СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СВЕТОДИОДОВ Au—ZnS

Горбенко Н. В., Танатар М. А., Шейнкман М. К., Юрченко И. А.

Изучены спектральные характеристики электролюминесценции светодиодов Au—ZnS. На основании сопоставления спектров электролюминесценции, а также фотолюминесценции и ее возбуждения сделано заключение о прямом примесном возбуждении центра свечения. Обсуждается модель электронных переходов.

Одной из важных задач современной оптоэлектроники является создание эффективных источников излучения в сине-голубой области спектра.

Первое сообщение о голубых светодиодах, созданных на основе структуры золото—низкоомный сульфид цинка, было опубликовано в работе [1]. С этого момента прошло более 10 лет, и характеристики этой структуры были изучены достаточно полно.

Основное внимание уделялось выяснению механизма электролюминесценции [2-4] и вытекающим из него способам повышения эффективности этой электролюминесценции. Однако по этим вопросам единого мнения в литературе до сих пор нет.

Нами предпринято исследование свечения структур Au—ZnS при различных уровнях инжекции, а также проведено сопоставление полученных спектров со спектральными характеристиками исходного кристалла ZnS, что является чрезвычайно важным при изучении модели электролюминесценции.

Постановка эксперимента. Исследования проводились на монокристаллах ZnS, выращенных из расплава и легированных алюминием. Удельное сопротивление кристаллов составляло $1 \div 10$ Ом·см. Кристаллы раскалывались на воздухе на прямоугольные образцы размерами $10 \times 3 \times 2$ мм, на каждый из которых с двух противоположных сторон наносились омические контакты с удельным контактным сопротивлением $0.1 \div 0.5$ Ом·см^2. Затем такие образцы еще раз раскалывались по плоскости, параллельной плоскости омического контакта, на две половины и на каждую из них наносился слой органического диэлектрика (полистирола и др.) толщиной от 50 до 1000 нм. Затем на образцы осаждался слой золота толщиной 50 нм методом термического испарения в вакууме при давлении $1 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст., причем испаритель располагался над образцами, на небольшом расстоянии от них. Исследования контрольных образцов по специальной методике на растровом электронном микроскопе показали, что испаряемый материал во многих местах проплавляет слой органического диэлектрика, так как в процессе испарения с испарителя вниз падают микрокапли золота диаметром до 1000 нм, обеспечивая таким образом непосредственный контакт золота с поверхностью ZnS.

Различие между структурами, полученными с применением органического диэлектрика, и структурами, полученными при скалывании кристаллов в высоком вакууме или при скалывании на воздухе непосредственно перед осаждением золота, по-видимому, состоит в том, что в высоком вакууме адсорбированные на поверхностях сколов частицы, не прикрытые пленкой органического диэлектрика, в значительной степени десорбируются, а под защитой пленки сохраняются.

Очевидно, полученные образцы представляют собой структуру Au—ZnS, в которой имеется слой адсорбированных частиц на поверхности сульфида цинка.

Такие образцы обладают ярким голубым свечением при прямом смещении 2.5÷4 В. По данным работ [5, 6] и по нашим данным, структуры Au—ZnS, полученные скалыванием кристаллов на воздухе непосредственно перед осаждением золота в высоком вакууме, а также полученные скалыванием в высоком вакууме [7], не люминесцируют.

Методика эксперимента. Запись спектров электролюминесценции производилась на установке КСВУ-2, в качестве приемника использовался ФЭУ-106. Запись спектров фотолюминесценции производилась на модифицированной установке СДЛ-2. Спектры нормировались по числу квантов. Все измерения спектральных характеристик люминесценции производились при комнатной температуре.

Результаты. На рис. 1 показаны спектры инжекционной электролюминесценции при различных токах, протекающих через светодиод. Видно, что при

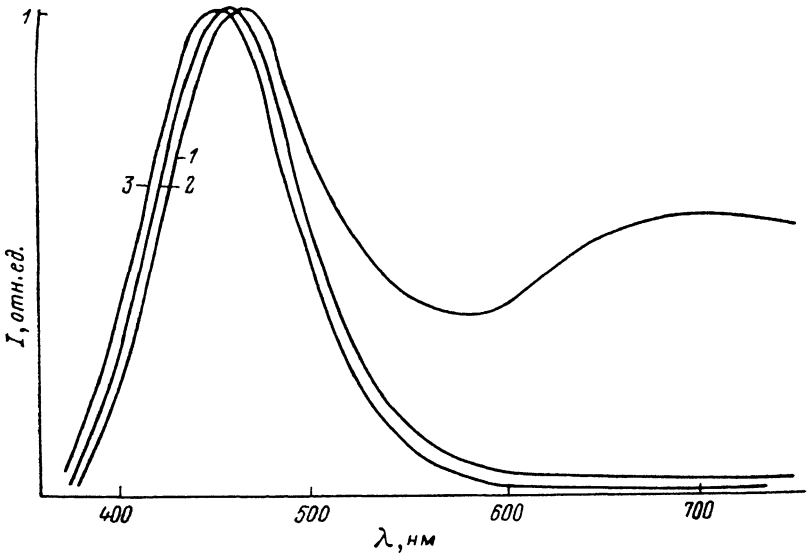

Рис. 1. Спектры электролюминесценции структур Au—ZnS при различных токах, протекающих через образец при прямом смещении.

1 — I=250 мкА, U=2.05 В; *2* — I=2.6 мА, U=2.7 В; *3* — I=10 мА, U=3.8 В.

всех токах в спектре наблюдается полоса голубого свечения, максимум которой смещается при повышении уровня инжекции от 460 до 445 нм. Сдвиг максимума полосы электролюминесценции в коротковолновую сторону при повышении уровня инжекции может быть связан либо с тем, что полоса не элементарна [8], либо с тем, что в рекомбинации начинают участвовать горячие электроны [9]. Попытки разложить полосу на элементарные составляющие по методу Аленцева—Фока к успеху не привели. При низких уровнях инжекции помимо указанной полосы голубого свечения в спектре наблюдаются также другие полосы, присущие каждому конкретному кристаллу: красная (λ_{max}=700 нм), зеленая (λ_{max}=580÷600 нм). Интенсивность этих полос очень слабо возрастает при повышении тока, и при высоких токах в спектре доминирует полоса голубого свечения.

На рис. 2 (кривые *1*, *2*) показаны спектры фотолюминесценции кристалла ZnS при зона-зонном ($\lambda_в$=320 нм) и примесном ($\lambda_в$=370 нм) возбуждении. Там же показаны спектры возбуждения голубой ($\lambda_л$=470 нм) и зеленой ($\lambda_л$=580 нм) полос люминесценции (кривые *3*, *4* соответственно).

Разложение спектров люминесценции при помощи метода Аленцева—Фока с использованием в качестве изменяющихся параметров длины волн и интенсивности возбуждения приводит к тому, что зеленая полоса свечения с точностью ошибки эксперимента является элементарной, а в голубой полосе можно выделить область доминирования одной элементарной полосы (полочка в спектре отношения полос в области $\lambda \leqslant 410$ нм, построенного согласно работе [8]).

Сопоставление спектров, представленных на рис. 1 и 2, позволяет сделать ряд выводов.

1. Спектр электролюминесценции при высоких уровнях инжекции при прямом смещении Au—ZnS-структур существенно отличается от спектра фотолюминесценции при зона-зонном возбуждении при сопоставимых уровнях возбуждения.

2. Спектр электролюминесценции при прямом смещении совпадает со спектром фотолюминесценции при возбуждении в примесной области.

3. В спектре электролюминесценции при высоких уровнях инжекции длинноволновые полосы существенно ослаблены по сравнению со спектрами фотолюминесценции.

4. В спектре электролюминесценции при высоких уровнях инжекции длинноволновые полосы существенно ослаблены по сравнению со спектрами при низком смещении.

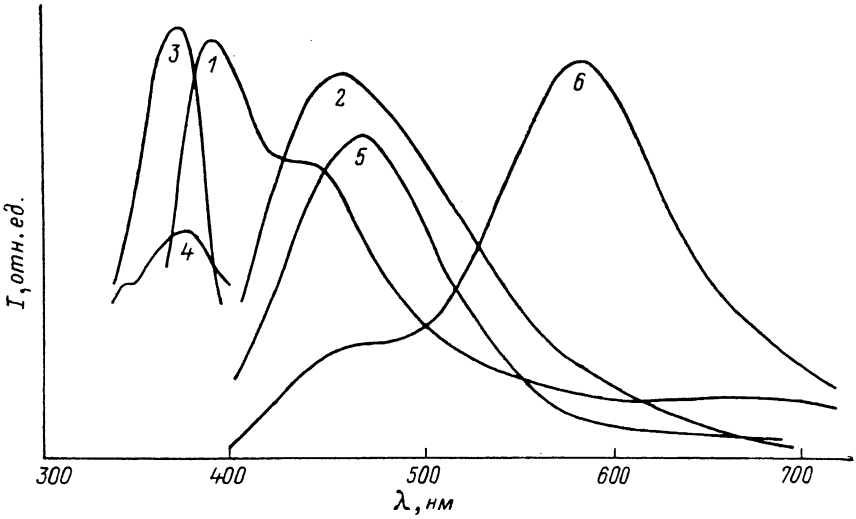

Рис. 2. Спектры фотолюминесценции кристаллов ZnS при зона-зонном ($\lambda_в$=320 нм) (*1*) и примесном ($\lambda_в$=370 нм) (*2*) возбуждении.

Спектры возбуждения голубой ($\lambda_д$=470 нм) (*3*) и зеленой ($\lambda_д$=580 нм) (*4*) полос фотолюминесценции кристаллов ZnS. Для сравнения приведены спектры электролюминесценции структур Au—ZnS при прямом (I=10 мА, U=3.8 В) (*5*) и обратном (I=10 мА, U=35 В) (*6*) смещениях.

Обсуждение. Поскольку свечение происходит в кристалле ZnS *n*-типа, определяющее влияние на процесс свечения будет оказывать инжекция дырок из металла в полупроводник.

На основании анализа пп. 1, 2 можно заключить, что электролюминесценция обусловлена более сложным процессом, чем рекомбинация свободного электрона и свободной дырки через примесные уровни, поскольку при этом должны были бы наблюдаться все полосы, характерные для данного кристалла.

Инжекция дырок в валентную зону с последующим захватом свободных электронов на уровень свечения также должна приводить к появлению в спектре электролюминесценции всех полос, характерных для данного кристалла при зона-зонном возбуждении.

Так как на опыте наблюдается селективное возбуждение одного из центров свечения, можно сделать вывод, что инжекция дырок происходит непосредственно на локальный уровень, расположенный в запрещенной зоне сульфида цинка.

К этому же выводу пришли авторы работы [4] при рассмотрении механизма протекания тока в структуре Au—ZnS. Таким образом, наши результаты подтверждают выводы работы [4] о механизме электролюминесценции в структуре Au—ZnS.

На процесс инжекции дырок из металла в полупроводник влияет слой диэлектрика, который создает смещение уровней Ферми металла и полупроводника, что при увеличении прямого смещения должно приводить к туннелирова-

нию дырок на более мелкие акцепторные состояния и коротковолновому смещению полос электролюминесценции.

По всей видимости, заметный сдвиг уровней Ферми металла и полупроводника при прямом смещении в наших диодах отсутствует. Это подтверждается п. 4 результатов эксперимента — наличием длинноволновых полос в спектре электролюминесценции при прямом смещении 2.5 В.

Существование длинноволновых полос в спектре электролюминесценции при заметном падении напряжения на диэлектрике является маловероятным.

Таким образом, можно заключить, что в полученных нами светодиодах слой органического диэлектрика, нанесенного на поверхность сульфида цинка, проплавляется микрокаплями золота в процессе термического испарения (при условии, что образцы структуры располагаются ниже спирали с испаряемой навеской золота). При этом диэлектрический слой задерживает на поверхности полупроводника различные адсорбированные частицы (например, кислород), обеспечивая таким образом изменение свойств поверхности полупроводника и создавая необходимые условия для инжекции дырок из металла в полупроводник, а также предохраняет поверхность сульфида цинка от окислительных процессов, происходящих на воздухе и в вакуумной камере в процессе откачивания, что обеспечивает снижение рабочих напряжений полученных светодиодов из-за отсутствия промежуточных слоев с повышенным сопротивлением.

Возбуждение электролюминесценции обусловлено туннелированием дырок на уровни, расположенные в запрещенной зоне сульфида цинка, при этом падение напряжения на диэлектрике не является обязательным условием наблюдения голубой электролюминесценции.

Литература

[1] Пекарь Г. С., Лукьянчикова Н. Б., Хоанг Ми Шинь и др. — Письма ЖЭТФ, 1974, т. 19, в. 3, с. 513—516.
[2] Lukyanchikova N. B., Pavelko F. M., Pekar G. S. et al. — Phys. St. Sol. (a), 1981, v. 64, p. 697—706.
[3] Walter L. G., Pratt G. W. — J. Appl. Phys., 1976, v. 47, p. 2129—2133.
[4] Горбенко Н. В., Косяченко Л. А., Махний В. П., Шейнкман М. К. — ФТТ, 1986, т. 20, в. 4, с. 619—624.
[5] Бочков Ю. В., Георгобиани А. Н. — Тр. ФИ АН СССР, 1983, т. 138, с. 46—78.
[6] Mach R., Bochkov Ju. V., Selle B. et al. — Phys. St. Sol. (a), 1979, v. 53, p. 263—270.
[7] Aven M., Mead C. A. — Appl. Phys. Lett., 1965, v. 7, N 1, p. 8—10.
[8] Фок М. В. — Тр. ФИ АН СССР, 1972, т. 59, с. 3—24.
[9] Адонин А. С., Евмененко В. А., Косяченко Л. А. и др. — ФТП, 1982, т. 16, в. 10, с. 1834—1837.

Институт полупроводников АН УССР
Киев

Получена 11.01.1988
Принята к печати 11.04.1988