

Изобретение относится к области полупроводниковых электронных приборов и источников света.

Наиболее близким по технической сущности к заявляемому является инжектирующий элемент (p-n-переход) для полупроводниковых приборов, который содержит сформированную на подложке структуру с областями из полупроводниковых широкозонных материалов типа A^2B^6 , способную инжектировать носители заряда при приложении напряжения.

Недостатком этого элемента является его низкая эффективность электрической инжекции неосновных носителей заряда в монополярный полупроводник.

Задачей изобретения является обеспечение эффективной электрической инжекции неосновных носителей заряда в монополярный полупроводник, а также светодиодов на основе ZnS. с высокой эффективностью и распространением цветности на синий участок спектра, а также улучшение варисторов.

Поставленная задача решается тем, что в инжектирующем элементе для полупроводниковых приборов, содержащем сформированную на подложке структуру с областями из полупроводниковых широко-зонных материалов типа A^2B^6 , способную инжектировать носители заряда при приложении напряжения, согласно изобретению, области структуры представляют собой элементы кристаллической текстуры или эпитаксиальные слои и выполнены из изотипного, одинакового полупроводникового материала толщиной от долей микрона до нескольких микрон, определяемой толщиной области объемного заряда, между областями расположен промежуточный слой толщиной от 10 до 100 ангстрем, выбираемой из условия обеспечения туннельного прохождения электронов и дырок.

Кроме того, в инжектирующем элементе в качестве полупроводникового материала использован сульфид цинка.

Поставленная задача решается также тем, что в способе получения инжектирующих элементов, включающем формирование на подложке структуры из полупроводникового материала сульфида цинка, согласно изобретению, структуру формируют в виде кристаллической текстуры путем осаждения из газообразной фазы при температуре 180-300°C.

Инжектирующий элемент выполнен в виде двухслойной или многослойной структуры из изотипных идентичных полупроводниковых материалов, толщиной в диапазоне от долей микрона до нескольких микрон. Толщина его определяется толщиной объемных зарядов у границы между слоями или между отдельными кристаллитами, составляющими слой. Толщина объемного заряда зависит от поверхностных зарядов, объемных параметров полупроводника и прикладываемого внешнего напряжения и определяется по математической формуле

$$r = \left[\frac{2 \varepsilon \varepsilon_0 (\varphi_0 + e U_R)}{e^2 N_d} \right]^{\frac{1}{2}},$$

где r - толщина объемного заряда;

N_d - концентрация доноров;

φ_0 - обедняющий потенциальный барьер у границы между слоями в отсутствии внешнего поля;

U_R - внешнее запирающее напряжение на барьере;

e - заряд электрона;

ε - диэлектрическая проницаемость материала слоев.

Между контактирующими слоями поддерживается расстояние порядка десятков ангстрем для обеспечения туннельного проникновения через границу как электронов, так и дырок.

Двухслойную систему выполняют последовательным нанесением на подложку двух слоев из одного материала с одинаковым типом проводимости. Подложка выполнена проводящей и обеспечивающей омический контакт. Для случая эпитаксиального наращивания слоев подложку подбирают с учетом параметров решетки, легирования и прозрачности. Последнее необходимо, в основном, для светодиодов. Для поликристаллической текстуры подбирают стеклянные подложки без покрытий или с прозрачным покрытием из проводящих окислов, учитывая коэффициенты расширения. Второй контакт наносят в вакууме или из раствора. Так как большинство полупроводниковых широкозонных соединений A^2B^6 - n-типа проводимости, их легируют в процессе нанесения на подложку донорными примесями. Например ZnS - хлором или алюминием, а ZnO - алюминием или индием. В отсутствие возбуждений это обеспечивает запирающий симметричный изгиб энергетических зон по обе стороны границы между слоями.

На фиг.1 показана структурная схема инжектирующего элемента. Учитывая n-тип проводимости и полярность подаваемого напряжения (положительный полюс на подложке), роль генератора и инжектора выполняет слой 2. Дырки поступают через границу 4 в слой 3 и рекомбинируют с электронами на акцепторах. Это и есть исходная двухслойная структура инжектирующего элемента, выполненная из изотипных идентичных полупроводниковых составляющих. Если их осуществляют на основе сульфида цинка, получают светодиод с высокой эффективностью свечения. Если такие инжектирующие элементы сформировать в керамику из окиси цинка, получают варисторы с присущей им спецификой.

На фиг.2а представлен симметричный запирающий изгиб энергетических зон по обе стороны от контактной границы. Такая симметрия находится в соответствии с условием идентичности слоев. Установка на идентичность нужна для легкости понимания и для упрощения технологии изготовления элемента инжекции. Полезными могут оказаться и отличающиеся запирающие изгибы зон, связанные с различным легированием как по донорам, так и по акцепторам. В последнем случае имеют дело только с изотипностью устройства, а переход называют изотипным гомопереходом.

Рассмотрим динамику зонной энергетической схемы гомоперехода при наложении электрического напряжения. При постоянном напряжении симметричная схема энергий становится существенно не симметричной, как показано на фиг.2б и фиг.2в. Каждая из двух частей перехода будет теперь выполнять свои функции. Слой полупроводника со стороны положительного контакта включается в запирающее направление. На него накладывается наибольшая часть приложенного напряжения и при достаточной величине поля идет непрерывный лавинный процесс. Образующиеся при этом свободные неравновесные

электроны и дырки дрейфуют в сильном поле в противоположных направлениях, электроны - к контакту, дырки - к границе между слоями. Слой полупроводника, в который инжектируют дырки, содержит вблизи границы вызванный полем оптимальный для рекомбинации с дырками энергетический изгиб зон (фиг.2в). Рекомбинация идет через центры, которые имеют обычно большое сечение захвата для дырок и излучательный переход для электронов.

На фиг.2 можно видеть, что минимальные толщины слоев, составляющие изотипный гомопереход, определяются толщинами объемных зарядов вблизи туннелируемой границы. Именно в этих областях развиваются основные рабочие процессы: ударная ионизация, возникновение и движение неосновных носителей заряда, туннелирование, сближение и рекомбинация электронов и дырок. Рассмотрим эти эффекты (фиг.2в, фиг.3). Начальный поток свободных электронов исходит от участка обогащения 1 левой части перехода. Электроны туннелируют сквозь вершину энергетического угла 2, стороны которого образованы изгибами краев зон проводимости у контактной границы. За этим следует развитие лавины электронов и дырок. Дырочная половина лавины, дрейфуя и ускоряясь в сильном, поле от мест ионизации в обратном смещенной части перехода 6, на больших скоростях приближается к границе и туннелирует в валентную зону прямо смещенного кристаллита 7. Достижение дырками больших скоростей и энергий позволяет избежать существенных потерь на бесполезную рекомбинацию на границе. В зоне обогащения (левая часть), где отсутствует сильное поле, дырки мгновенно термолизуются и рекомбинируют в потоке 8 на центрах люминесценции с электронами (поток 9).

Самый широкозонный среди соединений A^2B^6 прямозонный сульфид цинка, обладает высокой вероятностью излучательных переходов, как межзонных, так и на примеси. ZnS при обычных температурах может излучать в любой части видимого спектра. У менее широкозонных представителей группы A^2B^6 (например, ZnSe, ZnTe, CdS) температурное тушение синих, голубых и зеленых центров свечения становится существенным. Применяемые для ZnS традиционные сильнополевые электролюминесцентные процессы недостаточно эффективны (менее 0,1-0,2%) и ограничены по цветности. Эффективное возбуждение ZnS через p-n переход исключается из-за его монополярности. Известные попытки найти способы введения неосновных носителей в монополярные полупроводники сказались малоэффективными [1].

Важно было решить вопрос о приведении возбужденных полем электронов и дырок к эффективной излучательной рекомбинации на центрах свечения. Такие условия вполне реализуются, когда используют заявляемый инжектирующий элемент для полупроводниковых приборов.

Для понимания физики предлагаемого инжектора неосновных носителей необходимо конкретнее представить структурные элементы и присущие им электронные процессы.

Важнейшей составляющей инжектирующего элемента является граница между изотипными составляющими гомоперехода. Свойственные ей эффекты квантования и туннелирования свидетельствуют о том, что ее характерные толщины заключены в диапазоне 10-100 ангстрем. Качество таких границ определяется их структурой.

Исследователи занимались вопросами туннелирования через тонкие прослойки объемных зарядов (туннельные диоды) и через широкозонные пленки на границе металла с полупроводником. Затем изучались би кристаллы германия, кремния, арсенида галлия, выращенных на сдвоенных затравках с наклоном осей от 0,1 до 25 градусов. Наряду с исследованиями проводимости сквозь границу бикристаллов, была установлена и изучена "вырожденная проводимость" вдоль границ.

В связи с исследованием сверхрешеток и одиночных гетерограниц, особый интерес вызвал вопрос о проводимости в направлении, параллельном границам. Слишком непривычными казались громадные подвижности, превосходящие $10^6 \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$ и большие концентрации двумерного электронного газа, эквивалентного объемной концентрации порядка 10^{17} см^{-3} . С другой стороны растет интерес к процессам переноса вдоль осей сверхрешеток или последовательностей отдельных квантовых ям. Оба процесса проводимости квантового (перпендикулярного границам) и классического (параллельного границам) имеют место при функционировании предлагаемого инжектора неосновных носителей.

Наиболее близки к такому инжектору бикристаллы или двойники, растущие от затравок со среднеугловыми наклонами осей от 1 до 25 градусов. Образующиеся вдоль границ ряды ненасыщенных связей (расположенных друг от друга на расстояниях, равных приблизительно межатомным расстояниям), частично заполняются электронами и образуют систему заполненных поверхностных уровней в запрещенной зоне. Такие образования можно рассматривать, как внутреннюю поверхность, которая отличается от внешней поверхности тем, что не находится в химическом взаимодействии с внешней средой. В этом смысле внутренняя поверхность в виде двумерной границы зерен может быть приравнена к чистой поверхности в сверхвысоком вакууме, типа "поверхности скола". Анализ данных о соединениях цинка (ZnS, ZnSe, ZnTe, ZnO) свидетельствует о том, что их свободные грани скола имеют небольшой изгиб энергетических зон (0,1-0,3 эВ). Это близко к нашим опытным данным о поверхностных электронных состояниях на гранях ZnS. Двумерной проводимости таких поверхностей свойственна: нечувствительность к температуре вплоть до жидкого гелия, независимость от объемного легирования образца, а также омичность на допредпробойных участках вольт-амперных характеристик (ВАХ). Итак, граница раздела двух кристаллических сред, даже идентичных, является теперь независимым объектом исследования, так как обладает своими структурой, химическими связями, состояниями электронов и параметрами переноса. Она является важнейшим структурным элементом предлагаемого инжектирующего элемента для неосновных носителей заряда, в том числе и для такого широкозонного излучателя, как ZnS.

Пример 1. Рассмотрим сульфид цинка в режиме светодиода. Инжектирующий элемент на сульфиде цинка обеспечивает хорошие условия для перемещения освобождаемых полем дырок к местам их эффективной излучательной рекомбинации. На фиг.3 представлена зонная энергетическая схема потоков, которые переносят носители заряда к местам их размножения и рекомбинации при наложенном постоянном электрическом поле. Обогащенная электронами прослойка 1 вблизи границы перехода дает исток электронов для двух потоков: туннельно-затравочного потока 1Γ для развития ударной ионизации в обратно смещенной

части перехода и потока рекомбинации I_9^n . Последний зависит от встречного потока протуннелировавших и термолизованных дырок I_8^p . Дырки в данном случае, как неосновные носители, являются второй частью общего потока лавины электронов I_4^n и дырок I_6^p . В стационарном состоянии они будут нарастать вместе с полем:

$$I_4^n = M I_2^n, \text{ а } I_6^p = M I_2^p,$$

где M - коэффициент умножения, определяемый, как отношение числа выходящих из области сильного поля электронов n_4 к числу входящих n_2 . Для описания следует ввести еще коэффициент ударной ионизации α , равный числу электронно-дырочных пар, созданных в сильном поле электронов на одном сантиметре пути. Таким образом, M будет зависеть также от ширины области сильного поля и может принимать значения от единицы (ионизации нет) до бесконечности (пробой тока). В общем случае ионизация может создаваться ускоренными дырками. Однако, вследствие малой подвижности и увеличенной эффективной массы у дырок в ZnS, их вкладом в лавину можно пренебречь. Пользуясь еще одним термином N - числом ионизации на каждый, выходящий из области сильного поля электрон, получим

$$N = \frac{n_4 - n_2}{n_4} = 1 - \frac{1}{M},$$

N изменяется от 1 до 0. В случае однородного поля $N = \alpha d$, где d - протяженность поля. Используя выражение для коэффициента ударной ионизации, вычисленное Чуенковым считавшим, что все примеси ионизированы $d \sim \sqrt{U_0}$, где U_0 - напряжение, получим [4]:

$$N = \alpha d = a \exp\left(-\frac{b}{U_0}\right)$$

a и b - постоянные, независимые от поля, отсюда

$$M = \frac{1}{1-N} = \frac{1}{1-a \exp\left(-\frac{b}{U_0}\right)}.$$

Нетрудно видеть, что при достаточно больших напряжениях коэффициент умножения достигает высоких значений $M \gg 1$ и токи I_6^p и I_4^n экспоненциально растут. Умноженный поток электронов I_4^n устремляется к аноду или к очередной границе между кристаллитами, термолизуясь в поток I_{10}^n и питая прослойку обогащения у следующей границы. Дырочная составляющая лавины, восстанавливающая общий поток носителей через границу, в поле 10^6 В/см, устремляется к границе и туннелирует потоком I_6^p . В области сильного поля скорости носителей достигают насыщения около 10^7 см/с, тогда время пролета толщины 10^{-5} см составляет 10 пс. В кратковременных условиях движения бесполезная рекомбинация незначительна. Весь поток дырок I_7^p выходит в зону обогащения и термолизуется за время 10^{-11} с. Термолизованный к потолку валентной зоны поток дырок I_6^p выходит на акцепторы. Вследствие малых потерь на рекомбинацию у границы можно считать, что теоретический внутренний выход излучения в такой системе превышает 50-70 процентов.

Итак, для инжектирующего элемента можно определить следующие основные потоки носителей заряда:

- электронные - I_{10}^n - сквозной ток, который у границ кристаллитов (инжектирующих элементов) разделяется на поток рекомбинации I_9^n (утрачивается для переноса), и на поток первичных электронов I_2^n , который переходит в I_{10}^n - сквозной ток и в поток I_8^p (короткоживущих дырок).

$$I_{10}^n = I_9^n + I_2^n, \quad I_9^n = I_8^p \quad \text{оба эти потока рекомбинируя переходят в свет}$$

- дырочная короткоживущая компонента состоит из цепочки

$$I_6^p \rightarrow I_7^p \rightarrow I_8^p,$$

Она заканчивается потоком I_8^p , который примерно равен числу излучаемых квантов. Последние можно рассматривать как результат "работы" постоянного тока при прохождении через единичный инжектирующий элемент.

Некоторые установленные экспериментально эффекты, свойственны полупроводниковому инжектирующему элементу на основе сульфида цинка:

- активно функционируют все традиционные, внедряющиеся в кристаллическую решетку, центры люминесценции, как ионизируемые, так и дискретные;
- образцы эффективно электролюминесцируют на постоянном токе, а также на переменном токе звуковых частот;

- при синусоидальном или импульсном возбуждении пики напряжения совпадают с пиками волн яркости;
- свойственно появление низкочастотных, совпадающих по фазе, колебаний тока и яркости на начальном участке вольт-яркостной характеристики; с ростом напряжения частота растет, а амплитуда падает до исчезновения;

- эффективность электролюминесценции многопереходных инжектирующих элементов, например поликристаллических, возрастает с ростом рабочих напряжений, а также с понижением температуры вплоть до температуры жидкого гелия;

- при температурах ниже 200 К образцы переходят в состояние повышенных на порядки величины подвижностей и концентраций электронов, этому предшествуют возбуждения полем или излучениями;

- инжектирующему элементу присуща только термолизованная форма спектральных полос излучения, несмотря на участие сильнополевых процессов при возбуждении и движении носителей заряда;

- яркость электролюминесценции удовлетворительно описывается экспоненциальной функцией напряжения в первой степени и квадратичной функцией от тока

$$B \sim e^{kU}; \quad B \sim I^2$$

Пример 2. Варисторная керамика окиси цинка - одна из немногих поликристаллических структур, в которой реализуется и используется эффект квантово-механического туннелирования основных носителей. Механизм сверхлинейной проводимости стандартных ZnO варисторов описывают по структуре изотипного гомоперехода для единичной туннелируемой границы. Эту границу считают основным рабочим элементом: толщина около $2 \cdot 10^{-7}$ см, высота поверхностного барьера $\phi_0 \sim 0,8$ эВ, $N_d 10^{17} \text{ см}^{-3}$, ширина положительного пространственного заряда $2,5 \cdot 10$ см. Для создания достаточно мелких доноров эффективен Al. Варистор - многопереходный прибор с плотностью упаковки изотипных гомопереходов

$$\frac{1}{d} = 5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1},$$

где d - средний размер кристаллита. К недостаткам предложенных моделей туннелирования у варисторов можно отнести ряд фактов, не нашедших объяснения:

- Большинство моделей постулируют очень большой изгиб зон в обратно-смещенной ОПЗ, вплоть до инверсии в поверхностном слое. Тогда как известно, что в широкозонной ZnO экспериментально такого не наблюдалось и теоретически маловероятно. Требуются дополнительные условия для туннелирования через обратно-смещенную ОПЗ шириной

$$(\phi_0 + eU_0)^{\frac{1}{2}}.$$

- Нет убедительного объяснения падению крутизны ВАХ с повышением температуры. Отсутствует представление о пороговом напряжении U_c .

- Требуют своего объяснения ряд явлений в переходной области ВАХ:

- а) эффект отрицательной емкости;

- б) генерационные эффекты тока и свечения.

Эти "непонятные" эффекты можно качественно рассмотреть с позиций предлагаемого инжектирующего элемента с учетом процессов ударной ионизации и инжекции. Так как элемент работает как инжектор неосновных носителей, отпадает необходимость в инверсии. Туннелирование электронов проходит через приграничные области, включающие в себя частично области объемного заряда. Отсюда объяснимо влияние температуры на крутизну ВАХ. От температуры зависит обмен зарядами между свободными носителями и центрами захвата, входящими в объемный заряд. Это хорошо видно при анализе емкостных измерений.

Варисторные ВАХ разделяют на области слабых (термоактивационных) полей $E < E_c$, промежуточных или средних полей $E_c < E < E_c$ и область сильных (туннельных) полей $E > E_c$. С позиции предлагаемого инжектирующего изотипного гомоперехода, в области средних полей идут уже процессы перезарядки в области объемного заряда, что регистрируется по максимуму низкочастотной емкости и падению высоты межкристаллитных барьеров. Ощущаются начала ударно-ионизационных процессов. В запиорно-смещенной части перехода появляются свободные дырки (фиг.2б) и описание процессов обеспечивается объемными параметрами: $N_a, N_d, E, m_n^*, m_p^*, \tau_n, \tau_p, m_n, m_p$ и др.

Пороговым напряжением U_c следует считать момент, когда к туннелированию электронов добавляется туннельная инжекция дырок.

Максимум емкости должен наблюдаться у порога ударной ионизации акцепторов при максимальной плотности объемного заряда со стороны обратного смещения. Плотность положительного объемного заряда становится равной концентрации доноров. Соответственно уменьшается высота потенциального барьера и растет туннельный поток электронов. В процессах деионизации акцепторов появляются дрейфующие дырки. Максимальная емкость и порог туннельной инжекции дырок через границу отделены некоторым интервалом напряжений $U_{\max} < U_c$. При $U > U_c$ скорость дрейфа дырок становится достаточной для инжекции через границу. Растет двухступенчатый процесс ионизации, пока не наступит процесс ионизации решетки. Отрицательная емкость связана с двухступенчатой ударной ионизацией.

Генерационные эффекты (осцилляции тока) начинаются при напряжениях, близких к пороговым $U \approx U_c$, в связи с наступлением туннельной инжекции дырок. На фиг.3 представлены потоки электронов и дырок. Колебания тока наступают, если основной ток I_{10}^n ограничен. Наступающий приток дырок I_8^p истощает накопитель электронов, падает ток первичных электронов I_2^n , а вместе с ним и лавина - исчезает I_8^p . Растет I_2^n , пошла лавина и т.д. При росте напряжения накопление электронов стабилизируется, неустойчивость исчезает. Инжектирующий элемент становится устойчивым.

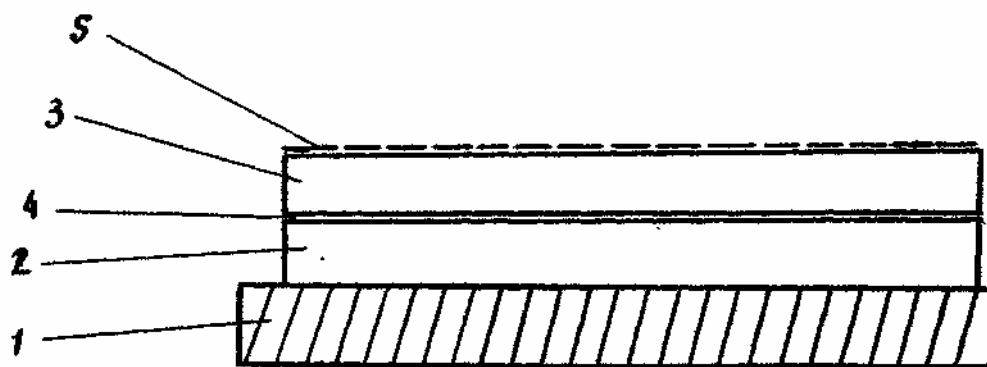
Рассмотрим технологический способ, позволяющий изготовить требуемые структуры инжектирующего элемента.

Первые поликристаллические пленки с типичными для изотипного гомоперехода вольт-амперными характеристиками были получены на основе сульфида цинка с голубой электролюминесценцией. Они получены одноступенчатым процессом по методу квазизамкнутого объема или "горячих стенок" в вакууме. Осаждались они на стеклянные подложки, подогретые до $180-300^\circ\text{C}$. Источником была шихта, содержащая порошкообразный сульфид цинка и примеси алюминия, хлора, меди, мышьяка, которая нагревалась до температур $850-1100^\circ\text{C}$. В зависимости от количества шихты и времени процесса, получают слои толщиной от 5 до 40 мкм и более. Мышьяк добавляют для получения зеленой полосы, в отсутствие мышьяка получают голубую полосу излучения.

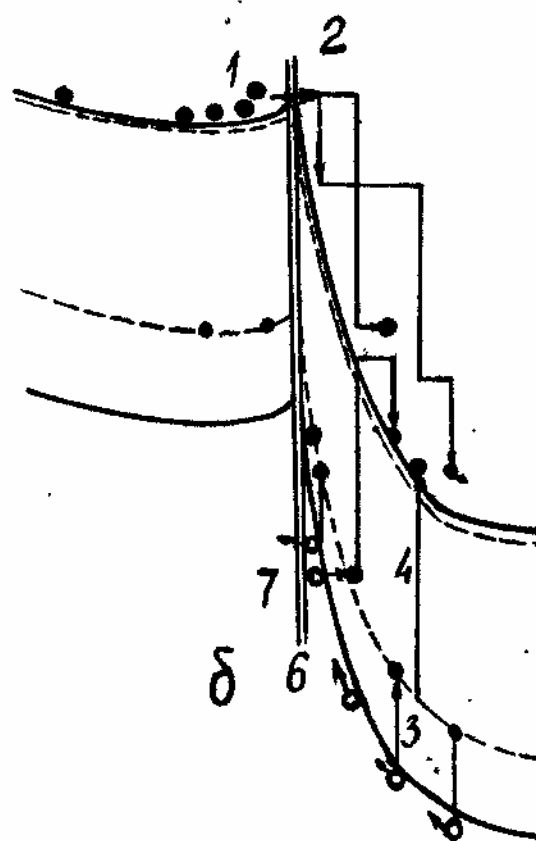
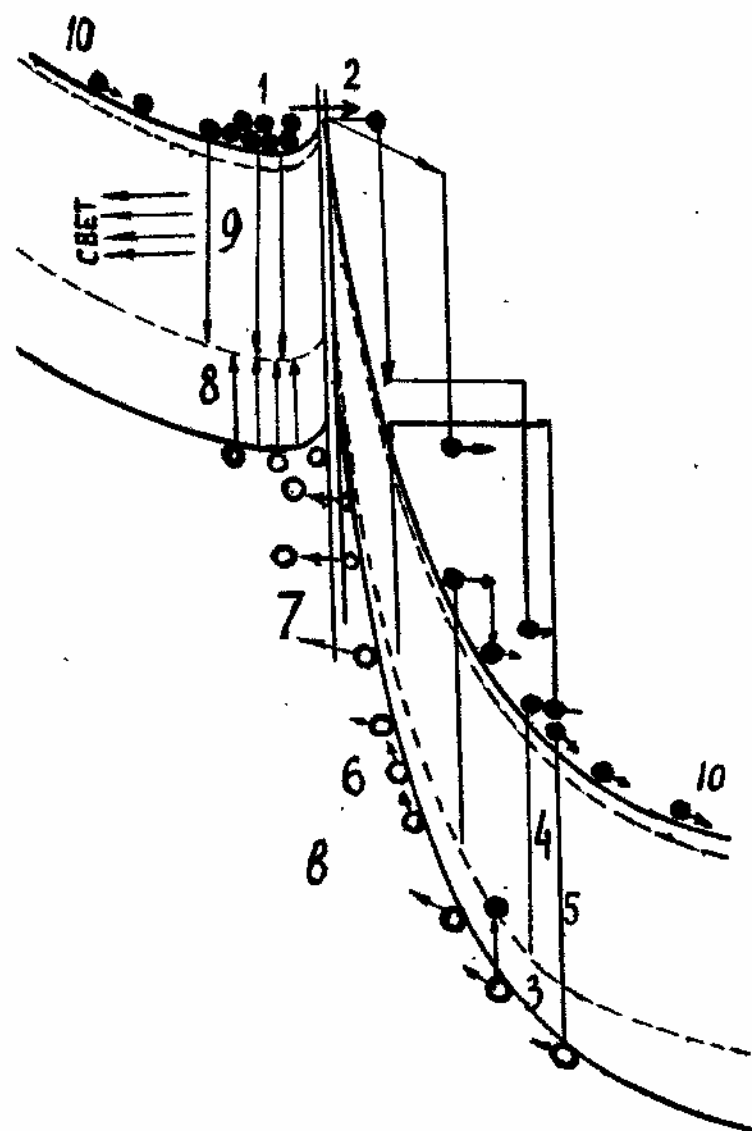
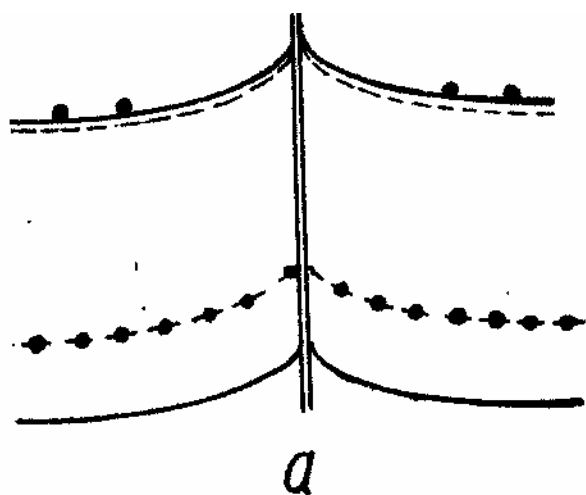
Границы между зернами слоя выстраивались по линиям тока в некую последовательность отдельных квантовых ям. Это соответствовало определенной плотности идентичных гомопереходов на единицу длины или площади, а соответственно и плотности излучения. Таким образом, размерные, квантованные границы получались в процессе роста однослойной структуры по методу "горячих стенок". Этот метод универсален и прост. В зависимости от используемых подложек, этот метод без особых передонок может быть использован для получения как поликристаллических образцов, так и для эпитаксии монокристаллических пленок. Метод можно легко реконструировать для промышленного использования. В связи с эпитаксией и с получением размерного квантования, характерной толщиной пленок становятся тысячные доли мкм. Возникают проблемы

зародышеобразования и полного исключения островкового роста. Важен и подбор параметров подложек. Условия получения атомарно-гладкого фронта кристаллизации лучше обеспечивать по плотно упакованным граням (111) или (100). Когда речь идет лишь о получении одиночных квантовых ям и их многозвенной последовательности, требования не так жестки. В связи с низкой температурой осаждения в нашем случае (180-300)°С нет угрозы отрицательного влияния примесей.

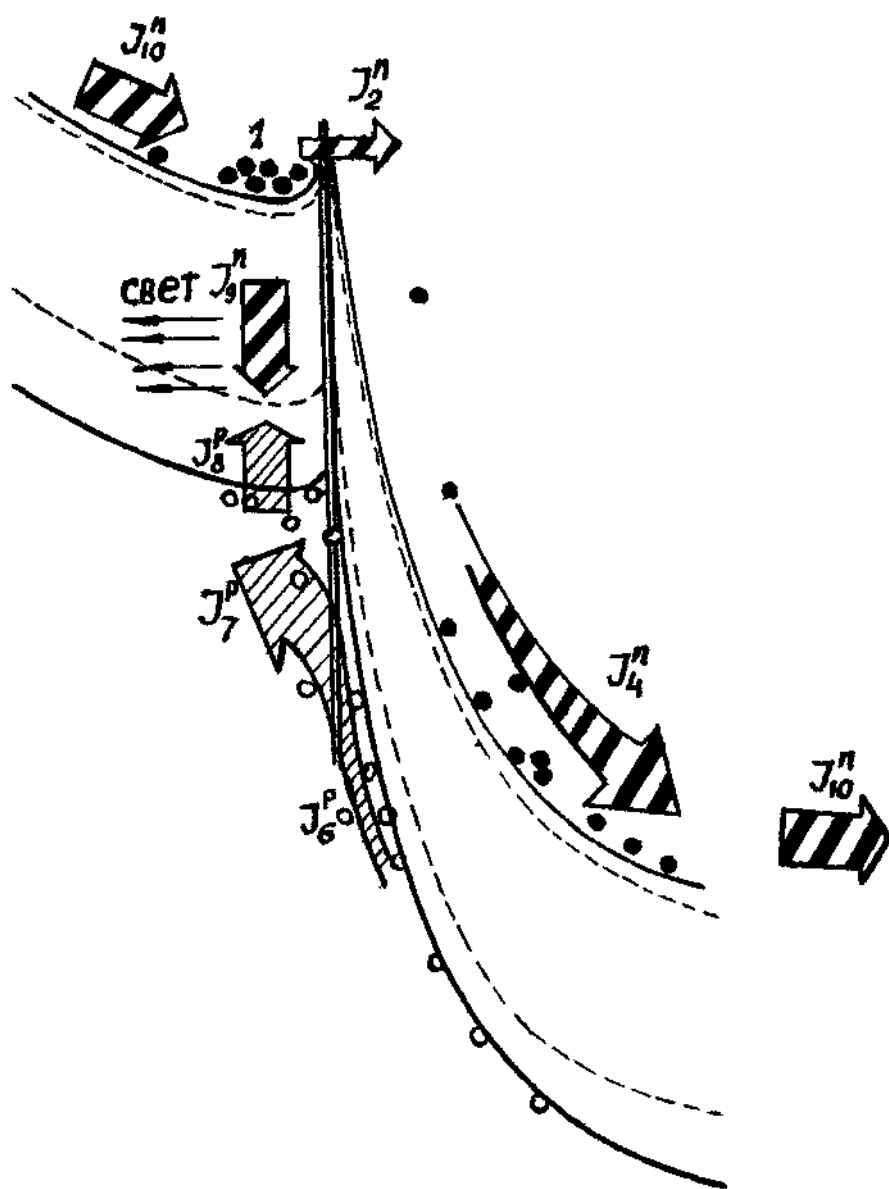
Известен набор процессов наращивания монокристаллических пленок в разных средах (твердой, жидкой, газовой). Большинство из них можно использовать для получения как одного галупроводникового инжектора неосновных носителей - (n-p перехода) с туннелируемой одиночной границей, так и целой последовательности таких переходов с высоким выходом излучений. Применение инжектора неосновных носителей заряда в монополярных полупроводниках открывает новые возможности для промышленного производства, например, светоизлучателей на основе сульфида цинка. Гарантией этому являются его высокие излучательные характеристики и прямозонная система энергетических переходов. Его спектральные полосы излучения располагаются по всему видимому диапазону. Едва ли можно сомневаться в том, что сульфид цинка, его ближайший сосед - селенид цинка или смешанный их состав, в ближайшее время станут вторым поколением светодиодов. Они широко проникнут в электронику и приборостроение. Ими станут эпитаксиальные слои большой площади, обладающие требуемыми параметрами. Важным преимуществом соединений A^2B^6 является их низкая стоимость, а также стойкость к температурному гашению. В перспективе - лазерное производство и доступность в быту. Они могут питаться от напряжения любой формы (от постоянного до переменного всего звукового диапазона) и любой величины (от киловольт до единиц вольт), например, от сети переменного тока (250 В, 50 Гц). Для этого могут быть использованы однослойные поликристаллические структуры.



Фиг. 1



Фиг 2.



Фиг. 3