.2 (7), -15.16 (8), -12.36 (9), -12.52 (10), -18.44 (11), -18.6 (12), кластеры создают в решетке деформацию сжатия, которая частично компенсирует то растяжение, которое вызывают межузельные атомы галлия. Как видно из формул (7)–(12), перечисленные кластеры содержат помимо 2–5 атомов кремния еще 11–13 атомов галлия с тетраэдрическими связями, не свойственными для галлия. Поэтому при больших локальных деформациях эти кластеры становятся структурно неустойчивыми и могут схлопываться, образуя мелкие преципитаты металлического галлия. Поскольку в металлической фазе атомный объем галлия существенно меньше, чем в решетке GaAs (табл. 1), схлопывающийся кластер поглощает из ближайшего окружения несколько межузельных атомов галлия. При этом деформация решетки может изменить знак с положительного на отрицательный. Схематически этот процесс представлен на рис. 4 на примере кластера (12) с 6 атомами межузельного галлия, расположенными вблизи него. При схлопывании полный инкремент рассматриваемого кластера вместе с межузельными атомами галлия изменяется от $+4.2$ в исходном состоянии (I) до $+1.2$ в конечном состоянии (III) в случае поглощения металлической фазой 4 межузельных атомов галлия или до -6.8 в случае поглощения 3 атомов галлия. Как следует из схемы, схлопывание кластеров может приводить также к образованию преципитатов кремния.

Описанное явление, по-видимому, происходит во всем диапазоне исследованных концентраций кремния, как это следует из спектров внутреннего трения (рис. 3) и изменений кривизны эпитаксиальных структур в зависимости от концентрации кремния и скорости охлаждения раствора–расплава (рис. 1, a). Действительно, захватываемый при росте эпитаксиального слоя из раствора–расплава галлий вводит в решетку арсенида галлия дефекты внедрения двух типов: в виде точечных центров Ga_i и мелких металлических преципитатов Ga. При больших скоростях охлаждения количество захватываемых формирующейся решеткой капель галлия растет (рис. 1, g). Это отражает общий принцип эволюции термодинамически неравновесных систем: переход к равновесному состоянию осуществляется через ряд промежуточных, время пребывания системы в которых пропорционально глубине соответствующего потенциального рельефа, и тем меньше, чем меньше глубина

этого рельефа [6]. Кроме того, по той же причине при больших скоростях охлаждения большее количество кремния захватывается вакансиями в подрешетке мышьяка (реакция (5)), что смещает образование схлопывающихся кластеров в сторону больших концентраций кремния в растворе–расплаве.

Таким образом, в кристаллической решетке эпитаксиального слоя формируется некоторая сверхструктура из локальных областей, растянутых дефектами внедрения и сжатия схлопнувшимися кластерами. При некоторых оптимальных концентрациях кремния, когда нет изгиба эпитаксиальной структуры, эти локальные области взаимно уравновешивают друг друга, сводя к минимуму градиенты ВМН в структурах. Это обуславливает максимальное относительное совершенство кристаллической структуры эпитаксиальных слоев — механическая добротность образцов при этих концентрациях кремния достигает максимума (рис. 1, c). Отражением этого же явления является максимальное значение микротвердости (рис. 1, d) и минимальная плотность дислокаций (рис. 1, e).

Особенности сформированной дефектной структуры эпитаксиальных слоев определяют и свойства изготовленных из них светодиодов. При оптимальных концентрациях кремния внешний квантовый выход светодиодов β_{ex} достигает максимума (рис. 1, f) и светодиоды имеют наименьшую скорость деградации этого параметра (рис. 1, h). Следует отметить, что глубокие уровни, ответственные за безызлучательную рекомбинацию в светодиодах (энергия активации $E_t = E_v + 0.44$ эВ, сечение захвата для основных носителей заряда $\sigma_t = 10^{-17}$ см² при 300 К), могут принадлежать комплексу $Si_{Ga}-Si_{As}$, концентрация которого, как и концентрация глубоких уровней, пропорциональна квадрату концентрации кремния в растворе–расплаве (рис. 1, b).

При концентрациях кремния, больших 0.8%, наблюдается резкое ухудшение структуры эпитаксиальных слоев: растет средняя плотность дислокаций, их распределение в слоях становится существенно неравномерным и они собираются в пучки с плотностью 10^7-10^8 см⁻². Кроме того, появляются вкрапления кремниевых преципитатов (рис. 4, состояние III). При этом возрастает и механическая неравновесность слоев. В спектрах внутреннего трения увеличивается интенсивность полосы при 470 К, т.е. уменьшается механическая добротность образца (рис. 1, c).

Естественно было ожидать, что введение в раствор–расплав примеси с большим атомным объемом приведет к эффективной компенсации механических напряжений в эпитаксиальных слоях. Такой примесью, например, является олово (см. табл. 1), 4 вес% в растворе–расплаве которого (согласно расчету) должно обеспечить компенсацию ВМН в структурах, выращенных при максимальной концентрации кремния, равной 1.1 вес%. Как показали результаты эксперимента, при концентрации олова 4 вес% отсутствует изгиб эпитаксиальных структур (рис. 2, *a*), в 2–3 раза снизилось количество галлия, захваченного растущим эпитаксиальным слоем (рис. 2, *c*), и резко возросло механическое совершенство структур (рис. 2, *b*). При этом в слоях исчезли преципитаты кремния, плотность дислокаций уменьшилась на 2 порядка, а микротвердость увеличилась в среднем на 10%. При сохранении длины волны излучения, характерной для концентрации кремния 1.1 вес% (1 мкм), внешний квантовый выход светодиодов увеличился на 20–100%, а деградационная стойкость возросла на порядок.

Заключение

Проведенное исследование показало, что одной из основных причин наличия оптимального уровня легирования для получения светодиодных структур из GaAs(Si) с наиболее высокими потребительскими характеристиками является компенсация внутренних механических напряжений в этих структурах.

Работа поддержана Федеральной целевой программой "Интеграция", проект #75.

Список литературы

- [1] В.Л. Королев, В.Г. Сидоров. ФТП, **22**, 1827 (1988).
- [2] Н.Д. Василенко, О.К. Городниченко, И.Е. Марончук, Э.Е. Марончук. ЖТФ, **50**, 1355 (1980).
- [3] W.G. Spitzer, M. Panish. J. Appl. Phys., **40**, 4200 (1969).
- [4] А.Г. Хачатурян. *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов* (М., Наука, 1974).
- [5] G. Horz, M. Popovic. Acta Met., **27**, 1453 (1979).
- [6] Г. Хакен. *Информация и самоорганизация: макроскопический подход к сложным системам* (М., Мир, 1974). [Пер. с англ.: Н. Haken. *Information and self-organization. A macroscopic approach to complex systems* (Berlin–Heidelberg–N. Y.–Tokyo, Springer Verlag, 1988)].

Редактор В.В. Чалдышев

The influence of internal mechanical stresses on GaAs-light-emitting diode characteristics

V.G. Sidorov, D.V. Sidorov, V.I. Sokolov*

St.Petersburg State Technical University,
195251 St.Petersburg, Russia

*A.F. Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St.Petersburg, Russia

Abstract The influence of internal mechanical stresses on GaAs-LED characteristics for the first time has been investigated in detail. The LED-structures were grown by liquid phase epitaxy from the melt being simultaneously doped with impurities of Si or Sn. The bending of crystal planes, internal friction, distribution of dislocations, and microhardness in *p-n*-junction regions have been measured. The level of internal mechanical stresses is a function of the doping impurities density. When the internal mechanical stresses are minimal, the LEDs display the maximum value of quantum efficiency and the maximum time of failure. A simultaneous Si and Sn doping is more effective. A qualitative model of all observed phenomena is offered.

Fax: (812) 2472088 (for V.G. Sidorov)

E-mail: rykov@phsc3.stu.neva.ru (for V.G. Sidorov)