

©1995 г.

МЕХАНИЗМЫ ГОЛУБОГО ИЗЛУЧЕНИЯ СВЕТОДИОДОВ НА ОСНОВЕ СЕЛЕНИДА ЦИНКА

Ю.Ф.Ваксман, А.Н.Краснов, Ю.Н.Пуртов

Одесский государственный университет им. М.И.Мечникова
270100, Одесса, Украина

(Получена 4 августа 1994 г. Принята к печати 21 сентября 1994 г.)

Светоизлучающие диоды сформированы на основе монокристаллов селенида цинка в результате двухстадийной обработки. Компенсация проводимости n -ZnSe осуществлялась путем легирования кристаллов оловом. Слой полупроводника с дырочной проводимостью получен при легировании компенсированного слоя литием. Предложен механизм наблюдаемого голубого излучения полученных структур. Исследование спектров люминесценции позволило заключить, что излучательная рекомбинация связана со свободными экситонами, взаимодействующими с продольными оптическими фононами и свободными электронами.

Селенид цинка перспективен для создания на его основе светодиодов синего излучения. Основной трудностью является инверсия типа проводимости, что необходимо для создания p -ZnSe. Ранее нами сообщалось [1] о разработанной методике двухстадийного формирования излучающих структур в термодинамически равновесных условиях. Цель данной работы — выяснение механизмов голубого излучения светодиодов, полученных на основе монокристаллов селенида цинка. С этой целью нами изучались стационарные характеристики электролюминесценции светодиода и спектры фотолюминесценции его составных частей.

В качестве основы использовались монокристаллические пластинки n -ZnSe с удельной проводимостью $0.1 \div 0.5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и подвижностью электронов $500 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при 300 К. Образование области дырочной проводимости осуществлялось в два этапа. Сначала на подложке n -ZnSe формировался компенсированный слой полупроводника. Для этого исходные кристаллы отжигались в расплаве цинка и 5 вес% олова при температуре 1000 К в течение 20 ч. Такая термообработка приводит к преимущественному образованию акцепторных центров олова в подрешетке селена [2]. Ионы олова, локализованные в подрешетке цинка, образуют ассоциативные акцепторные центры $(\text{Sn}_{\text{Zn}}\text{V}_{\text{Zn}})^-$ [2].

На втором этапе осуществлялась инверсия типа проводимости в компенсированной области полупроводника. С этой целью проводилась низкотемпературная диффузия лития при 800 К в течение

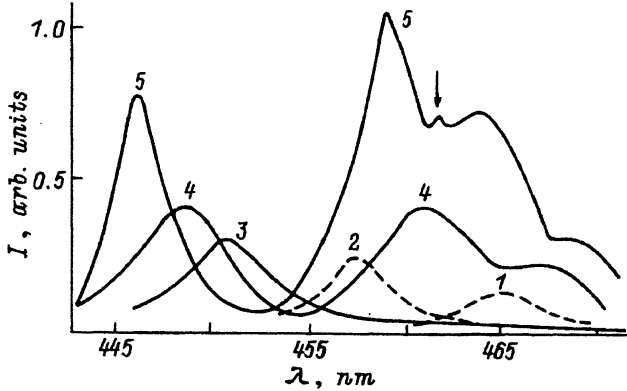


Рис. 1. Спектры электролюминесценции светодиодов. Температура, К: 1 — 203, 2 — 213, 3 — 150, 4 — 130, 5 — 77.

0.2 ÷ 1.0 ч. При этом в слое, подвергнутом диффузии лития, достигается удельная дырочная проводимость $10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при комнатной температуре. Измерения термоэдс и эдс Холла подтвердили дырочный характер проводимости в этой части структуры и позволили оценить подвижность дырок, она составила $20 \div 25 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$.

Полученные светодиоды излучали в сине-голубой области спектра (рис. 1) при прямом смещении 2 ÷ 5 В. Состав полос излучения в спектрах электролюминесценции исследуемых структур и фотолюминесценции *p*-областей оказался одинаковым. Это позволяет связать группу полос излучения в области 455 ÷ 470 нм с рекомбинацией неравновесных носителей на мелких уровнях центров свечения. В частности, линия с $\lambda = 461.5 \text{ нм}$ (отмечена стрелкой на рис. 1) обусловлена проявлением мелких донорных уровней примесных центров Sn_{Zn}^+ и наблюдается в спектре краевой люминесценции кристаллов ZnSeSn [3]. Эквидистантные линии с $\lambda = 459, 464$ и 469 нм обусловлены излучательной рекомбинацией на мелких акцепторных уровнях лития без участия фононов, с испусканием одного и двух фононов соответственно. Расстояние между этими линиями согласуется с энергией продольного оптического (*LO*) фонона в ZnSe ($\sim 28 \div 30 \text{ мэВ}$). Температурная зависимость интенсивности люминесценции с $\lambda = 459 \text{ нм}$ (бесфононная линия) приводит к значению энергии активации $113 \div 115 \text{ мэВ}$. Эта величина соответствует энергии активации центров лития Li_{Zn}^- в селениде цинка [4].

Более коротковолновая полоса люминесценции ($\lambda = 446 \text{ нм}$ при 77 К) расположена в области экситонного поглощения. При повышении температуры от 77 до 300 К наблюдается уменьшение (в 3 ÷ 4 раза) интенсивности свечения в максимуме этой полосы и полное гашение более длинноволновой люминесценции на мелких уровнях. При этом максимум полосы свечения монотонно смещается от 446 до 464 нм в соответствии с температурным изменением ширины запрещенной зоны селенида цинка ($5 \cdot 10^{-4} \text{ эВ/град}$).

Следует отметить, что температурная зависимость коротковолнового свечения характеризуется двумя значениями энергии активации: 4 ÷ 6 и 20 мэВ. Величина $E_a = 20 \text{ мэВ}$, наблюдаемая при $T > 140 \text{ К}$, равна энергии связи свободного экситона в селениде цинка. Энергия

активации низкотемпературного гашения в ~ 4 раза меньше величины E_a . Это позволяет предположить возможность проявления безызлучательных процессов распада свободных экситонов в состоянии с квантовым числом $n = 2$.

Распределение интенсивности экситонной люминесценции по спектру, согласно [5], для прямых оптических переходов без испускания фононов можно рассчитать как

$$I(h\nu) \sim \nu^2 (h\nu - E_x)^{1/2} \exp\left(-\frac{h\nu - E_x}{kT}\right), \quad (1)$$

а с испусканием фонона — как

$$I(h\nu) \sim (h\nu - E_x - E_p)^{1/2} \exp\left(-\frac{h\nu - E_x - E_p}{kT}\right), \quad (2)$$

где E_p — энергия LO -фонона, E_x — энергия излучения свободного экситона при $n = 1$, рассчитываемая по эмпирической формуле [6]

$$E_x(T) = 2.804 - (8.59 \cdot 10^{-4}) \frac{T^2}{T + 405}. \quad (3)$$

С учетом (1)–(3) нами осуществлен расчет полос экситонной люминесценции при 77 и 300 К. Спектры электролюминесценции светодиодов и фотолюминесценции p -ZnSe охватывают область, в которой расположены бесфононная линия и линия излучения с испусканием одного фонона (рис. 2). Последняя оказывается более существенной по интенсивности в спектре электролюминесценции при 77 К. При комнатной температуре ширина спектров фото- и электролюминесценции одинакова. Это обусловлено тем, что в обоих случаях основным является процесс экситонного излучения с испусканием LO -фонона. Участие фононов в процессе прямой экситонной рекомбинации обуславливает возможность экситонного механизма люминесценции даже при относительно высоких температурах (300 К). Дополнительным фактором для образования экситонов является высокая плотность носителей тока в условиях двойной инжекции.

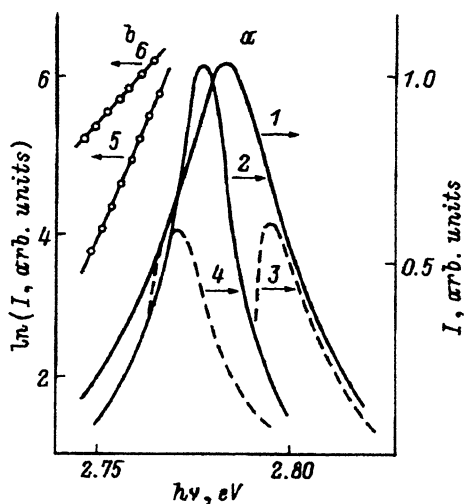


Рис. 2. Анализ спектров коротковолновой краевой люминесценции при 77 К.

a — экспериментальные спектры фото- (1) и электролюминесценции (2), а также рассчитанные спектры излучения свободных экситонов в виде бесфононной полосы (3) и полосы излучения с испусканием LO -фонона (4).

b — низкоэнергетический край спектров краевой люминесценции при относительной интенсивности возбуждающего света, равной 1 (5) и 20 (6).

Следует отметить, что низкоэнергетический край полос люминесценции не описывается соотношениями (1) и (2). Эта область спектра следует экспоненциальной формуле. Наклон низкоэнергетических участков спектра в координатах $\ln I - h\nu$ уменьшается по мере повышения интенсивности возбуждающего света или плотности тока (рис. 2, *b*). При этом происходит уширение спектра излучения и смещение его максимума в низкоэнергетическую область на величину ~ 10 мэВ. Аналогичные закономерности наблюдались ^[6,7] при исследовании экситонной фотолюминесценции ZnSe в условиях высокой плотности возбуждения. Эти особенности объясняются авторами с учетом рассеяния экситонов свободными электронами.

Таким образом, голубое свечение исследуемых светодиодов обусловлено процессами излучательной рекомбинации свободных экситонов, взаимодействующих с продольными оптическими фонами и свободными электронами. Предполагаемый механизм голубого излучения светодиодов объясняет слабую температурную зависимость интенсивности люминесценции. Это позволяет использовать методику двухстадийного формирования структур для практической разработки светодиодов в голубой области спектра.

Список литературы

- [1] A.N. Krasnov, Yu.N. Purtov, Yu.F. Vaksman, V.V. Serdyuk. *J. Cryst. Growth*, **125**, 373 (1992).
- [2] В.В. Сердюк, Ю.Ф. Ваксман, С.В. Зубрицкий. *Фотоэлектроника*, **2**, 98 (1988).
- [3] С.В. Зубрицкий, Ю.Ф. Ваксман, В.В. Сердюк. *ЖПС*, **45**, 857 (1986).
- [4] J. Merz, K. Nassau, J. Shieber. *Phys. Rev. B*, **8**, 1444 (1973).
- [5] В.П. Грибковский. *Теория поглощения и испускания света в полупроводниках* (Минск, 1975).
- [6] Y. Shirakava, H. Kukimoto. *J. Appl. Phys.*, **51**, 2014 (1980).
- [7] Г.Н. Иванова, Д.Д. Недеогло, А.В. Симашкевич. *ФТП*, **14**, 31 (1980).

Редактор Л.В. Шаронова