

ОПТИЧНІ, ОПТОЕЛЕКТРОННІ І РАДІАЦІЙНІ СЕНСОРИ

OPTICAL AND OPTOELECTRONIC AND RADIATION SENSORS

УДК 621.315.592

ОСОБЛИВОСТІ ЕКСИТОННОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ ЧЕРВОНИХ ФОСФІД- ГАЛІЄВИХ СВІТЛОДІОДІВ

*О. В. Конорева¹, Є. В. Малий¹, Я. М. Оліх², І. В. Петренко¹, М. Б. Пінковська¹, О. І. Радкевич³,
В. П. Тартачник¹*

¹Інститут ядерних досліджень НАН України, Київ, Україна
e-mail: okskon@meta.ua, evgen.malyj@gmail.com, ipetrenko@ukr.net, myrglory@yahoo.com,
barnos@ukr.net

²Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України, Київ, Україна
e-mail: jaroluk3@ukr.net

³ДП “НДІ Мікроприладів” НТК “Інститут монокристалів” НАН України, Київ, Україна
e-mail: radkevich@imd.org.ua

ОСОБЛИВОСТІ ЕКСИТОННОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ ЧЕРВОНИХ ФОСФІД- ГАЛІЄВИХ СВІТЛОДІОДІВ

*О. В. Конорева, Є. В. Малий, Я. М. Оліх, І. В. Петренко, М. Б. Пінковська, О. І. Радкевич,
В. П. Тартачник*

Анотація. Досліджувалися спектри електролюмінесценції червоних фосфідо-галієвих світлодіодів. Окрім основної смуги випромінювання $h\nu = 1,845$ еВ, виявлено додаткову короткохвильову компоненту $h\nu = 2,206$ еВ, існування якої пов’язується з донорно-акцепторними переходами між парами Zn-Sn. Головна особливість цієї лінії – зростання інтенсивності при малих

струмах (до ~ 50 мА) та, зумовлене тепловим ефектом, падіння – при великих (понад 90 мА). Обговорюється природа аномального розширення спектральних ліній.

Ключові слова: фосфід галію, GaP(Zn-O), світлодіод, електролюмінесценція, рекомбінація, спектр, екситон, свічення

EXCITON RADIATION PECULIARITIES OF RED GALLIUM-PHOSPHIDE LEDS

O. V. Konoreva, Ye. V. Malyi, Ya. M. Olikh, I. V. Petrenko, M. B. Pinkovska, O. I. Radkevych, V. P. Tartachnyk

Abstract. Electroluminescence spectra of red GaP light-emitting diodes were investigated. Besides the main emission line $h\nu = 1.845$ eV, it was detected the additional short-wave component $h\nu = 2.206$ eV the existence of which is connected with donor-acceptor transitions between Zn-Sn pairs. It was observed intensity increase of this line at low currents ($I < 50$ mA) and fall for high currents ($I > 90$ mA) due to the thermal effect. The nature of the spectral lines anomalous broadening was discussed.

Keywords: gallium phosphide, GaP, light-emitting diode, LED, electroluminescence, EL, recombination, spectrum, exciton, light emission

ОСОБЕННОСТИ ЭКСИТОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ КРАСНЫХ ФОСФИД-ГАЛЛИЕВЫХ СВЕТОДИОДОВ

О. В. Конорева, Е. В. Малий, Я. М. Олих, И. В. Петренко, М. Б. Пинковская, А. И. Радкевич, В. П. Тартачник

Аннотация. Исследовались спектры электролюминесценции красных фосфид-галлиевых светодиодов. Кроме основной линии излучения $h\nu = 1,845$ эВ, обнаружено дополнительную коротковолновую компоненту $h\nu = 2,206$ эВ, существование которой связано с донорно-акцепторными переходами между парами Zn-Sn. Наблюдается возрастание интенсивности этой линии при малых токах (до ~ 50 мА) и падение – при больших (более 90 мА), обусловленное тепловым эффектом. Обсуждается природа аномального уширения спектральных линий.

Ключевые слова: фосфид галлия, GaP (Zn, O), светодиод, электролюминесценция, рекомбинация, спектр, экситон, свечение

Вступ

В основі принципу дії напівпровідникового пристрою з *p-n*-переходом лежить використання імпульсів, близьких за величиною до значення потенціального бар'єру на межі *p*- та *n*- областей. Застосування екситонних приладів дозволить зменшити цей поріг, принаймні, на порядок і, в перспективі, здійснити перехід на дискретні елементи електроніки нового покоління – екситонні транзистори, швидкодіючі комутатори, генератори та ін., які використовуватимуть значно менші потужності. На сьогодні сконструйовані і використовуються екситонні квантові генератори з коефіцієнтом корисної дії $\eta = 30\%$ [1].

Також стає можливим одержання екситонної речовини у трьох станах – газоподібному, рідкому і твердому з принципово іншими властивостями. Наприклад, якщо забезпечити умови, при яких носії струму стануть спареними, метал набуде властивостей діелектрика. Надтекучість екситонного газу зумовить відсутність опору при переміщенні екситонних пакетів і відповідне зменшення втрат потужності в процесі обробки та передачі інформаційних потоків.

Враховуючи, що у фосфіді галію реалізуються різні механізми випромінювальної рекомбінації, в т. ч. екситонний, – його можна вважати модельним напівпровідником. Саме тому він є зручним об'єктом для дослідження екситонних станів. У світлодіодах, виготовлених на основі GaP, реалізується механізм свічення екситонів, зв'язаних на ізоелектронних домішках [2,3], які, порівняно з вільними, володіють рядом особливостей. Окремі з них досліджувались у поданій роботі.

Експеримент

Об'єктами досліджень були червоні GaP-світлодіоди, вирощені на підкладинці, одержаній методом Чохральського шляхом подвійної рідинної епітаксії; *n*-область структури легувалась телуrom і азотом, *p*-область – цинком та киснем. Вимірювання спектрів елек-

тролюмінесценції здійснювалося в інтервалі температур $77 \div 300$ К спектрометром BLK-C (F1000-VIS NIR-1) виробництва Stellar Net Inc. для діапазону $190 \div 850$ нм.

Результати

Червоний колір випромінювання фосфідгалієвих світлодіодів забезпечується легуванням *p*-області структури киснем і цинком одночасно. Обидва атоми, займаючи сусідні вузли у ґратці, утворюють глибоку пастку, на якій зв'язується екситон. Його рекомбінація при $T = 300$ К формує лінію $h\nu = 1,797$ еВ. При кімнатній температурі спектр діода GaP (Zn,O) має вигляд широкої асиметричної безструктурної смуги із максимумом $h\nu = 1,797$ еВ (рис. 1).

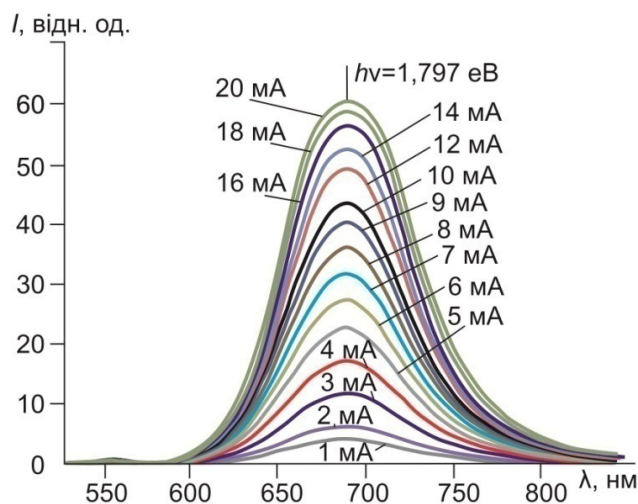


Рис. 1. Спектральний розподіл інтенсивності світіння червоного світлодіода при $T = 300$ К в діапазоні струмів $I = 1,5 \div 20$ мА.

На рис. 2 показані спектри світіння світлодіода GaP (Zn, O), зняті при $T = 77$ К і різних струмах через *p-n*-перехід ($I = 1 \div 20$ мА). Пунктирною лінією показані розподіл Гауса і розподіл Лоренца, розраховані за параметрами кривої $I = 20$ мА. Кожен спектр містить дві лінії з максимумами: основну $h\nu_1 = 1,845$ еВ та додаткову $h\nu_2 = 2,206$ еВ.

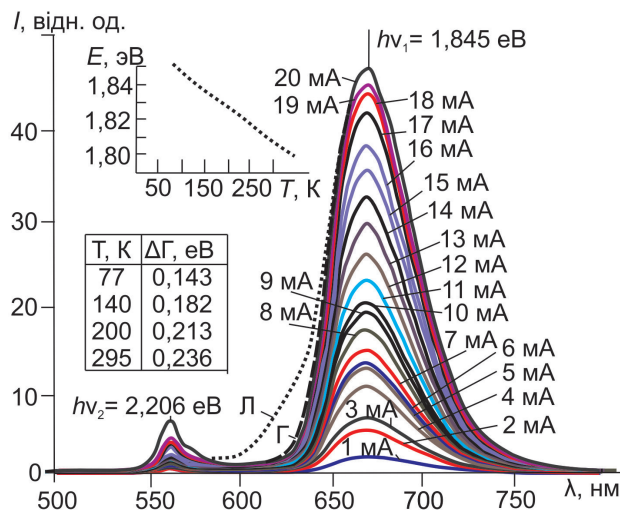


Рис. 2. Спектри випромінювання червоного світлодіода, зняті в діапазоні струмів $I = 1 \div 20$ мА при $T = 77$ К. Лінія Л – крива розподілу Лоренца, Г – Гауса для струму $I = 20$ мА. На вставці ліворуч вгорі – температурна залежність положення максимуму основної смуги випромінювання; ліворуч внизу – залежність ширини спектральної кривої $\Delta\Gamma$ від температури зразка.

Головну смугу пов'язують із випромінюванням екситона, зв'язаного на комплексі Zn-O [2]. Її ширина при $T = 77$ К становить $\Delta\Gamma = 0,143$ еВ. Оцінка рекомбінаційного часу життя, проведена згідно зі співвідношенням $\Delta\Gamma \cdot \Delta\tau \sim h$, дає результат $\tau_{екс}^{рек} \approx 3 \cdot 10^{-14}$ с, який, принаймні на чотири порядки менший від часу життя вільного екситона в напівпровідниках $\tau_{екс} = 10^{-4} \div 10^{-10}$ с [4,5]. При нагріванні зразка до кімнатної температури ширина лінії зростає, що тягне за собою зменшення часу життя до $1,7 \cdot 10^{-14}$ с.

Відомо, що на величину $\Delta\Gamma$ впливає ряд факторів, серед яких – внутрішньокристалічні поля, створені флуктуаціями розподілу дефектів і домішок, дислокації, теплові коливання ґратки та ін. У нашому випадку її аномально велика ширина не може бути зумовленою лише тепловим ефектом – зміна температури від 77 К до 300 К змінює $\Delta\Gamma$ лише в 1,7 рази.

Для порівняння відзначимо, що попередньо визначена нами ширина лінії екситона,

зв'язаного на атомі азота в зеленому діоді GaP:N при 300 К становить 0,064 еВ; у монокристаллах GaP – $\Delta\Gamma = 0.013$ еВ [6]. Таке велике розширення екситонної смуги у діодах GaP (Zn, O) не може бути лише наслідком впливу поля p-n-переходу. В зеленому зразку вона значно менша [7]. Очевидно, що пояснення слід шукати в різній природі центрів локалізації екситона. Зупинимось детальніше на цьому питанні.

Атом азоту в GaP – ізовалентна домішка відносно фосфору, тому він із однаковою ймовірністю займає вузол P, як у n-, так і в p-області, а також у збідненій частині p-n-переходу; розподіл пар Zn-O принципово інший. Насамперед, вони формуються лише в p-області структури, позаяк цинк – основна акцепторна домішка цієї частини діода. Тому на межі із n-областю концентрація комплексів Zn-O зменшується до нуля, внаслідок чого формується їхній градієнт.

Другий важливий фактор, що ефективно впливає на ширину лінії екситона, зв'язаного на Zn-O, – це структура комплексу. Його можна розглядати як окрему електронну пастку і, водночас, як симетричну дипольну молекулу, утворену йонізованим донором O та акцептором Zn. Тому, коли у GaP (N) екситон локалізується лише на нейтральному центрі N, то у GaP (Zn, O) він утримується двома зарядженими атомами. Відтак в останньому випадку вноситься додаткова невизначеність у енергію зв'язку екситона, пов'язана з неоднаковими значеннями дипольних моментів. Дійсно, екситон, зв'язаний на двох найближчих атомах Zn та O, відстань між якими становить $\frac{1}{4}$ діагоналі куба, матиме більшу енергію зв'язку, ніж вона повинна бути для екситона на диполі з більшим плечем.

Суттєвий внесок у розширення лінії випромінювання повинні також давати коливання атомів Zn та O. Полярний комплекс Zn-O, на відміну від нейтрального N, у складі спектру фононних коливань, окрім акустичних гілок, повинен містити оптичні коливання значно вищих енергій, що зумовить ще один додатковий внесок за рахунок невизначеності оптичних частот і відповідне розширення лінії випромінювання.

Слід зазначити також, що в електричному полі p - n -переходу, окрім впливу ефекту Штарка, змінюється довжина плеча дипольної молекули $Zn-O$ та відбувається модуляція коливальних частот. Дія обох факторів залежить від місця розташування диполя і є неоднаковою для різних відстаней від межі p - n -переходу. Ця обставина також створює невизначеність енергії екситона і відбивається на розширенні лінії випромінювання. Як видно з рис. 2, форма основної смуги випромінювання $h\nu = 1,845$ еВ узгоджується з розподілом Гауса, властивим системам, де розширення кривих зумовлене доплерівським зсувом частот рухомих випромінювачів

$$\Delta\nu_D = \nu_0 \cdot \sqrt{2 \ln 2 \frac{KT}{M}}, \text{ де } M - \text{ маса частинки}$$

Коливання зв'язаного екситона відбувається разом з рухом квазімолекули $Zn-O$. Проте велике значення маси зумовлює малу величину

відносного зсуву частот $\frac{\Delta\nu}{\nu_0} \approx 10^{-16}$ і ефект

виявляється доволі слабким порівняно з експериментально визначеним нами

($\frac{\Delta\nu}{\nu_0} \approx 0,66$, рис. 2). Отже доплерівське

розширення лінії, очевидно, істотно не впливає на ширину ліній.

У міру зниження температури зразка у короткохвильовій частині спектра інтенсивності електролюмінесценції червоного діода виникає додаткова смуга випромінювання $h\nu_2 = 2,206$ еВ (рис. 2). На рис. 3 показано її форму при різних значеннях струму через p - n -перехід ($I = 50 \div 200$ мА) та зміну положення максимуму випромінювання.

Видно, що зростання рівня інжекції супроводжується збільшенням інтенсивності свічення та зсувом $h\nu_{\max}$ у бік більших енергій. При великих струмах (при $I \geq 90$ мА) переважний вплив на випромінювання чинить нагрівання зразка. Для оцінки впливу нагрівання діода на положення ліній випромінювання скористаємось залежністю ширини забороненої зони від температури [8, 9]:

$$E_g = 2,925 \pm 0,003 - 1,17 \cdot 10^{-6} T^2.$$

Одержуємо:

$$\left(\frac{dE_g}{dT} \right)_{77K}^{GaP} = 1,8 \cdot 10^{-4} \frac{eB}{град}.$$

Згідно з нашими даними для основної лінії $h\nu_1 = 1,845$ еВ (рис. 2):

$$\frac{dE_{\max}}{dT} = 2,2 \cdot 10^{-4} \frac{eB}{град}$$

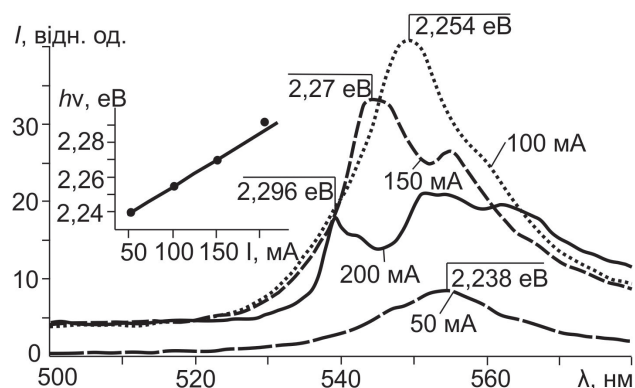


Рис. 3. Залежності інтенсивності випромінювання короткохвильової смуги червоного діода від довжини хвилі, отримані при різних рівнях інжекції ($I = 50 \div 200$ мА, $T = 77$ К). На вставці – залежність положення максимуму короткохвильової смуги від величини струму.

Зробити точніші оцінки температурного зсуву лінії $h\nu_2 = 2,206$ еВ виявилось неможливим внаслідок її малої інтенсивності та значної ширини максимуму. Проте зміщення у протилежний бік відносно зсуву основної лінії $h\nu_1 = 1,845$ еВ при зростанні струму до $I = 90$ мА дозволяє висунути одну з можливих версій її походження. Порівнюючи одержаний результат із даними робіт [9-11], в яких зміщення спектральних ліній кристалів GaAs та GaP зумовлене рекомбінацією на донорно-акцепторних парах, можна припустити, що лінія $h\nu_2 = 2,206$ еВ, присутня у досліджуваних зразках, пов'язана з донорно-акцепторним механізмом рекомбінації. Найімовірнішими кандидатами для утворення такої пари можуть бути акцептор Zn ($E_a = 61,7$ еВ) та неконтрольований донор Sn ($E_d = 69$ меВ), який може проникати з приконтатної області приладу.

З погляду практичного використання діодів GaP, важливе значення може мати залежність

світлової ефективності від струму. Подібна залежність, знята при 300 К, має вигляд кривої з максимумом при $I = 80 \div 90$ мА (рис. 4).

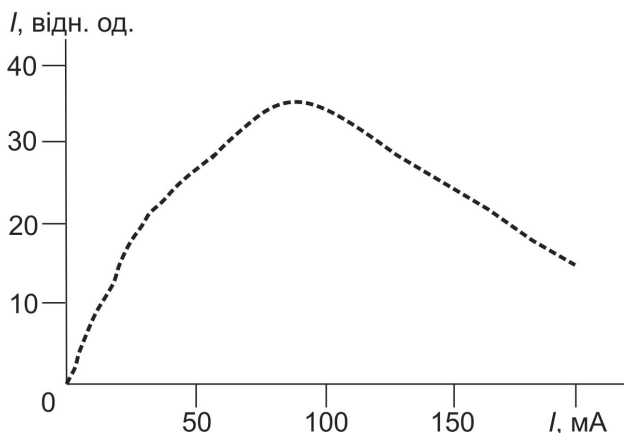


Рис. 4. Залежність інтенсивності випромінювання червоного діода GaP від рівня збудження.

Падіння інтенсивності свічення в області великих струмів зумовлене зростанням температури діода внаслідок виділення Ленц-Джоулевого тепла. Зміна положення рівня Фермі зумовлює зміну зарядового стану пари Zn-O, а відтак і зменшення ймовірності зв'язування екситона на цьому комплексі.

Висновки

Основна смуга випромінювання червоних фосфід-галієвих світлодіодів характеризується аномально великою шириною, що може бути зумовлено внутрішньою структурою пастки Zn-O, на якій зв'язується екситон. Енергія зв'язку екситона на диполях Zn-O з різними електричними моментами неоднакова. Додаткову невизначеність енергії ΔE вносить також різна орієнтація диполів у полі p-n-переходу.

Внаслідок одностороннього легування діода цинком та киснем у збідненій області p-n-структури невідворотно виникає градієнт розподілу пар Zn-O, що відіграє важливу роль у ефекті розширення спектральної лінії. Існування оптичної компоненти коливань полярної молекули Zn-O передбачає внесок у загальне розширення ліній при зміні коливальних параметрів пар, розташованих у різних точках p-n-переходу.

У червоних світлодіодах GaP (Zn,O) спектр випромінювання, окрім основної смуги $h\nu_1 = 1.845$ еВ, зумовленої рекомбінацією екситона, зв'язаного на парі Zn-O, містить короткохвильову компоненту $h\nu_2 = 2.206$ еВ, в основі механізму випромінювання якої можуть бути донорно-акцепторні переходи між основною домішкою легування Zn та неконтрольованим донором Sn. Головна особливість цієї лінії – зростання інтенсивності при малих струмах (до 50 мА) та, зумовлене тепловим ефектом, падіння – при великих ($I \geq 90$ мА).

Список використаної літератури

- [1] A. Armitage, T. A. Fisher, M. S. Skolnick, D. M. Whitaker, P. Kinsler and J. S. Roberts. Exciton polaritons in semiconductor quantum microcavities in a high magnetic field // *Phys. Rev. B.* 55 16395 (1997)
- [2] A. Berg, P. Din. *Svetodiody* // Moskva, «Mir», s. 98 (1979)
- [3] O. N. Yermakov, V. P. Sushkov. *Poluprovodnikovye sinteziruyushchiye indikatoriy* // «Radio i sviaz», M., s. 239, (1990)
- [4] V. P. Kochereshko, Ye. L. Ivchenko, D. R. Yakovlev, F. Lavallar. *Rezonansnaya opticheskaya orientatsiya i vystraivaniye eksitonov v sverkhreshetkakh* // *Fizika tverdogo tela* 40 s. 2228-2235 (1998)
- [5] S. V. Zaitsev, G. Shomich, A. Forkhel, G. Baher. *Magnitooptika i dinamika magnitnogo poliarona v polumagnitnyh kvantovyh tochkah CdSe/ZnMgS* // *Pisma v ZhETF*, 58, s. 402-406 (2007)
- [6] I. A. Sukach. Radiation-induced transformation of radiative exciton complexes bound to nitrogen in GaP:N green light-emitting structures // *Journal of Luminescence* 85 121-128 (1999)
- [7] O. M. Gontaruk, A. V. Kovalenko, O. V. Konoreva, E. V. Malyj, I. V. Petrenko, M. B. Pinkovska, V. P. Tartachnyk. *Electroluminescence of commercial GaP green light-emitting diodes* // *Journal of Applied Spectroscopy*, Vol. 80, No. 6, pp. 851-854 (2014)
- [8] O. Madelung *Fizika poluprovodnikovykh soedineniiy elementov III I V grupp* // Moskva, «Mir», s. 477 (1967)

[9] Zh. Pankov. Opticheskie protsessi v poluprovodnikakh // Moskva, «Mir» (1973)

[10] K. Maeda Temperature dependence of pair band luminescence in GaP // J. Phys. Chem. Solids 26 (1965) 595

[11] Natchan M. J., Morgan T. N. Excitation Dependence of Photoluminescence in n- and p-type Compensated GaAs. // Physics of Quantum Electronics. eds. Kelley P. L., Lax B. and Tannenwald P. E. Me Jraw-Hill., 478 (1966)

Стаття надійшла до редакції 19.01.2016 р.

УДК 621.315.592

FEATURES OF THE RED PHOSPHIDE GALLIUM LIGHT-EMITTING DIODES' EXCITON EMISSION

*O. V. Konoreva¹, Ye. V. Malyi¹, Ya. M. Olikh², I. V. Petrenko¹,
M. B. Pinkovska¹, O. I. Radkevych³, V. P. Tartachnyk*

¹Institute for Nuclear Researches, NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

²Institute of Semiconductor Physics NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

³SE “RI of Microdevices” STC “Institute for Single Crystals” NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

Summary

We studied electroluminescence spectra of GaP LEDs made by double liquid epitaxy on a substrate grown by Czochralski method. N-region of the junction was doped by nitrogen and tellurium atoms, and p-region – by zinc and oxygen. The experiment was carried out by the spectrometer BLK-C (F1000-VIS NIR-1) in 77 ÷ 300 K temperature interval. Simultaneous zinc and oxygen doping is known to provide red emission. Both atoms occupy neighboring nodes in the crystal lattice and create a deep trap which bounds an exciton. Its recombination at 300 K forms irradiation $h\nu = 1.797$ eV. At 77 K, except the main band $h\nu = 1.845$ eV, the additional short-wave band $h\nu = 2.206$ eV was found. It is connected with donor-acceptor transitions among Zn-Sn pairs. At low currents through the p-n-junction (< 50 mA) this band grows, when $I \geq 90$ mA emitting intensity drops.

The main luminescence band is anomalously wide and this might be connected with internal Zn-O trap structure on which an exciton is bounded, with unequal exciton bond energy on Zn-O dipoles with different electrical moments and with various dipole orientations in the field of p-n-junction. Due to the one-side zinc and oxygen doping, the gradient of Zn-O pair distribution appears in the depleting region, which influences on the spectral line broadening. Zn and O atoms vibrations are also essential. Polar Zn-O complex, except acoustic branches in phonon spectra, ought to possess optical oscillations with much higher energies and contributes to additional emitting broadening.

Keywords: gallium phosphide, GaP, light-emitting diode, LED, electroluminescence, EL, recombination, spectrum, exciton, light emission

УДК 621.315.592

ОСОБЛИВОСТІ ЕКСИТОННОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ ЧЕРВОНИХ ФОСФІД-ГАЛІЄВИХ СВІТЛОДІОДІВ

О. В. Конорева¹, Є. В. Малий¹, Я. М. Оліх², І. В. Петренко¹, М. Б. Пінковська¹, О. І. Радкевич³,
В. П. Тартачник¹

¹Інститут ядерних досліджень НАН України, Київ, Україна

²Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України, Київ, Україна

³ДП “НДІ Мікроприладів” НТК “Інститут монокристалів” НАН України, Київ, Україна

Реферат

Досліджувалися спектри електролюмінесценції червоних GaP-світлодіодів, вирощених шляхом подвійної рідинної епітаксії на підкладинці, одержаній методом Чохральського; n-область структури легувалась телуром і азотом, р-область – цинком та киснем. Вимірювання здійснювалося в інтервалі температур $77 \div 300$ К спектрометром BLK-C (F1000-VIS NIR-1).

Відомо, що червоний колір випромінювання GaP-світлодіодів забезпечується легуванням р-області структури киснем і цинком одночасно. Обидва атоми, займаючи сусідні вузли у ґратці, утворюють глибоку пастку, на якій зв’язується екситон. Його рекомбінація при $T = 300$ К формує випромінювання з $h\nu = 1,797$ еВ. При $T = 77$ К, окрім основної смуги $h\nu_1 = 1,845$ еВ, виявлено додаткову короткохвильову компоненту $h\nu_2 = 2,206$ еВ, існування якої пов’язується з донорно-акцепторними переходами між парами Zn-Sn. Виявлено, що при малих струмах через р-n-перехід (до 50 мА) вона зростає; при великих струмах ($I \geq 90$ мА) спостерігається падіння її інтенсивності.

Основна смуга випромінювання червоних фосфід-галієвих світлодіодів характеризується аномально великою шириною, що може бути зумовлено внутрішньою структурою пастки Zn-O, на якій зв’язується екситон, неоднаковою енергією зв’язку екситона на диполях Zn-O з різними електричними моментами та різною орієнтацією диполів у полі р-n-переходу.

Внаслідок одностороннього легування діода цинком та киснем у збідненій області р-n-структури невідворотно виникає градієнт розподілу пар Zn-O, що також відіграє важливу роль у ефекті розширення спектральної лінії; суттєвий внесок повинні також давати коливання атомів Zn та O. Полярний комплекс Zn-O у спектрі фононних коливань, окрім акустичних гілок, повинен містити оптичні коливання значно вищих енергій, що зумовлює додатковий внесок у розширення лінії випромінювання.

Ключові слова: фосфід галію, GaP (Zn-O), світлодіод, електролюмінесценція, рекомбінація, спектр, екситон, свічення