

Повышенная деградационная устойчивость сине-зеленых $A^{II}B^{VI}$ светодиодов, не использующих легированных азотом слоев на основе ZnSe

© Н.Ю. Гордеев, С.В. Иванов[¶], В.И. Копчатов, И.И. Новиков, Т.В. Шубина, Н.Д. Ильинская, П.С. Копьев, Г. Рёйшер*, А. Вааг⁺, Г. Ландвер*

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

*Институт физики Университета г. Вюрцбурга,
D-97074 Вюрцбург, Германия

⁺Лаборатория физики полупроводников Университета г. Ульма,
B-89081 Ульм, Германия

Исследованы деградационные характеристики светоизлучающих $p-i-n$ -диодов $BeZnSe/Zn(Be)CdSe$. Показано, что использование вместо p -легированного $BeZnSe:N$ эмиттера нелегированных короткопериодных сверхрешеток, обеспечивающих эффективный перенос дырок из p^+ - $BeTe:N$ приконтактной области (инжектора дырок) в активную область, позволяет значительно увеличить время жизни светодиодов при экстремально больших плотностях постоянного тока (~ 4.5 кА/см²) при комнатной температуре.

Введение

Несмотря на значительный прогресс в создании оптоэлектронных приборов (лазеров и светодиодов) на основе нитридных соединений III группы [1], исследования гетероструктур системы материалов $A^{II}B^{VI}$ все еще остаются актуальными для создания полупроводниковых лазеров, излучающих в сине-зеленой области спектра, недоступной для A^{III} -нитридов. При этом основные усилия направлены прежде всего на увеличение времени жизни этих инжекционных гетероструктур.

Важной задачей, решение которой должно привести к улучшению люминесцентных параметров и увеличению времени жизни гетероструктур $A^{II}B^{VI}$, является защита активной области от проникновения и развития протяженных и точечных дефектов, а главное — устранение источников этих дефектов. Для большинства широкозонных соединений $A^{II}B^{VI}$ характерны низкие энергии активации дефектообразования, сопоставимые с энергией рабочего кванта света. Кроме того, относительно высокие напряжения отсечки $p-n$ -перехода и, как следствие, большая рабочая мощность оказывает дополнительное стимулирующее воздействие на развитие и умножение дефектов в процессе работы диода.

Проблема "быстрой" деградации лазерных диодов $A^{II}B^{VI}$ с раздельным ограничением на протяженных структурных дефектах, главным образом дефектах упаковки (ДУ), развивающихся с гетерограницы $A^{II}B^{VI}$ GaAs [2,3], была решена путем существенного снижения начальной плотности ДУ и оптимизации p -контактной области (введение ZnSe/ZnTe-сверхрешетки), что привело к увеличению времени непрерывной работы до 400 ч [4]. При этом конструкция активной области лазерной структуры не претерпела существенных изменений.

В качестве доминирующего механизма "медленной" деградации выдвигается безызлучательная рекомбинация

на точечных дефектах, ускоряющая их размножение [5]. Причем предполагается, что в основном точечные дефекты поступают в активную область, диффундируя из p -легированных компенсированных областей ZnSSe:N волновода и верхнего эмиттера ZnMgSSe:N [6], и, вероятнее всего, связаны с компенсирующими донорными центрами — атомами азота в междоузлиях, ответственными за нестабильность электрических характеристик ZnSe:N [7]. Кроме того, как было недавно показано в работе Гундель с соавт. [8], мелкий азотный акцептор может, по-видимому, и сам проявлять метастабильную природу, трансформируясь при определенных условиях в заряженное междоузлие.

Для проверки этой концепции в данной работе на примере $BeZnSe/ZnCdSe$ -светодиодов предлагается новый подход к конструированию $A^{II}B^{VI}$ диодов, заключающийся в замене эмиттера p - $BeZnSe:N$ нелегированными $BeZnSe/ZnSe$ -сверхрешетками (СР) (с постоянным и переменным периодами), обеспечивающими эффективный транспорт дырок из p^+ - $BeTe:N$ -инжектора в активную область — ZnCdSe-квантовую яму (КЯ). Кроме того, ранее было обнаружено, что использование короткопериодных СР для создания волноводных слоев препятствует проникновению протяженных дефектов в активную область, эффективно останавливая их на границе эмиттер-волновод, и обеспечивает одновременно улучшение оптического и электронного ограничения [9].

Эксперимент

Светодиодные гетероструктуры для исследований были выращены методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) на подложках p^+ -GaAs. Их схематическая зонная диаграмма представлена на рис. 1, а. В качестве дырочного инжектора структуры содержат буферный слой p^+ - $BeTe:N$ (толщина 2 нм), легированный до $p = 10^{19}$ см⁻³, и модулированно легированную

[¶] E-mail: *ivan@beam.ioffe.rssi.ru

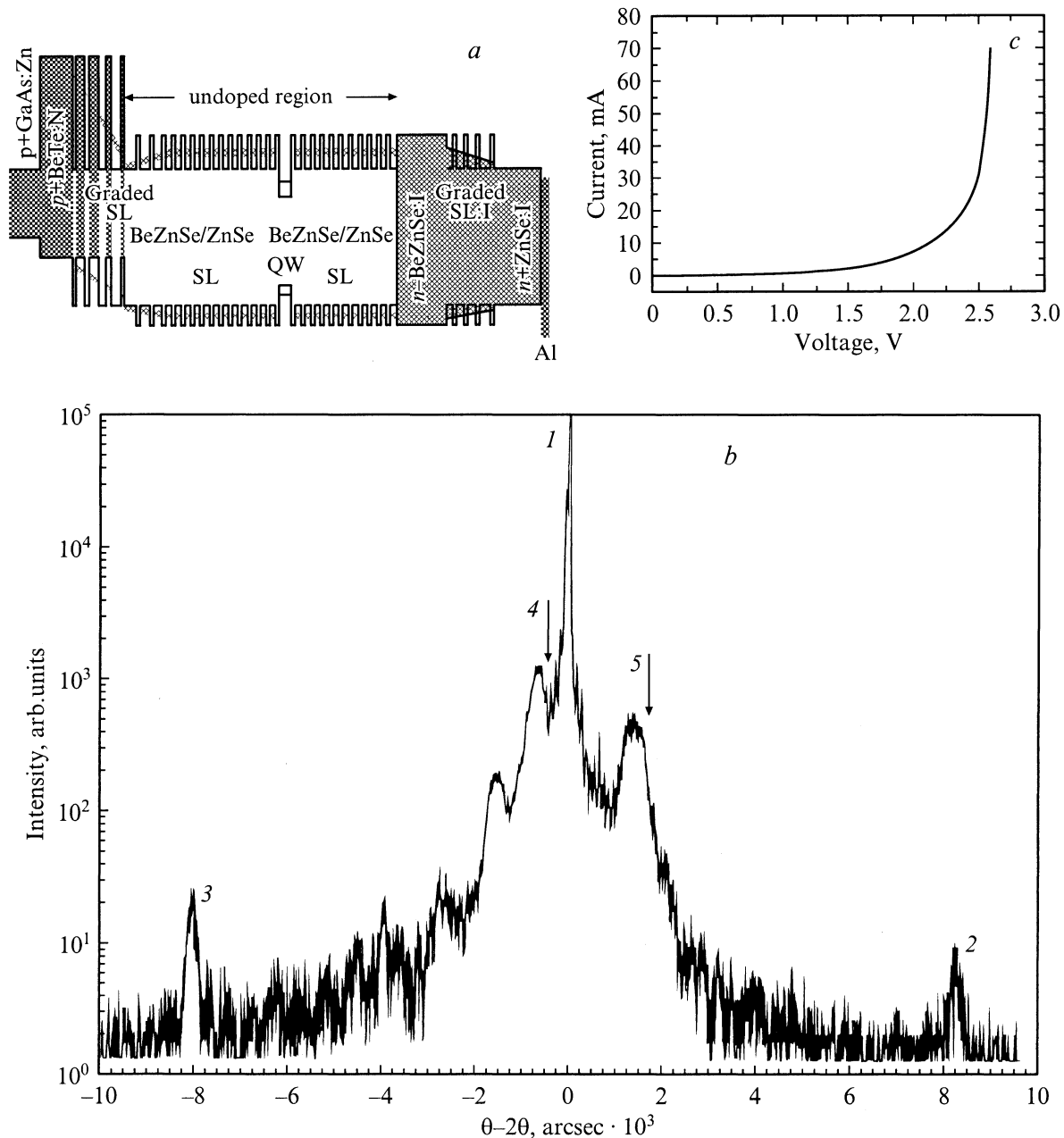


Рис. 1. *a* — схематическая зонная диаграмма. *b* — типичная $\Theta-2\Theta$ кривая качания рентгеновской дифракции (структура с КЯ ZnCdSe). Пики: 1–3 — GaAs+сверхрешетка, 1 — нулевой порядок, 2 — 1-й порядок, 3 — минус 1-й порядок; 4 — ZnSe:I, 5 — $\text{Be}_{0.08}\text{Zn}_{0.92}\text{Se}$. *c* — типичная вольт-амперная характеристика исследуемых светодиодных гетероструктур.

переменно-напряженную СР $\text{ZnSe}/p^+\text{-BeTe}:\text{N}$ с плавным изменяемым шагом, служащую для плавного безбарьерного перехода от BeTe к ZnSe. Возможность сильного p -легирования BeTe, а также близость параметров решетки BeTe и GaAs позволяет получить бездефектный низкоомный омический контакт p -типа к ZnSe и одновременно подавить образование ДУ на гетерогранице с GaAs [10]. Расширенная волноводная область представляет собой нелегированную СР $(0.8 \text{ нм-Be}_{0.08}\text{Zn}_{0.92}\text{Se}/1.5 \text{ нм-ZnSe})_{130}$ общей толщиной 0.3 мкм, в которой расчетное энергетическое положение минизон

легких и тяжелых дырок удовлетворяет условиям реализации эффективного транспорта дырок через СР посредством их термической активации в широкую минизону легких дырок [11]. В свою очередь широкая электронная минизона обеспечивает быстрый транспорт электронов из относительно широкозонного верхнего эмиттера $n\text{-Be}_{0.08}\text{Zn}_{0.92}\text{Se}:\text{I}$ толщиной 50 нм, легированного йодом до уровня $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, в активную область КЯ, расположенную посередине волновода. Плавное изменение ширины запрещенной зоны от ZnSe к волноводной СР и от эмиттера $n\text{-BeZnSe}:\text{I}$ к верхнему сильно легированному

($n > 10^{18} \text{ см}^{-3}$) слою n^+ -ZnSe:I (50 нм), необходимому для создания омического контакта n -типа, осуществляется с помощью СР $\text{Be}_{0.09}\text{Zn}_{0.9}\text{Se}/\text{ZnSe}$ с переменными периодом и отношением толщин ям и барьеров. В первом случае эта варизонная СР — нелегированная, а во втором — сильно легированная йодом. Как уже отмечалось, характерной особенностью данных структур является отсутствие p -легирования слоев ZnSe и BeZnSe с целью подавления источника точечных дефектов, связанных с метастабильной природой атомов азота в ZnSe. Нами было выращено несколько гетероструктур с различной активной областью: КЯ ZnSe (10 нм), КЯ $\text{Zn}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Se}$ (3 нм) и, наконец, КЯ $\text{Be}_{0.45}\text{Cd}_{0.55}\text{Se}$ (4 нм), представляющей собой новый $A^{II}B^{VI}$ материал, более прочный, чем ZnCdSe, изорешеточный к GaAs при данном содержании Be и одновременно позволяющий получить излучение в сине-зеленой области спектра [12]. Толщины соответствующих слоев и СР выбирались таким образом, чтобы сохранить псевдоморфность каждого отдельного элемента и структуры в целом.

Кристаллическое качество структур анализировалось на основе $\Theta-2\Theta$ кривых качания рентгеновской дифракции (РД), измеряемых в отражении (004) с помощью X'pert диффрактометра (Philips), оборудованного 4-кристалльным Ge 220 монохроматором.

В процессе эпитаксии подложки GaAs крепились к молибденовому держателю с помощью индиевого припоя, а на заключительном этапе на поверхность структур осаждался алюминий толщиной 0.1 мкм в камере металлизации, соединенной вакуумным трубопроводом с камерой МПЭ роста. Таким образом, уже до построения обработки выращенные гетероструктуры имели металлизированные p - и n -контакты, что позволяло проводить электролюминесцентные (ЭЛ) исследования без дополнительной металлизации *ex situ*.

Однако толщина подложки (примерно 500 мкм) не позволяла сколоть достаточно маленький образец с выводом излучения через боковые грани, а большие линейные размеры в свою очередь приводили к значительному повышению абсолютного значения тока, пропускаемого через образец, и, как результат, к его быстрой деградации и разрушению. Поэтому для исследования ЭЛ характеристик были изготовлены образцы в геометрии поверхностно-излучающих диодов с "глубокой" мезой. При этом диаметр излучающей области составлял 300–500 мкм, а диаметр металлического контакта в ее центре — 100–150 мкм. ЭЛ исследования проводились при комнатной температуре. Образцы исследовались при двух режимах тока накачки: постоянным током и импульсным (длительность импульса — 1.5 мкс, частота повторения — 150 кГц).

Результаты и обсуждение

Высокое структурное качество выращенных светодиодных гетероструктур иллюстрируется на рис. 1, *b*, представляющем $\Theta-2\Theta$ кривую качания структуры РД с КЯ

ZnCdSe. Два ближайших пика, слева и справа от пика подложки GaAs, доминирующих в спектре, относятся к полностью псевдоморфным слоям ZnSe:I и BeZnSe:I ($x = 0.08$) толщиной 50 нм каждый. На кривой отчетливо различимы пики, соответствующие спутникам ± 1 порядка СР BeZnSe/ZnSe с периодом 2.3 нм. Они расположены строго симметрично относительно пика подложки, что позволяет сделать вывод о полном согласовании среднего параметра решетки СР с подложкой. Отсутствие заметного уширения пика GaAs подложки вследствие наложения на него пика СР нулевого порядка, а также наличие толщинных осцилляций вокруг последнего свидетельствуют о чрезвычайно малой концентрации протяженных дефектов в структуре и высокой степени планарности слоев СР.

Типичная вольт-амперная характеристика исследуемых светодиодов представлена на рис. 1, *c*. Напряжение отсечки для всех исследованных гетероструктур лежало в диапазоне 2.2–3.0 В, а дифференциальное сопротивление составило величину 1.6–2.4 Ом. Такое значение сопротивления является достаточно низким для структур подобного типа. Мы связываем это прежде всего с использованием низкоомной бездефектной буферной структуры: вариозная СР p^+ -BeTe:N-ZnSe/BeTe:N, а также с эффективным транспортом носителей обоих типов в нелегированных и модулированно легированных СР с согласованной структурой энергетических зон.

При пропускании через образцы электрического тока излучение наблюдалось только в узкой области непосредственно вблизи границы металлического контакта. Свечения широкого кольца вокруг контакта не наблюдалось. Эта особенность наложила ограничения на ЭЛ исследования, а именно, не позволила исследовать квантовый выход спонтанного излучения. Мы предполагаем, что этот эффект может объясняться двумя причинами. Во-первых, недостаточной поперечной проводимостью верхних контактного слоя и эмиттера и, как следствие, малым растеканием тока в плоскости $p-n$ -перехода. С другой стороны, недостаточной прозрачностью верхнего контактного слоя, сильно легированного йодом, на длине волны излучения из активной области.

Структуры показали относительно высокую деградационную устойчивость. Деградационные исследования проводились при комнатной температуре при накачке постоянным током. Для каждой гетероструктуры был определен критический ток накачки $I_{кр}$, при котором наступала практически моментальная деградация меза-образцов — по сути разрушение за счет очень сильного электротермического разогрева. Плотность критического тока составила значительную величину 7.5–8.5 кА/см². Далее исследовалась временная зависимость интенсивности излучения при накачке постоянным током $(0.5-0.6)I_{кр}$. Важно отметить, что образцы для этих исследований не паивались на теплоотвод, а прижимались к медной пластине специальным пружинным контактом. При этом отсутствовал эффективный отвод тепла при работе прибора, что с учетом значительных

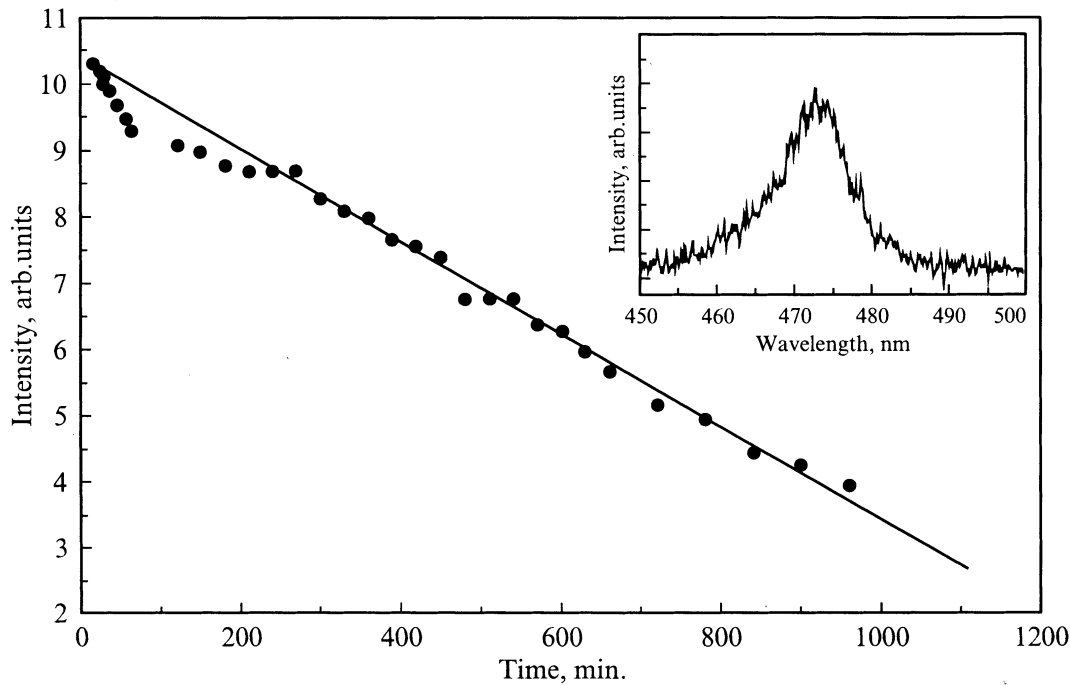


Рис. 2. Зависимость интенсивности света, излучаемого светодиодом, от времени наблюдения при постоянном уровне тока накачки. Меза-диаметр 140 мкм, $I_{кр} = 430$ мА (8780 А/см²), $I_{раб}(50\%) = 210$ мА (4320 А/см²). На вставке показан спектр электролюминесценции. $I_{pump} = 1.5$ А (680 А/см²).

рабочих плотностей тока накачки делало такой режим работы очень "жестким". На рис. 2 представлена зависимость интенсивности излучаемого света от времени наблюдения при поддержании постоянного уровня тока накачки. На вставке представлен спектр ЭЛ структуры с КЯ ZnCdSe при комнатной температуре при накачке переменным током 1.5 А (680 А/см²). Образцы сравнивались между собой по времени, за которое интенсивность излучения уменьшалась в e раз. Оно составило в среднем величину порядка 10 ч, а наибольшее время (16 ч) было зафиксировано для структуры с активной областью на основе квантовой ямы $Zn_{0.3}Cd_{0.7}Se$ толщиной 3 нм. Примечательно, что и интенсивность излучения этой структуры была наибольшей по сравнению с другими исследованными, что, вероятно, связано с большей глубиной КЯ ZnCdSe. Данный результат свидетельствует о том, что локальное упругое напряжение, создаваемое в активной области структуры материалом КЯ: максимальное для КЯ ZnCdSe и минимальное для КЯ BeCdSe, само по себе не является определяющим фактором, влияющим на деградацию инжекционных структур, в отличие от присутствия вблизи активной области слоев на основе селенида цинка, легированных азотом, которое, видимо, оказывает доминирующее влияние на процесс деградации. Кроме того, как было показано нами ранее [13], волновод на основе переменного-напряженной СР эффективно перераспределяет напряжение КЯ на всю волноводную область, тем самым дополнительно минимизируя эффект напряжений в этих структурах.

Введение соединений бериллия в волноводные СР области гетероструктур, на наш взгляд, также должно усиливать функции переменного-напряженных СР, как барьеров для проникновения и развития протяженных и точечных дефектов в активную область. Мы предполагаем, что наличие короткопериодных СР в исследованных структурах в качестве волновода, буферного и ограничивающего слоев влияет и на тепловой режим работы светодиодов, изготовленных на их основе. Основным объемом тепла выделяется в активной области прибора, и существенным фактором является тепловое сопротивление волноводных слоев и эмиттеров. Для СР соединений $A^{III}B^V$ экспериментально установлено [14], что увеличение числа слоев бинарных соединений при одновременном их утоньшении приводит к значительному уменьшению теплового сопротивления по сравнению со слоем тройного соединения той же толщины. Возможно, подобная ситуация реализуется и в системе материалов $A^{II}B^{VI}$, и увеличение времени жизни светодиодов может быть связано, в том числе, и с этим эффектом.

Однако в большей степени увеличение времени жизни исследованных светодиодов по сравнению с лазерными диодами, включающими помимо таких же волноводной и активной областей и широкозонные эмиттеры p -BeMgZnSe:N, отстоящие на 0.1 мкм от КЯ, и тестируемыми в существенно более мягких режимах [9], вызвано именно исключением из структуры светодиодов слоев на основе селенида цинка, легированных азотом,

которые являются источником повышенной концентрации подвижных точечных дефектов, вероятно, связанных с межзельным азотом.

Заключение

Методом МПЭ выращена серия светодиодных гетероструктур BeZnSe/(Zn,Be,Cd)Se с квантовой ямой в качестве активной области. Особенности их конструкции явились: 1) использование короткопериодных сверхрешеток для транспортировки дырок в активную область и 2) отсутствие *p*-легирования слоев на основе ZnSe с целью подавления развития точечных дефектов, связанных с компенсирующими азотными комплексами, вероятнее всего, азотом в междоузлии. Изготовленные на основе этих гетероструктур светодиоды продемонстрировали хорошие вольт-амперные характеристики с низким напряжением отсечки (2.2–3.0 В) и повышенную деградационную устойчивость при комнатной температуре при накачке постоянным током высокой плотности ($J = 4.5 \text{ кА/см}^2$). Полученные результаты позволяют рассматривать использованный подход, направленный на подавление развития дефектов и на увеличение времени жизни приборов, как перспективный для роста долгоживущих светодиодных и лазерных гетероструктур в системе материалов $A^{II}B^{VI}$.

Работа выполнена при поддержке Фонда Фольксваген, гранта ИНТАС #97-31907, грантов РФФИ ##99-02-17097, 00-02-17022 и 6-го конкурса-экспертизы проектов молодых ученых РАН.

Список литературы

- [1] S. Nagahama, N. Iwasa, M. Senoh, M. Senon, T. Matsushita, Y. Sugimoto, H. Kiyoku, T. Kozaki, M. Sano, H. Matsumura, H. Umemoto, K. Chocho, T. Mukai. *Proc. Int. Workshop on Nitride Semiconductors*, IPAP Conf. Ser. 1, 899 (2000).
- [2] S. Guha, J.M. Depuydt, M.A. Haase, J. Qiu, H. Cheng. *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 3107 (1993).
- [3] S. Tomiya, E. Morita, M. Ukita, H. Okuyama, S. Itoh, K. Nakano, A. Ishibashi. *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 1208 (1995).
- [4] E. Kato, H. Noguchi, M. Nagai, H. Okuyama, S. Kijima, A. Ishibashi. *Electron. Lett.*, **34**, 282 (1998).
- [5] K. Nakano, K. Onabe, K. Hiramatsu, K. Itaya, Y. Nakano. *Proc. 2nd Int. Symp. on Blue Laser and Light Emitting Diodes* (Chiba, Japan, 1998) p. 395.
- [6] D. Albert, J. Nürnbergger, V. Hock, M. Ehinger, W. Faschinger, G. Landwehr. *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 1957 (1999).
- [7] V.N. Jmerik, S.V. Sorokin, T.V. Shubina, N.M. Shmidt, I.V. Sedova, S.V. Ivanov, P.S. Kop'ev, J. Cryst. Growth, **214/215**, 502 (2000).
- [8] S. Gundel, D. Albert, J. Nurberger, W. Faschinger. *Phys. B*, **60**, R16271 (1999).
- [9] S.V. Ivanov, A.A. Toropov, S.V. Sorokin, T.V. Shubina, A.V. Lebedev, P.S. Kop'ev, Zh.I. Alferov, H.-J. Lugauer, G. Reuscher, M. Keim, F. Fischer, A. Waag, G. Landwehr. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 2104 (1998).

- [10] H.-J. Lugauer, Th. Litz, F. Fischer, A. Waag, T. Gerhard, U. Zehnder, W. Ossau, and G. Landwehr. *J. Cryst. Growth*, **175/176**, 619 (1997).
- [11] A.A. Toporov, T.V. Shubina, A.V. Lebedev, S.V. Sorokin, S.V. Ivanov, G.R. Pozina, J.P. Bergman, B. Monemar. *Proc. 2nd Int. Symp. on Blue Laser and Light Emitting Diodes* (Chiba, Japan, 1998) p. 254.
- [12] S.V. Ivanov, O.V. Nekrutkina, S.V. Sorokin, V.A. Kaygorodov, T.V. Shubina, A.A. Toporov, P.S. Kop'ev, G. Reuscher, V. Wagner, J. Geurts, A. Waag, G. Landwehr. *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 404 (2000).
- [13] A.V. Ankudinov, A.N. Titkov, T.V. Shubina, S.V. Ivanov, P.S. Kop'ev, H.-J. Lugauer, G. Reuscher, M. Keim, A. Waag, G. Landwehr. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 2626 (1999).
- [14] W.S. Capinski, M. Cardona, D.S. Katzer, H.J. Maris, K. Ploog, T. Ruf. *Physica B*, **263–264**, 530 (1999).

Редактор Л.В. Беляков

Enhanced degradation stability of blue-green II–VI LEDs free from nitrogen-doped ZnSe-based layers

N.Yu. Gordeev, S.V. Ivanov, V.I. Kopchatov, I.I. Novikov, T.V. Shubina, N.D. Il'inskaya, P.S. Kop'ev, G. Reuscher*, A. Waag⁺, G. Landwehr*

loffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

*Physikalisches Institut der Universität Würzburg,
Am Hubland,
D-97074 Würzburg, Germany

⁺Abteilung Halbleiterphysik, Universität Ulm,
89081 Ulm, Germany

Abstract Degradation properties of *p-i-n* BeZnSe/(Zn(Be)Cd)Se light emitting diodes (LEDs) are studied. It has been demonstrated that using undoped short period superlattices providing efficient hole transport from a *p*⁺-BeTe:N contact region (hole injector) to an active region, instead of *p*-doped BeZnSe:N cladding layer results in significant enhancement of the LEDs life time at extremely large current densities ($\sim 4.5 \text{ кА/см}^2$) under CW room temperature conditions.