

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

УДК 621.315.592

ИНТЕГРАЛЬНО–ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ МЕТОД ТЕРМОСПЕКТРОСКОПИИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УРОВНЕЙ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ ПО РЕЛАКСАЦИИ ИХ ЗАРЯДА

© 2013 г. Ф. И. Маняхин

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Предложен принципиально новый метод измерения параметров энергетических уровней в запрещенной зоне полупроводников от 0,07 до 0,4 эВ, основанный на интегрировании релаксирующего заряда этих уровней и дифференцировании интеграла заряда модулированием ширины временного окна импульса напряжения смещения малой амплитуды. Представлен математический аппарат предложенного метода, позволяющий моделировать температурный спектр энергетических уровней. Показано, что определение энергетического положения глубокого уровня возможно при одном проходе температурного сканирования, что снижает трудоемкость эксперимента. Проведено экспериментальное исследование энергетических уровней в светодиодной структуре зеленого свечения на основе AlGaIn/InGaIn/GaN. Выявлены уровни $\Delta E_t = 0,14 \pm 0,01$ и $\Delta E_t = 0,2 \pm 0,015$ эВ предположительно принадлежащие V_{Ga} и Mg соответственно.

Ключевые слова: глубокие уровни запрещенной зоны полупроводника, метод исследования глубоких уровней, математическая модель метода, температурное сканирование, температурный спектр уровней.

Введение

Исследование природы и параметров энергетических уровней в запрещенной зоне полупроводников и сегодня остается актуальной задачей. Одним из распространенных методов является метод релаксационной спектроскопии глубоких уровней (**PCFУ**, **DLTS** — *deep level trap spectroscopy*) [1]. Он отличается высокой чувствительностью по концентрации зарядовых центров. Однако его недостатком являются трудности в измерении уровней с энергией меньше 0,1 эВ и относительная сложность аппаратной реализации. Поэтому разработка новых более технологичных и простых методов продолжается и по настоящее время.

Другим распространенным методом является метод термостимулированной емкости (**TCE**, **TSCAP** — *thermally stimulated capacitance*) [2, 3]. Этот метод трудоемкий: необходимы, по крайней мере, температурные измерения при двух режимах:

- охлаждение исследуемой структуры при обратном смещении с последующим нагревом при этом смещении;
- охлаждение ее без смещения с последующим нагревом.

Кроме того, термостимулированный разряд требует поддержание линейного режима изменения температуры исследуемого образца и подбора коэффициента захвата электронов.

Ниже предложен метод, основанный на измерении интеграла заряда энергетических уровней в течение действия импульса малого напряжения смещения и его дифференцировании по длительности возбуждающих импульсов при температурном сканировании исследуемой барьерной структуры. Он предназначен для определения параметров мелких и средних энергетических уровней зарядовых центров примеси, точечных дефектов и комплексов в области пространственного заряда (**ОПЗ**) барьерной полупроводниковой структуры на основе широкозонных полупроводников (AlGaIn/InGaIn/GaN, AlInGaP) и глубоких уровней в полупроводниках со средней шириной запрещенной зоны (Si, GaAs). В отличие от работ [1, 2], перезарядка энергетических уровней запрещенной зоны осуществляется приложением к барьерной структуре на основе исследуемого полупроводника меандра заряда малой амплитуды, аппаратным интегрированием и

последующим дифференцированием по длительности возбуждающего импульса изменяющегося во времени заряда энергетических уровней.

Интегрально–дифференциальный метод термоскопии энергетических уровней

Принцип метода рассмотрим на примере структуры барьера Шотки с полупроводником n -типа проводимости с одним уровнем в верхней половине запрещенной зоны, без энергетических уровней на границе раздела металл–полупроводник (рис. 1).

Инжекция малого заряда ΔQ в ОПЗ меняет положение исследуемого уровня E_t относительно уровня Ферми (см. рис. 1, б). При этом происходит перезарядка E_t в окрестности L с постоянной времени τ , которая зависит от скорости захвата на уровень и выброса в зоны электронов. С учетом температурной зависимости тепловой скорости носителей заряда V_T и эффективной плотности состояний в зонах $N_C(N_V) = N$ формула для постоянной времени ухода электронов с донорного уровня в зону проводимости (возрастание плотности объемного заряда ОПЗ) будет иметь вид [4]

$$\tau = \frac{1}{\sigma V_T N} \exp\left(\frac{E_c - E_t}{kT}\right) = \frac{T^{-2}}{\sigma s} \exp\left(\frac{E_c - E_t}{kT}\right), \quad (1)$$

где σ — сечение захвата носителей заряда; E_c , E_t — энергии дна зоны проводимости и глубокого уровня в запрещенной зоне соответственно; kT — тепловая энергия; k — постоянная Больцмана; T — температура; s — параметр полупроводника:

$$s = 2 \left(\frac{2\pi m^* k}{h^2} \right)^{3/2} \left(\frac{3k}{m^*} \right)^{1/2} \quad (\text{здесь ведено другое, чем в}$$

работе [4], обозначение этого параметра; h — постоянная Планка; m^* — эффективная масса электрона).

Для рассматриваемого примера коэффициент теплового выброса электронов с уровня E_t в зону проводимости больше коэффициента теплового выброса электронов из зоны проводимости на уровень. Поэтому $\sigma = \sigma_n$, $N = N_c$, $s = s_n$, $V = V_{Tn}$. К тому же будем считать, что время выброса электронов с уровня и время их захвата на уровень одинаковы.

Далее введем обозначения: $1/\sigma_n s_n = \eta$ и $(E_c - E_t) = \Delta E_t$; в результате формула (1) примет вид

$$\tau = \eta T^{-2} \exp\left(\frac{\Delta E_t}{bT}\right), \quad (2)$$

где $b = k/q$; q — элементарный заряд; ΔE_t выражено в эВ.

Принятые условия позволяют построить емкостную модель ОПЗ барьера Шотки, включенную в цепь обратной отрицательной связи операционного усилителя (рис. 2). На рис. 2 C_b — часть барьерной емкости, определяемая зарядом ионов легирующей примеси с малой энергией ионизации, такой, что при используемых температурах эксперимента уровень

Ферми всегда ниже уровня примеси, т. е. $C_b(T) = \text{const}$; C_t — емкость донорных центров с глубокими уровнями; R_t — сопротивление перезарядке глубоких уровней; C_0 — емкость входного конденсатора, создающего режим инжекции в ОПЗ малого заряда $Q_0 = UC_0$; U — амплитуда входного напряжения меандра. Постоянная времени перезарядки глубоких центров $R_t C_t$ выражается формулой (2).

При подаче, к примеру, на входной конденсатор C_0 импульса меандра положительной полярности заряд Q_0 перераспределяется между C_b и C_t . Емкость C_b заряжается практически мгновенно до Q_0 , а затем в течение времени действия импульса разряжается на емкость C_t с постоянной времени τ . Переходной процесс изменения заряда на C_b описывается зависимостью

$$Q_b(t) = Q_0 \left\{ 1 - B \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\eta T^{-2} \exp\left(\frac{\Delta E_t}{bT}\right)}\right) \right] \right\}, \quad (3)$$

где $B = C_t/(C_b + C_t)$.

Напряжение на выходе операционного усилителя $u(t) = Q_b(t)/C_b$ будет изменяться по той же зависимости с учетом инверсии полярности. В работе [1]

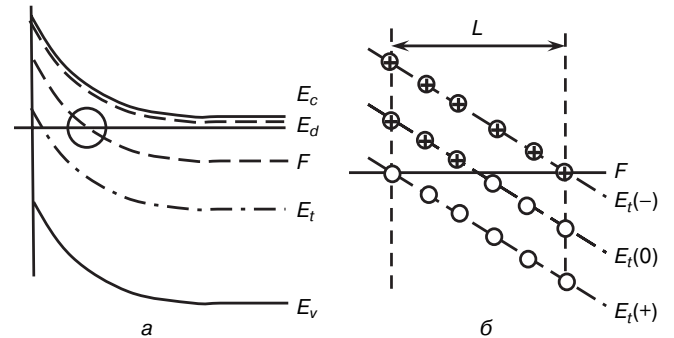


Рис. 1. Энергетическая диаграмма барьера Шотки на основе полупроводника n -типа проводимости с одним донорным уровнем в верхней половине запрещенной зоны (а); фрагмент энергетической диаграммы в области пересечения уровня E_t с уровнем Ферми (б) при малом обратном смещении $E_t(-)$, при прямом смещении $E_t(+)$ и без смещения $E_t(0)$

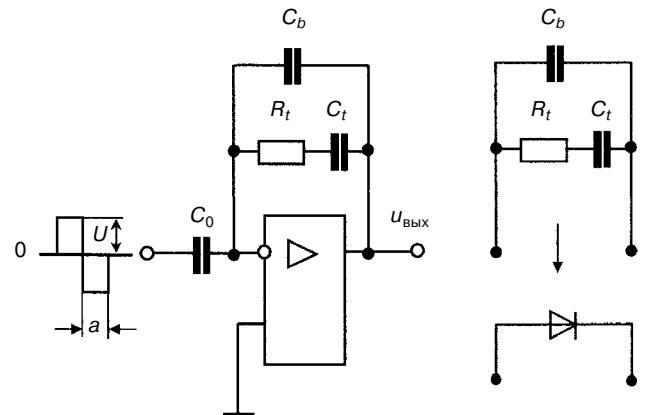


Рис. 2. Измерительный блок релаксации заряда барьерной емкости.

R_t , C_t — модельные параметры глубоких уровней

измерение разности напряжений в разные моменты времени (временное окно) при температуре сканирования позволяет определить температуру максимума разности напряжений. Повторяя эти измерения при различных временных окнах, из графика с координатами

$$\ln(\tau T^2) = f\left(\frac{1}{kT}\right). \quad (4)$$

По тангенсу наклона этой зависимости определяют энергию ионизации уровня E_t .

В представленном методе роль временного окна выполняет длительность импульса инжекции заряда Q (см. рис. 2). Однако, в отличие от работы [1], напряжение с выхода операционного усилителя затем интегрируется интегратором на операционном усилителе (рис. 3). Напряжение на выходе интегратора в зависимости от температуры будет изменяться в соответствии с выражением

$$U_{\text{ВЫХ}}(T) = \frac{Q_0}{aC_0} \int_0^a \left\{ 1 - B \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\eta T^{-2} \exp\left(\frac{\Delta E_t}{bT}\right)}\right) \right] \right\} dt. \quad (5)$$

Так как интегратор выполняет роль синхронного детектора по частоте и длительности временного окна, то интегрирование проводится по длительности временного окна, в котором наблюдается релаксация заряда.

Расчетные температурные зависимости $U_{\text{ВЫХ}}(T)$ представлены на рис. 4, а для двух значений временных окон $a_1 = 1 \cdot 10^{-6}$ с и $a_2 = 2 \cdot 10^{-6}$ с. Примем $\Delta E_t = 0,2$ эВ, $\eta = 1 \cdot 10^{-6}$ с, а $B = 0,1$.

Из вида этих зависимостей следует, что их дифференциалы по температуре имеют максимум, и формула дифференциала имеет вид

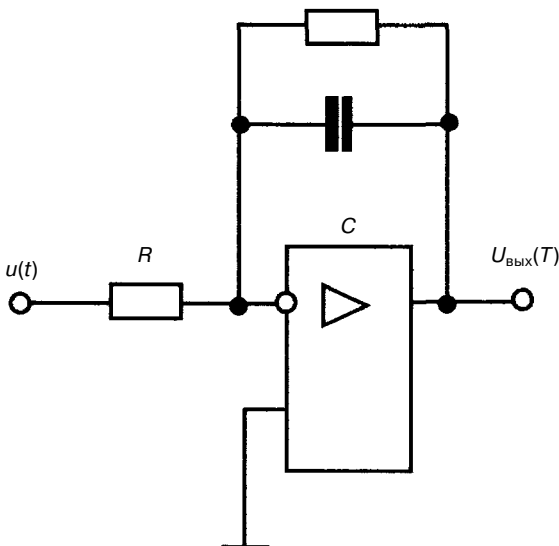


Рис. 3. Интегратор измерительного комплекса на операционном усилителе

$$\frac{dU_{\text{ВЫХ}}}{dT} = B \left[\frac{2(e^{-p} - 1)}{Tp} + \frac{e^{-p} \left(\frac{2p}{T} + \frac{\Delta E_t p}{bT^2} \right)}{p} + \frac{\Delta E_t}{bT^2 p} (e^{-p} - 1) \right], \quad (6)$$

где $p = a/\tau = a/[\eta T^{-2} \exp(\Delta E_t/bT)]$.

Анализ выражения (6) при различных размерах временного окна показал, что при температуре пика отношение $a/\tau = \text{const} = 1,793$ и не зависит от η и ΔE_t . Из этого следует, что достаточно двух температурных сканирований при двух величинах временных окон a_1 и a_2 , чтобы по полученным спектрам определить энергию ионизации ΔE_t из формулы

$$\Delta E_t = b \frac{\ln \left[\frac{a_1 \left(\frac{T_{m_1}}{T_{m_2}} \right)^2}{a_2} \right]}{\frac{1}{T_{m_1}} - \frac{1}{T_{m_2}}}, \quad (7)$$

где T_{m_1} и T_{m_2} — температуры максимумов пиков спектров при a_1 и a_2 соответственно.

Можно также показать, что при температуре максимума производной T_m для одного сканирования соотношение между значением максимума производной

$\left(\frac{dU_{\text{ВЫХ}}}{dT} \right)_{\text{max}}$ и энергией ΔE_t имеет вид

$$\left(\frac{dU_{\text{ВЫХ}}}{dT} \right)_{\text{max}} = \frac{B \Delta E_t}{bc T_m^2}, \quad (8)$$

где c — коэффициент, слабо зависящий от ΔE_t и η : $c = 2,75 \div 2,845$ при $\eta = 1 \cdot 10^{-6}$ с и $c = 2,98 \pm 0,02$ при $\eta = 1 \cdot 10^{-8}$ с для $\Delta E_t = 0,1 \div 0,4$ эВ. Используя уравнение (8), можно рассчитать энергию ΔE_t :

$$\Delta E_t = \frac{bc}{B} T_m^2 \left(\frac{dU_{\text{ВЫХ}}}{dT} \right)_{\text{max}}. \quad (9)$$

При приведенных вариациях коэффициентов с погрешность определения энергии активации без учета аппаратной погрешности и погрешности построения температурного спектра не превышает 2—3 %. Таким образом, при температурном дифференцировании достаточно одного прохода температурного сканирования, чтобы иметь данные для определения энергии ионизации зарядового центра.

Другой способ получения температурного спектра — дифференцирование уравнения (5) по ширине временного окна a :

$$U(T) = \frac{d}{da} \left\{ \frac{Q_0}{aC_0} \int_0^a \left\{ 1 - B \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\eta T^{-2} \exp\left(\frac{\Delta E_t}{bT}\right)}\right) \right] \right\} dt \right\}. \quad (10)$$

При этом способе на спектре определяют температуры T_1 и T_2 , соответствующие значениям спектральной кривой на уровне 0,5 от максимума. Энергию ионизации центра рассчитывают по формуле

$$\Delta E_t = b \frac{\ln \left[g \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^2 \right]}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}, \quad (11)$$

где $g \approx 17,5$ — коэффициент, слабо зависящий от энергии ионизации и η . Нужно заметить, что это значение коэффициента справедливо для математического дифференцирования по формуле (9). Реально в эксперименте проводят построение температурных зависимостей (5) при различных значениях временного окна a_1 и a_2 , (см. рис. 4, а), затем воспроизводится температурный спектр (см. рис. 4, б) с использованием формулы

$$U(T) = \frac{U_{\text{вых}_1}(T) - U_{\text{вых}_2}(T)}{a_1 - a_2}, \quad (12)$$

где $U_{\text{вых}_1}(T)$, $U_{\text{вых}_2}(T)$ — температурные зависимости интегралов (5) при соответствующих размерах временных окон.

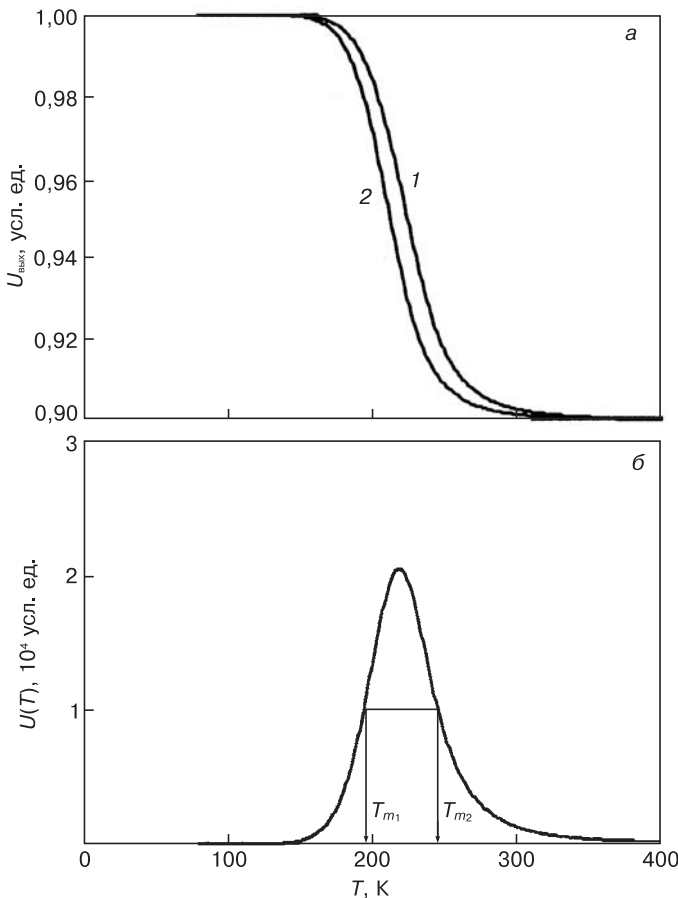


Рис. 4. Вид модельных температурных зависимостей напряжения на выходе интегратора при температурном сканировании для различных значений временных окон (а) и температурный спектр для разности зависимостей 1 и 2 (б):
1 — $a_1 = 1 \cdot 10^{-6}$ с; 2 — $a_2 = 2 \cdot 10^{-6}$ с

Коэффициент g при этом зависит от соотношения a_1/a_2 . Так, при $a_1/a_2 = 2g = 18,38$, а при $a_1/a_2 = 4g = 21,78$. Чем больше отношение a_1/a_2 , тем больше коэффициент g .

В описываемом методе временное дифференцирование осуществляют аппаратным способом путем модулирования ширины временного окна, а температурный спектр получают при одном температурном сканировании. Для повышения точности определения ΔE_t нужно проводить несколько сканирований. Погрешность определения энергии ионизации ΔE_t этим способом также не превышает 2—3 %.

Выбор температур на уровне 0,5 максимума пика спектра не принципиален. Можно выбрать и другое сечение. При этом изменится значение коэффициента g . Просто до уровня 0,5 пик достаточно симметричен, меньше сказывается на погрешности

определения ΔE_t разность температур $\left(\frac{1}{T_{m_1}} - \frac{1}{T_{m_2}} \right)$.

Очевидно, что такой способ наиболее привлекателен: он не требует многократного температурного сканирования, прост в аппаратном осуществлении и компьютерном управлении, а также в применении расчетных программ.

Концентрацию центров с глубокими уровнями и сечение захвата определяют известными способами [4].

Результаты и их обсуждение

Ниже приведены экспериментальные результаты исследования энергетических уровней в запрещенной зоне ОПЗ светодиодной структуры зеленого свечения на основе AlGaIn/InGaIn/GaN с активным p -слоем. Измерения проводили на созданной в рамках работы установке. Структуру устанавливали в цепь обратной отрицательной связи операционного усилителя (см. рис. 2) и помещали в массивный медный контейнер, который позволял осуществлять медленное охлаждение и нагрев в диапазоне температур 80—320 К в течение 1 ч. Сигнал спектра снимали с выхода интегратора. В качестве датчика температуры использовали эмиттерный переход транзистора КТ 315 при прямом токе через него 10 мкА. Прямое напряжение на p — n -переходе было прямо пропорционально абсолютной температуре исследуемого объекта, так как они располагались в непосредственном контакте. Чувствительность датчика по температуре составляла 2 мВ/К. Частота меандра с разных каскадов генератора прямоугольных импульсов составляла 256 и 512 кГц с амплитудой 200 мВ. Модулирование ширины окна осуществлялось мультиплексированием выходов генератора с частотой 4 кГц.

На рис. 5 представлен температурный спектр, построенный согласно выражению (10). На общем спектре явно выделяются два пика. Однако форма

Параметры энергетических уровней, соответствующих пикам экспериментального температурного спектра

на основе AlGaIn/InGaIn/GaN, полученными в работе [7].

Параметры	№ пика									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ΔE_t , эВ	0,14	0,2	0,13	0,135	0,145	0,15	0,19	0,195	0,205	0,21
$\tau \cdot 10^9$, с	8	520	2	4	15	52	25	135	880	4200
$\sigma \cdot 10^{15}$, см ²	26	0,4	100	50	14	4	8	1,5	0,23	0,05
$N \cdot 10^{-14}$, см ⁻³	1,77	21,5	1,0	1,3	2,0	2,9	2,5	14,0	8,3	4,3

Примечание: Погрешность параметров — в пределах $\pm 7\%$.

Заключение

Предложен принципиально новый метод измерения параметров энергетических уровней в запрещенной зоне полупроводников от 0,07 до 0,4 эВ, основанный на интегрировании релаксирующего заряда этих уровней и дифференцировании интеграла заряда модулированием ширины временного окна импульса напряжения смещения малой амплитуды.

Представлен математический аппарат предложенного метода, позволяющий моделировать температурный спектр энергетических уровней. Показано, что определение энергетического положения глубокого уровня возможно при одном проходе температурного сканирования, что снижает трудоемкость эксперимента.

Проведено экспериментальное исследование энергетических уровней в светодиодной структуре зеленого свечения на основе AlGaIn/InGaIn/GaN. Выявлены уровни $\Delta E_t = 0,14 \pm 0,01$ эВ и $\Delta E_t = 0,2 \pm 0,015$ эВ, предположительно принадлежащие V_{Ga} и Mg соответственно.

Проведено экспериментальное исследование энергетических уровней в светодиодной структуре зеленого свечения на основе AlGaIn/InGaIn/GaN. Выявлены уровни $\Delta E_t = 0,14 \pm 0,01$ эВ и $\Delta E_t = 0,2 \pm 0,015$ эВ, предположительно принадлежащие V_{Ga} и Mg соответственно.

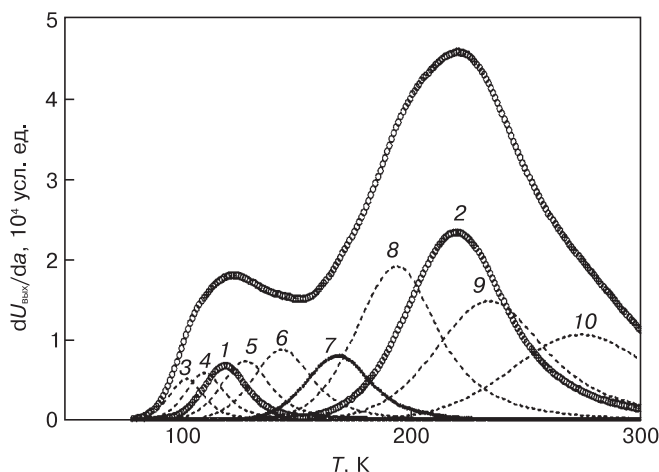


Рис. 5. Экспериментальный спектр дифференциала по разности временных окон температурной зависимости интеграла релаксирующего заряда глубоких уровней

этих пиков не соответствует теоретической зависимости. Подбором дополнительных пиков, параметры которых указаны в таблице, было получено хорошее согласие экспериментального спектра и суммарного спектра с дополнительными пиками. В таблице даны значения параметров энергетических уровней, соответствующих спектру пиков 1—10. Для акцепторного GaN $s = 4,87 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$.

Выделенные на рис. 5 пики 1 и 2 соответствуют акцепторным центрам магния и вакансий галлия V_{Ga} [5, 6]. Пики 3—10 вероятнее всего отражают сложный спектр точечных дефектов либо спектр Mg, указанный в работе [6]. Общая концентрация центров с глубокими уровнями по результатам измерений составила $6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, что коррелирует с данными при моделировании поведения деградации светодиодов

Библиографический список

1. Lang, D. V. Deep-level transient spectroscopy: A new method to characterize traps in semiconductors / D. V. Lang // J. Appl. Phys. — 1974. — V. 45, N 7. — P. 3023—3032.
2. Sah, C. T. Thermally stimulated capacitance (TSCAP) in p—n-junctions / C. T. Sah, W. W. Chan, H. S. Fu, J. W. Walker // Appl. Phys. Lett. — 1972. — V. 20, N 5. — P. 193—195.
3. Sah, S. T. Thermally simulated capacitance for shallow majority-carrier traps in the edge region of semiconductor junctions / S. T. Sah, J. W. Walker // Ibid. — 1973. — V. 22, N 8. — P. 384—385.
4. Berman, L. S. Emkostnaya spektroskopiya glubokih centrov v poluprovodnikah / L. S. Berman, A. A. Lebedev. — L.: Nauka, 1981. — 76 p.
5. Bougrov, V. Properties of advanced semiconductor materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe / V. Bougrov, M. E. Levinshtein, S. L. Rumyantsev, A. Zubrilov. — N. Y.: Wiley, 2001. — P. 1—50.
6. Strite, S. GaN, AlN and InN: A Review / S. Strite, H. Morcos // J. Vac. Sci. Technol. B. — 1992. — V. 10, N 4. — P. 1237—1266.
7. Manyahin, F. I. Vliyaniye rezhimov ekspluatatsii svetodiodov na process defektoobrazovaniya v oblasti p—n perehoda i snizhenie kvantovogo vyhoda / F. I. Manyahin // Izv. vuzov. Materialy elektron. tehniki. — 2010. — N 3. — P. 47—51.