

МЕХАНИЗМ ПРОХОЖДЕНИЯ ПРЯМОГО ТОКА В ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ДИОДАХ Au—ZnS

Горбенко Н. В., Косяченко Л. А., Махний В. П., Шейнкман М. К.

В широком температурном интервале ($77 \div 380$ К) изучены прямые ветви вольтамперных характеристик (ВАХ) электролюминесцентных диодов Au—ZnS. Установлено, что высота потенциального барьера, определенная независимыми методами (емкостным, электрическим, из температурной зависимости термоэлектронного тока), составляет величину 2.5 ± 0.05 эВ при 300 К. Комплексное исследование электрофизических свойств структур свидетельствует о том, что диэлектрический слой между металлом и полупроводником можно не учитывать. Прямой ток при малых смещениях описывается в рамках модели, учитывающей рекомбинацию в области пространственного заряда через донорно-акцепторные пары. Дырки на акцепторные уровни при этом попадают туннельным путем. При повышении напряжения рекомбинационный ток ограничивается туннельным во всем исследуемом температурном диапазоне. В области низких ($T < 200$ К) температур туннельные процессы полностью определяют наблюдаемые на опыте начальные участки ВАХ. При больших смещениях прямой ток контролируется надбарьерным прохождением носителей.

1. Одним из путей создания светодиодов, излучающих в голубой области спектра, является разработка диодных структур на основе сульфида цинка. Ярко выраженная электронная проводимость и склонность к самокомпенсации при введении акцепторных примесей создают известные трудности получения p — n -перехода в ZnS [1]. В связи с этим особый интерес представляют изготовление и исследование МП [2] и МДП структур [3], внешняя квантовая эффективность которых в голубой области спектра может достигать 0.1 % при 300 К. Свойства таких диодов существенным образом зависят от технологии изготовления и весьма разнообразны. Прямой ток обычно интерпретируется в рамках теории термоэлектронной эмиссии или туннелирования [4], а наблюдаемая при этом электролюминесценция объясняется с привлечением механизма, включающего оже-процесс [2, 3]. В работе [5] для описания инжекционного излучения диодов Au—ZnS привлекается модель рекомбинации в области пространственного заряда через донорно-акцепторные пары. Наблюдаемые вольтамперные характеристики этих структур не укладываются в рамки общепринятых теорий прохождения тока в контактах металл—полупроводник. В связи с этим далее приведены детальные исследования механизмов прохождения прямого тока в электролюминесцентных Au—ZnS-диодах.

2. Для изготовления диодов использовались низкоомные кристаллы ZnS с удельным сопротивлением $1 \div 10$ Ом·см, на одну из граней которых наносился омический контакт. Выпрямляющий контакт (площадью $\sim 10^{-2}$ см²) создавался вакуумным напылением золота на противоположную грань кристалла. При напылении подложка специально не подогревалась. Структуры обладали ярко выраженными диодными характеристиками с коэффициентом выпрямления при 300 К не менее 10^7 при $V=2$ В.

Следует, однако, отметить, что характеристики большинства образцов деградируют в процессе эксплуатации, особенно в области высоких температур. Наиболее сильные изменения при этом претерпевают начальные участки вольтамперной характеристики (ВАХ): прямые токи при $V=\text{const}$ существенно увеличиваются после выдержки диодов при $T \geq 400$ К. К аналогичному эффекту приводит также длительное прохождение большого прямого тока ($I \geq 50$ мА)

Через диод даже при температурах ниже комнатной. Указанные факты свидетельствуют, по-видимому, о тепловой формовке выпрямляющего контакта. В связи с этим после изготовления выпрямляющие структуры отжигались на воздухе в течение 1—2 ч при $T \approx 430$ К. В результате такой обработки диоды имеют стабильные и воспроизводимые характеристики во всей исследуемой области напряжений и температур. Для дальнейших исследований отбиралось образцы, обладающие, и температур, достаточной высокой яркостью и однородностью свечения по площади выпрямляющего контакта.

Зависимость обратной величины квадрата емкости от приложенного напряжения в широком интервале его изменения аппроксимируется прямой линией (рис. 1), что свидетельствует о резком характере перехода. Высота потенциального барьера φ_0 , определенная из емкостных измерений, при 300 К находится в пределах $2.4 \div 2.5$ эВ. Эта величина согласуется со значением φ_0 , определенным из фотоэлектрических измерений (см. вставку на рис. 1). Из этого следует, что диэлектрический слой между металлом и полупроводником при интерпретации свойств таких диодов можно не учитывать. Этим исследуемые в данной

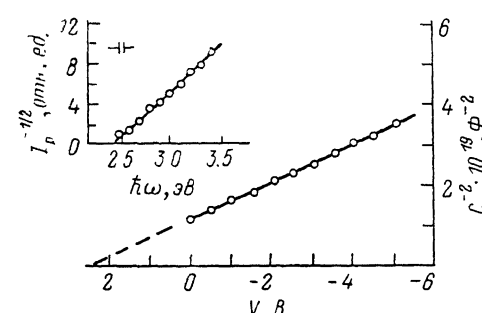


Рис. 1. Зависимость емкости от обратного напряжения.

На вставке — спектральная зависимость фототока.

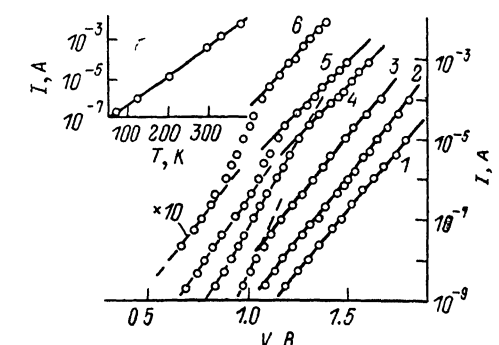


Рис. 2. Прямая ветвь ВАХ при разных температурах.

T , К: 1 — 77, 2 — 123, 3 — 202, 4 — 290, 5 — 333, 6 — 373. На вставке — температурная зависимость прямого тока при $V=1.5$ В.

работе структуры отличаются от диодов, описанных в [2, 3], в которых изолирующий слой создавался преднамеренно или возникал в процессе изготовления.

Прохождение прямого тока через диод сопровождается электролюминесцентным излучением. Отсутствие инжекционной электролюминесценции в «идеальных» контактах Au—ZnS, описанных в [6], обусловлено более низкой высотой потенциального барьера (~ 1.9 эВ) по сравнению с φ_0 исследуемых структур. Спектр инжекционной электролюминесценции диодов в области комнатных температур состоит из широкой полосы с максимумом около 2.6 эВ [6], интенсивность которой возрастает в 5—10 раз при понижении температуры от 300 до 120 К.

3. Прямые ветви ВАХ исследуемых диодов, построенных в полулогарифмических координатах, имеют довольно сложный вид (рис. 2). Однако в области комнатных температур и выше при малых смещениях можно выделить прямолинейные участки с наклоном, зависящим от температуры. При этом они описываются зависимостью

$$I = I_{02} \exp(eV/2kT), \quad (1)$$

характерной для тока, обусловленного рекомбинацией в области пространственного заряда (ОПЗ) [7, 8]. Эти токи, согласно [8], существенны для диодов Шоттки, у которых высота потенциального барьера больше половины ширины запрещенной зоны E_g полупроводника. В нашем случае это условие заведомо выполняется, поскольку $\varphi_0 > E_g/2$ (т. е. $2.4 > 1.8$ эВ). С уменьшением величины φ_0 (при прочих равных условиях) резко увеличивается надбарьерный ток термоэлектронной эмиссии, который может «маскировать» рекомбинационный. Этим, по-видимому, и объясняется тот факт, что авторы работы [6] на диодах

Аи—ZnS ($\varphi_0 \approx 1.9$ эВ) наблюдали только прямой ток термоэлектронной эмиссии.

Согласно теории [7, 8], для рекомбинационного тока температурная зависимость I_{02} определяется в основном множителем $\exp(-E_g/2kT)$. Однако, хотя экспериментальные значения I_{02} и зависят от T экспоненциально (рис. 3), найденная из этой зависимости энергия активации равна 0.7 эВ, а не $E_g/2 \approx 1.8$ эВ, т. е. заметно меньше ожидаемой величины. Противоречия снимаются, если допустить (как это сделано в [5]) рекомбинацию через донорно-акцепторные пары (ДАП) в ОПЗ. Дырки из металла туннелируют на акцепторные уровни полупроводника. Вероятность заполнения этих уровней такая же, как и в металле на том же уровне энергии. Заполнение же донорных уровней определяется статистикой рекомбинации в результате обмена зарядами доноров с зоной проводимости и акцепторами. В этом случае рекомбинационный ток при малых смещениях описывается выражением [5]

$$I = \frac{Se\sqrt{N_c N_a} \exp(-E_g'/2kT) kTd}{\tau_i \sqrt{(E_g^* - eV)(\varphi_0 - eV)}} \exp\left(\frac{eV}{2kT}\right), \quad (2)$$

где S — площадь диода, d — ширина ОПЗ, τ_i — эффективное время жизни носителей в ОПЗ, N_c — эффективная плотность состояний в зоне проводимости, N_a — концентрация акцепторных уровней, $E_g' = E_g - E_a$ — энергетическое расстояние между акцепторным уровнем и дном зоны проводимости.

Из (2) следует, что зависимость прямого тока от напряжения определяется множителем $\exp(eV/2kT)$, т. е. согласуется с экспериментальной зависимостью (1). Температурный ход параметра I_{02} в формуле (1) в соответствии с (2) практически обусловлен множителем $\exp[-(E_g' - E_a)/2kT]$, т. е. более слабой по сравнению с $\exp(-E_g/2kT)$ зависимостью, что и наблюдается на опыте.

Оценим теперь абсолютное значение тока I_{02} в соответствии с формулой (2). Принимая $S = 10^{-2}$ см², $d = 10^{-5}$ см, $\varphi_0 = 2.5$ эВ, $E_g^* \approx E_g = 3.6$ эВ, $E_g' = 1.40$ эВ, $N_c = 4 \cdot 10^{18}$ см⁻³, $N_a = 10^{16}$ см⁻³, $\tau_i = 10^{-8} \div 10^{-6}$ с, получим при 300 К $I_{02} = 10^{-15} \div 10^{-17}$ А. Опытное значение I_{02} , найденное по отсечке прямой с наклоном $e/2kT$ на рис. 1 при $V = 0$ для комнатных температур, дает величину $\sim 10^{-16}$ А (рис. 3).

При увеличении прямого смещения в области высоких температур зависимость $\exp(eV/2kT)$ сменяется более резкой, причем в температурном интервале 350–373 К отчетливо проявляются участки, которые описываются выражением

$$I = I_{01} \exp(eV/kT). \quad (3)$$

Появление такой зависимости $I(V)$ на прямой ветви ВАХ возможно в случае надбарьерного прохождения носителей [4] либо рекомбинации в ОПЗ через единичный уровень [8]. В случае термоэмиссионного характера прохождения тока параметр I_{01} имеет вид

$$I_{01} = SA^*T^2 \exp(-\varphi_0/kT), \quad (4)$$

где $A^* = A(m_n^*/m_0)$ — эффективная постоянная Ричардсона ($A = 120$ А/см²), m_n^* — эффективная масса электрона, равная для ZnS $0.28m_0$. Принимая $S = 10^{-2}$ см², $T = 373$ К, $\varphi_0 = 2.5$ эВ, получим из (3) при $V = 1$ В величину $I = 10^{-16}$ А, что на 10 порядков меньше значения тока, наблюдаемого на опыте (рис. 2, кривая б). Кроме того, величина энергии активации, определенная из температурной зависимости I_{01} , равна 1.4 эВ, а не $\varphi_0 = 2.5$ эВ. Таким образом, наблюдаемый на опыте в исследуемой области температур и напряжений ток не является термоэмиссионным. Он не может быть также обусловлен рекомбинацией в ОПЗ через единичный уровень. В этом случае зависимость $\exp(eV/kT)$ должна предшествовать $\exp(eV/2kT)$ [7], что противоречит опыту.

Разумно предположить, что наблюдаемый ток обусловлен рекомбинацией в ОПЗ с участием ДАП. Действительно, при увеличении напряжения на диоде донорные уровни заполняются все больше и становится более вероятным пере-

ход свободного электрона не на донорный уровень, а непосредственно на акцепторный. В этом случае, согласно [5], рекомбинационный ток

$$I_{gr} \sim \exp\left(-\frac{E'_g - eV}{kT}\right). \quad (5)$$

Если при этом заполнение акцепторных уровней будет контролироваться не туннелированием дырки из металла, а рекомбинацией электрона, то на прямой ветви ВАХ появятся участки, описываемые выражением (5). Температурная зависимость I_{01} определяется множителем $\exp[-(E'_g - E'_a)/kT]$, т. е. энергетическим расстоянием акцепторного уровня от дна зоны проводимости. Учитывая, что $E'_a - E'_a \simeq 1.4$ эВ, получим $E'_a \simeq 2.2$ эВ, т. е. акцепторный уровень довольно глубокий.

Можно предположить, что рекомбинация через рассматриваемые ДАП имеет излучательный характер. Тогда в спектре инжекционной электролюминесценции

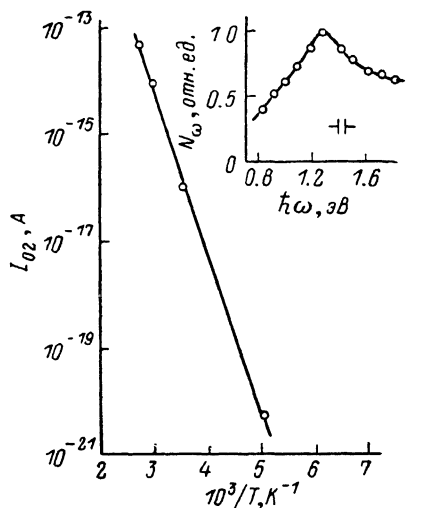


Рис. 3. Температурная зависимость параметра I_{02} .

На вставке — низкоэнергетический участок спектра инжекционной электролюминесценции Au—ZnS-диода.

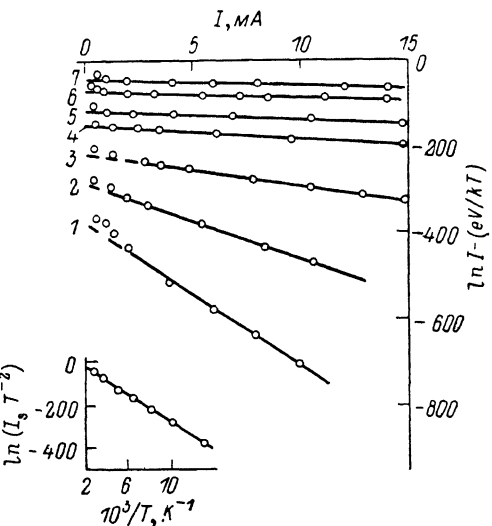


Рис. 4. Сопоставление зависимостей $I(V)$ с выражением (8).

На вставке — температурная зависимость тока насыщения. T , К: 1 — 77, 2 — 100, 3 — 123, 4 — 163, 5 — 202, 6 — 290, 7 — 373.

ции должна присутствовать полоса с максимумом излучения в области энергии фотонов $\hbar\omega \simeq 1.4$ эВ, что подтверждается опытом (см. вставку на рис. 3).

4. При дальнейшем увеличении напряжения на ВАХ появляются прямолинейные участки с наклоном, слабо зависящим от температуры. В области низких T они полностью определяют начальные ветви прямой ВАХ (рис. 2). Эти зависимости описываются выражением вида

$$I_T = I_{0T} \exp(\alpha V + \beta T), \quad (6)$$

характерным для туннельного тока. Опытное значение α находится в пределах $13 \div 16$ В⁻¹, слабо увеличиваясь с понижением T , что не противоречит результатам ряда работ, в частности [2]. Поскольку авторы ограничились исследованием в температурном интервале $100 \div 295$ К, то участки, описываемые выражениями (1) и (5) (проявляющиеся отчетливо только при $T > 30$ К), не наблюдались.

Из формулы (6) следует, что при $V = \text{const}$ прямой ток экспоненциально изменяется с температурой. При этом зависимость $I(V)$ в координатах $\ln I$ от T должна изображаться прямой линией, что подтверждается результатами, приведенными на рис. 2 (см. вставку). Опытная величина параметра $\beta \simeq 3.4 \times 10^{-2}$ К⁻¹, что также согласуется с данными работы [2], в которой получено значение $\beta = 3 \cdot 10^{-2}$ К⁻¹.

Смена рекомбинационного в ОПЗ тока туннельным связана с тем, что модель предполагает наличие последовательного двухступенчатого процесса. В связи с этим общий ток (при каждом конкретном значении V и T) будет определяться менее интенсивным процессом — туннелированием или рекомбинацией. Поскольку в нашем случае $I_{0r} \gg I_{01}, I_{02}$, то при малых смещениях прямой ток будет контролироваться рекомбинацией в ОПЗ. При повышении напряжения ввиду более резкой зависимости I_{0r} от V рекомбинационный ток будет ограничиваться туннельным, что и наблюдается на опыте. В связи с резким уменьшением I_{0r} при понижении T чувствительность измерительной установки не позволяет наблюдать участки $I_{02} \exp(eV/2kT)$ при $T < 200$ К.

5. При достаточно больших прямых смещениях потенциальный барьер для электронов со стороны полупроводника понижается настолько, что становится возможным прохождение носителей над барьером, описываемое выражениями (3), (4). Однако истинный ход $I(V)$ в области больших V искажается за счет падения напряжения на последовательном сопротивлении кристалла и омических контактов R_0 , составляющем для исследуемых образцов при 300 К несколько десятков Ом. В результате прямой ток через диод растет гораздо медленнее, чем требует выражение (3) (на рис. 1 эти участки не показаны). Однако R_0 можно легко учесть, принимая, что

$$I = I_s \exp [e(V - IR_0)/kT], \quad (7)$$

а сопоставление результатов измерений с (7) произвести, представив (7) в виде

$$\ln I - \frac{eV}{kT} = \ln I_s - \frac{eR_0}{kT} I, \quad (8)$$

т. е. строя зависимость $\ln I - eV/kT$ от I . I_s — ток насыщения, определяемый выражением (4). Как видно на рис. 4, на таких зависимостях во всем исследуемом температурном интервале имеются прямолинейные участки. Отклонение экспериментальных точек от прямых в области малых V обусловлено влиянием рассмотренных выше токов — туннельного и рекомбинационного в ОПЗ. I_s легко находится продолжением прямолинейных участков до пересечения с осью ординат при $V=0$. Из вставки на рис. 4 следует, что зависимость $I_s(T)$, построенная в координатах $\ln(I_s T^{-2})$ от $10^3/T$, укладывается на прямую линию. Наклон прямой дает значение ϕ_0 при 0 К и составляет 2.66 эВ. При 300 К (с учетом температурного коэффициента изменения ширины запрещенной зоны 5×10^{-4} эВ/К) $\phi_0 \simeq 2.5$ эВ и согласуется с результатами емкостных и фотоэлектрических измерений. Подстановка этого значения ϕ_0 в формулу (4) при 300 К дает $I_s \simeq 10^{-39}$ А. Опытное же значение в области комнатных температур (рис. 4) составляет $\sim 10^{-38}$ А. Из этого следует, что прямой ток в области больших смещений носит термоэлектронный характер. Кроме того, согласие расчетной и экспериментальной величины еще раз свидетельствует в пользу того, что при интерпретации свойств исследуемых диодов Au—ZnS можно пренебречь влиянием диэлектрического слоя между металлом и полупроводником.

В соответствии с (8) по наклону прямых на рис. 4 легко определить R_0 . Температурный ход R_0 оказывается таким же, как и зависимость от T сопротивления между двумя омическими контактами R . В координатах $\ln R$, R_0 от T^{-1} они представляют собой прямые линии и параллельны. Определенная из наклона этих прямых энергия активации для разных образцов находится в пределах $0.04 \div 0.06$ эВ. Энергия доноров (с учетом того, что полупроводник компенсированный) равна $0.08 \div 0.12$ эВ и соответствует глубине залегания уровней Al в монокристаллах ZnS [9].

Таким образом, наблюдаемые прямые ВАХ диодов Au—ZnS определяются туннельно-рекомбинационными процессами с участием ДАП при малых смещениях и надбарьерным прохождением носителей — при больших.

Л и т е р а т у р а

[1] Георгбидани А. Н., Котляревский М. Б. — Изв. АН СССР, сер. физ., 1979, т. 43, с. 1179—1185.

- [2] Lukjanchikova N. B., Tkachenko N. N., Hoang Mi Shin, Sheinkman M. K. — *Phys. St. Sol. (a)*, 1977, v. 41, p. 299—302.
- [3] Лукьянчикова Н. Б., Пекарь Г. С., Шейнкман М. К., Назаров Т. М., Павленко Т. М., Цендровский В. А., Колужный В. М. — *Письма ЖТФ*, 1981, т. 7, в. 20, с. 1262—1266.
- [4] Родерик Э. Х. *Контакты металл—полупроводник*. М., 1982. 208 с.
- [5] Горбенко Н. В., Косяченко Л. А., Махний В. П., Шейнкман М. К. — *ФТП*, 1986, т. 20, в. 4, с. 619—624.
- [6] Бочков Ю. В., Георгоблани А. Н. — *Тр. ФИ АН СССР*, 1983, т. 138, с. 46—78.
- [7] Sah C. T., Noyse R. N., Shokley W. — *Proc. IRE*, 1957, v. 45, p. 1228—1243.
- [8] Косяченко Л. А., Махний В. П., Шотыкевич И. В. — *УФЖ*, 1987, т. 23, в. 2, с. 279—286.
- [9] Bhargava R. N. — *J. Cryst. Growth*, 1982, v. 59, p. 15—26.

Черновицкий
государственный университет

Получена 12.01.1988

Принята к печати 1.04.1988