

ПОЛУЧЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИОДОВ, ИЗЛУЧАЮЩИХ В ГОЛУБОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

Ю. Ф. Ваксман, Ю. Н. Пуртов, С. В. Зубрицкий

Одесский государственный университет им. И. И. Мечникова

Обсуждаются новые методы инверсии типа проводимости в монокристаллах ZnSe. Путем термической диффузии лития в предварительно компенсированный слой ZnSe:Sn сформированы инжекционные р-п-переходы. Голубая электролюминесценция указанных структур наблюдалась при их прямом смещении при комнатной температуре.

1. Введение

Селенид цинка является перспективным материалом для создания оптоэлектронных приборов. Как прямозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны 2,7 эВ при комнатной температуре он может быть использован для получения голубых светодиодов. Для достижения этой цели необходимо решение трех проблем. Первая из них состоит в достижении высокой проводимости кристаллов p-ZnSe. Трудности решения этой задачи связаны с значительной самокомпенсацией дефектов в соединениях группы A_2B_6 . Вторая проблема состоит в осуществлении дырочной проводимости в ZnSe. Известно, что монокристаллы ZnSe, выращенные в равновесных условиях, обладают электронной проводимостью. Третья проблема заключается в создании р-п-перехода, обеспечивающего эффективную инжекцию носителей тока в область излучательной рекомбинации. В этой работе обсуждаются пути решения указанных проблем, а также результаты исследований люминесценции монокристаллов n-ZnSe, слоев p-ZnSe и р-п-переходов.

2. Повышение проводимости кристаллов n-ZnSe

Изучались монокристаллы ZnSe, выращенные из паровой фазы. Удельное сопротивление (ρ) свежевывращенного кристалла n-ZnSe около 10^{12} Ом·см. Высокое удельное сопротивление этих кристаллов обусловлено сильной компенсацией собственных дефектов. В связи с этим, осуществлялась термообработка кристаллов в расплаве цинка. Для этих целей использовались вакуумированные кварцевые ампулы. По величине удельного сопротивления ZnSe:Zn все свежевывращенные кристаллы можно разделить на две группы. Кристаллы первой группы после отжига в расплаве цинка (1100 К, 70 ч) характеризовались удельным сопротивлением 0,3—0,5 Ом·см, концентрацией носителей около $5 \cdot 10^{16}$ см⁻³ и коэффициентом компенсации доноров равным 45%. Холловская подвиж-

ность электронов составляла 500 см²/В·с. Кристаллы второго типа после подобной термообработки обладали удельным сопротивлением 10^4 Ом·см и концентрацией носителей тока около 10^{12} см⁻³. Величины подвижности электронов и коэффициента компенсации доноров были примерно теми же, что и в кристаллах первого типа. Следует отметить, что вакансии селена и цинка являются единственными электрически активными дефектами в нелегированных кристаллах ZnSe. Следовательно, концентрации вакансий в кристаллах первого типа составляет около 10^{18} см⁻³, а в кристаллах второго типа — 10^{12} см⁻³.

Существенное уменьшение удельного сопротивления кристаллов второго типа (до 0,03 Ом·см) было достигнуто посредством отжига свежевывращенных образцов в расплаве цинка с добавкой 0,2 вес. % алюминия. Условия термообработки кристаллов в расплаве Zn:Al были подобными отжигу в расплаве цинка. Полученные кристаллы ZnSe:Al обладали удельным сопротивлением 0,03—0,05 Ом·см.

В спектре длинноволновой фотолюминесценции ZnSe:Zn (кристаллы первого типа) и ZnSe:Al преобладают широкие полосы с максимумом на 590—620 нм. В более ранних исследованиях [1] определена донорно-акцепторная природа соответствующих центров излучения. В состав таких центров входят собственные акцепторы (вакансии цинка) и доноры (вакансии селена в кристаллах первого типа и примеси алюминия — в кристаллах ZnSe:Al). Спектр излучения кристаллов ZnSe:Zn второго типа характеризовался только линиями синего-голубого свечения (так называемая краевая люминесценция). Эти результаты подтверждают предположение о высокой концентрации вакансий в кристаллах первого типа и низкой концентрации вакансий в кристаллах второго типа.

3. Инверсия типа проводимости

Инверсия типа проводимости в кристаллах первого типа осуществлялась в два этапа. Сначала

достигалась компенсация электронной проводимости в слое ограниченной толщины подложки n-ZnSe:Zn. Для этого подложка отжигалась при 1000 К в течение 0,5—20 ч в расплаве цинка с добавкой 5 вес. % олова. Концентрация свободных электронов в компенсированной области определялась путем изучения вольт-емкостной характеристики структуры In-ZnSe:Zn-ZnSe:Sn-Au. Толщина области ZnSe:Sn, в которой концентрация носителей тока изменялась на порядок составляла 8—150 мкм при длительности термообработки от 0,5 до 20 ч. Минимальная концентрация носителей тока равна 10^{14} см^{-3} . Следует отметить, что в условиях одновременного введения олова и цинка происходит преимущественное формирование акцепторов Sn_{Se} в зарядовом состоянии -2. Вместе с тем, олово, как амфотерная примесь, может замещать вакансии цинка и образовывать однозарядные доноры Sn^+ . Эти центры входят в состав ассоциативных донорно-акцепторных пар (ДАП) типа $(\text{Sn}_{\text{Se}} \text{ D}^+)$. Согласно нашим результатам [2], эти ДАП являются центрами люминесценции с максимумом на 590 нм. Это подтверждается значительным (более чем в 50 раз) увеличением интенсивности длинноволнового излучения слоев ZnSe:Sn по сравнению с подложкой ZnSe:Zn. Таким образом, компенсация электронной проводимости в ZnSe:Sn обусловлена образованием акцепторных центров Sn_{Se} и $(\text{Sn}^+ \text{ Sn}^+)$.

На втором этапе в вакуумной камере осуществлялась термическая диффузия лития в компенсированный слой при 800 К в течение 0,5 ч. Для этого предварительно производилось термическое распыливание металлического лития на образец. Продолжительность процесса диффузии лития определялась толщиной области компенсированного слоя. В качестве омического контакта использовалось золото. Дырочная проводимость была установлена измерениями термо-ЭДС. Концентрация свободных носителей, определенная по измерениям термо-ЭДС, равна 10^{14} см^{-3} . Подвижность дырок составляет $25 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. Центры, контролирующие проводимость p-ZnSeSn:Li, имели энергию активации 0,12 эВ. Эта величина соответствует энергии активации однозарядных акцепторов в кристаллах ZnSe [3]. Следует отметить, что при легировании литием кристаллов ZnSe:Zn без предварительной термообработки в расплаве Zn:Sn происходит лишь частичная компенсация электронной проводимости в слое ZnSe:Li. Это объясняется низкой концентрацией акцепторов лития по сравнению с концентрацией свободных электронов в ZnSe:Li.

В спектре ZnSe:Sn:Li практически отсутствует длинноволновая фотолюминесценция. Спектр краевой люминесценции ZnSe:Sn:Li, в отличие от ZnSe:Zn и ZnSe:Sn, имеет дополнительную линию на 460 нм. Эта линия, известная как первая линия Q-серии, связывается с центрами $(\text{Sn}^+ \text{ Li}^+)$. Присут-

ствие этих центров свидетельствует о связывании значительной части атомов лития донорами (в основном Sn_{Zn} -донорами). Это обуславливает большое удельное сопротивление $\rho = 10^5\text{—}10^6 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ кристаллов ZnSe:Sn:Li.

Инверсия типа проводимости в кристаллах второго типа также проводилась в два этапа. Сначала осуществлялась термообработка (1200 К, 80 ч) свежеразращенных кристаллов в расплаве селена с добавкой некоторого количества порошкообразного ZnSe. Показано [4], что в этом случае формируется слой толщиной около 200 мкм, обогащенный вакансиями цинка. В результате этого, область ZnSe:Se имеет проводимость p-типа ($p = 10^5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$). Последующее уменьшение удельного сопротивления p-ZnSe производилось посредством термообработки подложки (1200 К, 6 ч) в расплаве солей лития. Удельное сопротивление p-ZnSe:Sn:Li составляет 1 Ом·см, концентрация дырок около $2\cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, а их подвижность $30 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. Кристаллы, прошедшие вторую стадию без предварительной термообработки в расплаве селена, имели удельное сопротивление не ниже $10^6 \text{ Ом}\cdot\text{см}$. В последнем случае введение атомов лития приводит к одновременному образованию акцепторов Li_a и доноров Li_i ; [5]. При осуществлении процесса в два этапа диффузия лития происходит в слое, обогащенном вакансиями цинка. Это обеспечивает преимущественное вхождение атомов лития по вакансиям цинка и образование акцепторов Li_m . Установлено, что дырочная проводимость ZnSe:Se:Li определяется нейтральными акцепторами лития с энергией активации около 0,04 эВ.

Спектр длинноволновой люминесценции кристаллов ZnSe:Se состоит из трех перекрывающихся полос с максимумами на 480, 520 и 535 нм при 77 К. Введение лития приводит к гашению длинноволновой люминесценции. В спектре краевой люминесценции ZnSe:Se доминирует линия на 445,5 нм при 10 К. Эта линия связана с нейтральными вакансиями цинка. После введения лития в спектре краевой люминесценции доминирует линия на 443,8 нм при 10 К. Согласно [5], она связана с нейтральным акцептором лития Li_{Zn} . Последнее подтверждает наше предположение об определяющей роли нейтральных литиевых акцепторов в дырочной проводимости p-ZnSe:Se:Li.

4. Дiodы, излучающие в голубой области спектра

В качестве основы для получения светодиодов мы использовали кристаллы первого типа. Путем отжига в расплаве цинка достигалась высокая электронная проводимость таких кристаллов. Условия термообработки обеспечивали однородность электрических и оптических свойств ZnSe:Zn по всему объему. Затем осуществлялась инверсия типа проводимости по рассмотренной выше методике для кристаллов первого типа. После термо-

обработки подложки в жидком Zn:Sn одна из больших граней сошлифовывалась до области ZnSe:Zn с высокой электронной проводимостью. Исследования показывают, что удельное сопротивление и спектр излучения этой области не изменились в процессе указанной термообработки. Затем на эту грань наносились омические контакты из In-Ga. Формирование контактов заканчивалось термообработкой при 500 К в течение 5 мин в атмосфере азота. Противоположная грань подложки (ZnSe:Sn) подвергалась диффузии лития по методике описанной выше. В результате формировалась область р-типа проводимости. На внешней поверхности этой области напылялся полупрозрачный омический контакт из золота.

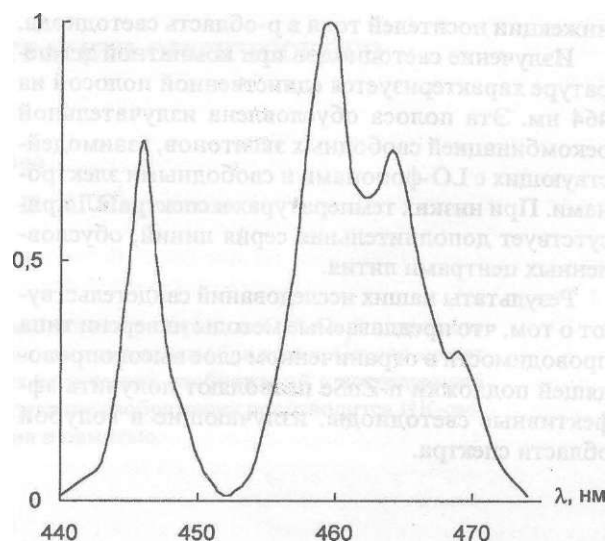
Исследовались вольт-амперные (ВАХ) и вольт-омические (ВЭХ) характеристики полученных структур. Кривые ВЭХ указывают на существование резкого р-п-перехода. Определена также высота потенциального барьера, разделяющего р и i-области светодиода ($\phi_0 = 2$ В). Кривые ВАХ таких структур при низком напряжении смещения ($U < 1$ В) экспоненциальны. Это указывает на то, что р- и i-области не разделены диэлектрическим слоем.

Электролюминесценция (ЭЛ) наблюдалась при прямом смещении $U > 2,7$ В, где ВАХ линейна. При величинах прямого смещения $3 < U < 2$ В имеет место монополярная инжекция электронов в p-ZnSe:Se:Li. При $U > 3$ В, когда ЭЛ становится наиболее эффективной, имеет место биполярная инжекция. Это подтверждается зависимостью яркости излучения от тока. Яркость линейно меняется в зависимости от тока при плотностях тока $0,1 < J < 0,1$ А/см². Наклон прямолинейных участков этой зависимости в области низких и высоких уровней инжекции около 2 и 1, соответственно. Установлено, что спектры ЭЛ светодиодов и фотолюминесценции p-ZnSe:Se:Li идентичны. Это также подтверждает, что излучательные процессы происходят в р-области светодиода.

Спектр ЭЛ светодиодов (рис. 1) при 77К состоит из линии с максимумом на 445 нм и Q-серии жвидистантных линий с максимумами на 459,464 и 469 нм. Эта серия линий связывается с присутствием однозарядных литиевых акцепторов Li_{Zn}. Линия на 459 нм обусловлена бесфононными переходами. Две другие линии (464 и 469 нм) обусловлены излучательной рекомбинацией с испусканием одного и двух фононов, соответственно. Температурное гашение излучения на 459 нм характеризуется энергией активации 0,12 эВ. Это указывает на связь Li⁺-центров с указанной серией линий.

Линия ЭЛ с максимумом на 446 нм при 77К расположена в области экситонного поглощения кристаллов ZnSe. Повышение температуры от 77 до 300К приводит к слабому (в 3—4 раза) тушению этой линии и полному гашению серии более длинноволновых линий. При этом максимум полосы голубого излучения смещается от 446 до 464

1, отн.ед.



Спектр электролюминесценции светодиодов, измеренный при 77К

нм подобно температурной зависимости ширины запрещенной зоны селенида цинка. Результаты наших исследований [6] указывают на то, что голубое излучение светодиодов (464 нм при комнатной температуре) обусловлено рекомбинацией свободных экситонов, взаимодействующих с LO-фононами и свободными электронами. Это объясняет слабую температурную зависимость интенсивности голубого излучения.

Среднее значение внешнего квантового выхода светодиодов составляет около 0,5% при комнатной температуре. В режиме стационарно действующего смещения плотность тока, протекающего через структуру, не превышала 1 А/см².

5. Заключение

Исследовано влияние отжига свежевращенных кристаллов ZnSe в расплавах Zn и Zn:Al. Достигнута высокая проводимость кристаллических подложек n-ZnSe с удельным сопротивлением 0,3—0,03 Ом·см.

Предложена два метода достижения р-типа проводимости путем термической диффузии лития в кристаллы. Первый из них (для кристаллов с исходно высокой концентрацией вакансий селена) предполагает низкотемпературную диффузию лития в условиях уменьшающих компенсацию дефектов. Второй метод (для кристаллов с исходно низкой концентрацией вакансий селена) основан на образовании слабо компенсированных акцепторов (вакансий цинка) при термообработке свежевращенных образцов в расплаве селена и последующего легирования литием.

Диоды, излучающие в голубой области спектра, получены на основе кристаллов первого типа. Полученные р-п-переходы не симметричны. Эф-

фективная ЭЛ происходит в результате двойной инжекции носителей тока в р-область светодиода.

Излучение светодиодов при комнатной температуре характеризуется единственной полосой на 464 нм. Эта полоса обусловлена излучательной рекомбинацией свободных экситонов, взаимодействующих с LO-фононами и свободными электронами. При низких температурах в спектре ЭЛ присутствует дополнительная серия линий, обусловленных центрами лития.

Результаты наших исследований свидетельствуют о том, что предлагаемые методы инверсии типа проводимости в ограниченном слое высокопроводящей подложки n-ZnSe позволяют получить эффективные светодиоды, излучающие в голубой области спектра.

Литература

1. **Ваксман Ю. Ф.** // Вісник Одеського державного університету. — 1998. — № 3. — С. 10—13.
2. **Зубрицкий С. В., Ваксман Ю. Ф., Сердюк В. В.** // Фотоелектроника. — 1991. — № 4. — С. 63—68.
3. **Краснов А. Н., Ваксман Ю. Ф., Пуртов Ю. Н., Сердюк В. В.** // Физ. и техн. полупроводников. — 1992. — Т. 26, в. 6. — С. 2000—2002.
4. **Krasnov A. N., Vaksman Yu. F., Purtov Yu. N.** // J. Cryst. Growth. — 1992. — V. 123, № 3/4. — p. 594—596.
5. **Краснов А. Н., Сердюк В. В., Ваксман Ю. Ф., Пуртов Ю. Н.** // Письма в ЖТФ. — 1992. — Т. 18, № 14. — С. 14—17.
6. **Ваксман Ю. Ф., Краснов А. Н., Пуртов Ю. Н.** // Физ. и техн. полупроводников. — 1995. — Т. 29, № 7. — С. 1186—1189.