

О механизме инжекционных токов в светоизлучающих $p-i-n$ -структурах на основе гидрогенизированных аморфных сплавов $a-Si_{1-x}C_x:H$

© А.А. Андреев[¶]Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 29 апреля 2004 г. Принята к печати 17 мая 2004 г.)

Исследованы вольт-амперные характеристики тонкопленочных $p-i-n$ - и $pDiDn$ -структур, i -слои которых сформированы на основе гидрогенизированных аморфных сплавов $a-Si_{1-x}C_x:H$, а p - и n -слои представляют собой легированный $a-Si:H$. Для объяснения особенностей вольт-амперных характеристик $I(V)$, а именно малых значений константы A в экспоненциальной зависимости тока от напряжения $I \propto \exp(AV)$, предложен механизм туннельной инжекции из n -слоя непосредственно в область локализованных состояний. Процесс туннелирования является многоступенчатым и в общих чертах подобен рекомбинационному току в гетеропереходах. Высокая плотность локализованных состояний в запрещенной зоне $a-Si_{1-x}C_x:H$ вблизи зонного края ($\sim 10^{20}-10^{21} \text{ см}^{-3}$) и ее зависимость от состава позволяют получить соответствующее экспериментальному значение константы A и объяснить уменьшение A с ростом содержания углерода в сплаве. При больших смещениях имеет место переход от монополярной инжекции к двойной и замещение безызлучательной рекомбинации на излучательную почти свободных электронов и дырок. Структуры с $x = 0.4-0.6$ обнаруживали слабую электролюминесценцию в видимом диапазоне, положение пика характеризуется стоксовским сдвигом, составляющим $\sim 0.25E_g$ i -слоя.

1. Введение

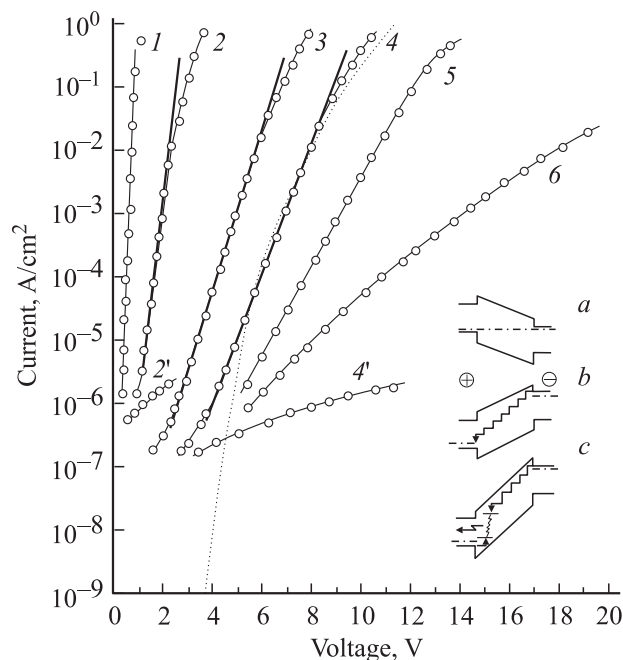
Система гидрогенизированных аморфных сплавов $a-Si_{1-x}C_x:H$ является объектом многочисленных исследований, так как обладает рядом уникальных свойств. В этой системе ширина запрещенной зоны E_g может варьироваться от 1.7 эВ ($x = 0$) до 3.5 эВ ($x = 1$); сплавы с $x < 0.6$ имеют высокую фотопроводимость, а сплавы с $x \geq 0.4$ обладают видимой фотолюминесценцией при комнатной температуре; при $x < 0.15$ сплавы легируются, и, следовательно, на основе слоя $a-Si_{1-x}C_x$ можно формировать $p-i-n$ - и другие активные многослойные структуры, например, сверхрешетки с особыми свойствами [1,2]. Для оптимизации $p-i-n$ - и других структур, например $pDiDn$ -структур с туннельным диэлектриком (D), которые обнаруживают электролюминесценцию в видимом диапазоне, необходимо знать механизм токопрохождения в этих структурах. Известные работы [3,4] по инжекционным токам в светодиодах на основе аморфных полупроводников относятся к структурам с туннельным диэлектриком, т.е. к $pDiDn$ -структурам. Сам факт наличия такого диэлектрика обуславливает выбор туннельной эмиссии Фаулера–Нордгейма как основного процесса, определяющего вольт-амперную характеристику (ВАХ). Действительно, в рамках этого инжекционного механизма удается получить удовлетворительное описание экспериментальных данных, но только в узкой области относительно больших токов, от 10^{-4} до 10^{-1} А/см^2 , что соответствует смещениям $\gtrsim (6-10) \text{ В}$. Наш анализ как известных данных, так и собственных экспериментальных ВАХ показывает, что

попытка применить соотношения Фаулера–Нордгейма при меньших смещениях, а также объяснить на основе этого механизма изменения в скорости нарастания тока с напряжением при изменении состава i -слоя, т.е. x , оказывается малоуспешной. Основная проблема состоит в том, что туннельные токи при тех параметрах барьера, которые выбраны в интервале согласования данных, катастрофически резко падают и становятся исчезающе малыми уже при смещениях $< 5 \text{ В}$. Этот расчетный результат совершенно не соответствует ходу экспериментальных ВАХ. В свете сказанного механизм токопрохождения в светоизлучающих структурах на основе аморфных сплавов кремний–углерод остается открытым и является предметом исследования в настоящей работе. Для более широкого подхода к задаче представлялось правильным выбрать в качестве объекта изучения оба типа структур, $p-i-n$ и $pDiDn$, чтобы оценить роль усложняющего фактора — туннельного диэлектрика.

2. Экспериментальная часть. Приготовление $p-i-n$ - и $pDiDn$ -структур

Структуры были приготовлены методом последовательного нанесения слоев в вакуумной камере для разложения силана (SiH_4) и силан-метановых смесей ($\text{SiH}_4 + \text{CH}_4$) в высокочастотной (ВЧ) плазме тлеющего разряда. В качестве легированных слоев как p -, так и n -типа проводимости был выбран аморфный кремний $a-Si:H$, получаемый в условиях сильного разбавления силана водородом (20% SiH_4 в H_2) при повышенной

[¶] E-mail: arkand@gvg.ioffe.ru



Вольт-амперные характеристики (прямые ветви) $p-i-n$ -структур (1–5) и $pDiDn$ -структуры (6) со слоем $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$. x : 1 — 0, 2 — 0.3, 3 — 0.4, 4 — 0.5, 5, 6 — 0.6; E_g , эВ: 1 — 1.7, 2 — 2.1, 3 — 2.45, 4 — 2.5, (5, 6) — 2.6. 2' и 4' — обратные ветви, соответствующие прямым 2 и 4. Сплошные толстые линии — расчет согласно модели туннельного рекомбинационного тока, пунктир — расчет по Фаулнеру–Нордгейму при высоте барьера 0.3 эВ, дающий наилучшее согласие с экспериментом. На вставке — упрощенная (без области пространственного заряда) схема $p-i-n$ -структуры при смещении $V = 0$ (a), $V > 0$ (b), $V >$ порога ЭЛ (c).

мощности ВЧ разряда и скорости роста $< 2.0 \text{ Å/с}$. Легирование для получения проводимости p - и n -типа осуществлялось добавлением в газовую смесь соответственно диборана (B_2H_6) или фосфина (PH_3) в количестве до 2%. Слои, нанесенные по этой технологии, обеспечивали максимальное значение встроенного потенциала V_{bi} . Для получения i -слоя с заданной шириной запрещенной зоны E_g состав силан-метановой смеси подбирался эмпирически. Критерием оценки E_g был выбран оптический зазор, определенный из спектра поглощения по закону Тауца $\sqrt{\alpha h\nu} = \beta(h\nu - E_g)$ (α — коэффициент поглощения, $h\nu$ — энергия фотона, β — коэффициент). Прозрачный токопроводящий электрод формировался на основе окисла $\text{In}_x\text{Sn}_y\text{O}_z$ (ITO). Для снижения влияния микроструктуры окисла на свойства p -слоя применялся сильно легированный фосфором спейсер толщиной 50 Å. Резкий, туннельного типа $n-p$ -переход создавал омический контакт с ITO. Второй электрод наносился магнетронным распылением сплава AlMg. При изготовлении $pDiDn$ -структуры в качестве диэлектрических слоев использовались слои на основе смеси 10% SiH_4 + 90% CH_4 . Очевидно, что качество таких слоев как туннельных диэлектриков является относительным, но тем не менее определенную функцию по повышению интенсивности

электролюминесценции (ЭЛ) они все же выполняют. Толщины слоев структур составляли: 100 Å (p -слой), 600 Å (i -слой), 250 Å (n -слой), 50 Å (D). Рост слоев и структуры в целом контролировался лазерным интерферометром. Контроль качества $p-i-n$ -структур производился посредством измерения фотовольтаических характеристик: величины встроенного потенциала V_{bi} и коэффициента собирания. Величина V_{bi} позволяет качественно оценить плотность дефектных состояний на границах p/i и n/i структуры. Коэффициент собирания дает сведения о транспортных свойствах неравновесных носителей, а именно о соответствии диффузионной длины толщине i -слоя. Измерения проводились при плотности потока фотонов $\sim 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ и энергии фотонов $h\nu \approx 2.0 \text{ эВ}$. Как показали измерения, для структур с $x \leq 0.6$ V_{bi} может достигать 1.0–1.1 эВ, тогда как коэффициент собирания резко падает с увеличением x от значения ~ 0.8 для $x = 0.3$ до 0.2 для $x = 0.6$. Этот результат предполагает, что амбиполярная диффузионная длина сопоставима с толщиной структуры. Следовательно, сквозной (без накопления заряда) транспорт носителей через структуру определяет механизм токопрохождения по крайней мере вплоть до значений $x = 0.6$ и i -слой не является лимитирующим звеном в последовательной цепи $p-i$ - и $i-n$ -переходов. Лучшим подтверждением этому является диодный эффект в изготовленных структурах, достигающий 10^6 при смещениях более 3 В.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Темновые ВАХ $I(V)$ $p-i-n$ -структур с различным составом i -слоя $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$, $x = 0.3$ ($E_g = 2.1 \text{ эВ}$), $x = 0.6$ ($E_g = 2.6 \text{ эВ}$), и $pDiDn$ -структуры с $x = 0.6$ приведены на рисунке. На рисунке также приведена для сравнения ВАХ $p-i-n$ -структуры на $a\text{-Si:H}$. Как видно из рисунка, экспериментальные кривые в координатах $\log I = f(V)$ в большей своей части удовлетворительно укладываются на прямые. Следовательно, ВАХ описываются экспоненциальным законом $I = I_0 \exp(AV)$, где A — некая константа. Отклонения от экспоненты, наблюдаемые при малых и больших смещениях, могут быть обусловлены шунтирующими омическими токами и ограничением тока при двойной инжекции соответственно. Вторым принципиальным результатом, следующим из сравнительного анализа кривых, является то, что наклон ВАХ в полулогарифмических координатах значительно меньше максимально возможного, предсказываемого теорией надбарьерных диффузионных токов в $p-n$ -переходах. Это хорошо видно при сопоставлении наклонов ВАХ $p-i-n$ -структур на основе $a\text{-Si:H}$ и $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$. Для первой структуры $A \approx 20 \text{ В}^{-1}$. Эта величина при определении A в рамках диффузионной теории как $1/nkT$ при температуре $T = 300 \text{ К}$ соответствует $n = 1.5$. Для структуры на $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ константа A варьируется

от 5 до 1.5 в зависимости от x , что соответствует $n = 6-20$. Столь большие значения n необъяснимы в рамках диффузионной теории. Имеются однако и другие экспериментальные наблюдения, когда константа A существенно меньше теоретического нижнего предела. Уменьшение A в известных случаях наблюдалось тогда, когда производилось слабое легирование области $p-n$ -перехода, а также при понижении температуры [5]. Во всех аномальных случаях, когда значение A велико, есть основания связывать рост константы A с влиянием локализованных состояний вблизи краев зон на перенос носителей в $p-n$ -переходе.

Так как в аморфном материале плотность локализованных состояний в хвостах зон (N^*) достигает вблизи края зоны значений $10^{20}-10^{21} \text{ см}^{-3}$, можно полагать, что и в $p-i-n$ -структуре на основе $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x:\text{H}$ роль этих состояний будет существенной. Дополнительным фактором, усиливающим эту роль, является наличие разрывов зон на границах n/i и p/i , т.е. между $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x:\text{H}$ и $a\text{-Si}:\text{H}$. Согласно [6,7] эти разрывы достигают величин 0.3 эВ в зоне проводимости и 0.5 эВ в валентной зоне. Высота барьеров, формируемых разрывами, практически исключает надбарьерный термически активированный перенос носителей из легированных областей в собственный i -слой. Таким образом, для инжектирования носителей остается единственный путь — туннелирование под барьером. Ввиду высокой плотности состояний на уровне туннелирования этот процесс с большой вероятностью будет протекать с участием локализованных состояний, поскольку наличие промежуточных ступеней при туннельном переходе облегчает туннелирование. Многоступенчатый характер процесса допускает и изменение энергии электрона. Так как наиболее вероятными являются именно потери энергии, движение электрона качественно напоминает „спуск по лестнице“. В $p-i-n$ -структуре туннельно инжектированный носитель при условии высокой плотности состояний и, соответственно, слабой их локализации продолжит дрейф в поле положительного смещения. Конечным этапом этого движения является акт рекомбинации на акцепторные состояния p -слоя. Иллюстрация этого процесса приведена на рисунке (вставка, b). Впервые такая схема туннелирования и терминология „спуск по лестнице“ и „туннельный рекомбинационный ток“ были предложены Риббеном и Фойхтом в [8] для описания прямых токов в гетеропереходах при условии подавления диффузионного тока барьером на границе раздела гетероперехода. Теоретический анализ процесса многоступенчатого туннелирования выполнен в [8] на базе модели избыточного тока в туннельных диодах [9]. Теория учитывает зависимость области пространственного заряда от приложенного напряжения и через эту зависимость вводит в конечный результат плотность локализованных состояний в зазоре. ВАХ для многоступенчатой туннельной инжекции $I_{i/r}(V)$ определяется нарастающей экспоненциальной зависимостью от напряжения, при этом константа $A_{i/r}$ в показателе экспоненты

содержит такой параметр материала, как плотность локализованных состояний N^* :

$$I_{i/r} = I_{0i/r} \exp(\beta T) \exp(A_{i/r} V), \quad (1)$$

где $A_{i/r} = 4(m^* \varepsilon)^{1/2} / (1 + \gamma) 3\pi \hbar N^*$ и $\gamma \geq 1$.

Величина N^* соответствует некоторой средней плотности состояний в интервале туннелирования, а параметр γ определяет превышение плотности состояний в хвосте валентной зоны над плотностью состояний в хвосте зоны проводимости. Плотность состояний N в аморфных полупроводниках не является некоей постоянной величиной и распределена по энергии E согласно правилу Урбаха: $N = N_{be} \exp(-E/E_0)$, где N_{be} — плотность у края зоны и E_0 — постоянная, равная $\sim 60 \text{ мэВ}$ для $a\text{-Si}:\text{H}$ и 150 мэВ для $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x:\text{H}$ при $x = 0.4-0.6$. Большее значение E_0 соответствует более медленному спаду плотности состояний N от края зоны в глубь зазора. Таким образом, некоторое среднее значение N^* , которое можно использовать для расчета ВАХ, является функцией состава i -слоя и растет с увеличением x . Так как N^* определяет наклон ВАХ, то наблюдаемое уменьшение наклона $\lg I = f(V)$ при увеличении x получает самое прямое объяснение. Увеличение N_{Ef} (плотности состояний на уровне Ферми E_f , фиксированном в середине запрещенной зоны сплавов $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$) от 10^{17} см^{-3} для $x = 0$ до 10^{19} см^{-3} при $x = 0.6$ подтверждается и измерениями сигнала электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [10]. При $N_{Ef} = 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и $E_0 = 150 \text{ мэВ}$ плотность состояний у края зоны ($E_g \approx 2.6 \text{ эВ}$) достигает 10^{21} см^{-3} .

В предположении, что инжектирующий $n-i$ -переход является лимитирующим ток и, следовательно, определяет ВАХ, подстановкой $N^* = 8 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ в (1) для i -слоя с $x = 0.5$ было достигнуто согласие наклонов расчетной и экспериментальной ВАХ при $\gamma = 3$. Для $x = 0.3$ согласие наклонов имеет место при $N^* = 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, что также соответствует изменению плотности состояний с x . Дополнительное подтверждение механизма многоступенчатой туннельной инжекции дают температурные измерения. Так как температура не входит в показатель экспоненты (1), наклон ВАХ не должен изменяться с температурой. Измерения ВАХ были выполнены в интервале $200-400 \text{ К}$. В области температур ниже 300 К наблюдалось приблизительно параллельное смещение ВАХ в область больших напряжений смещения, тогда как при $T > 300 \text{ К}$ наблюдалось увеличение наклона с ростом температуры. Повидимому, термоактивационные процессы типа туннелирования с уровней выше зонного края начинают играть роль, так как надбарьерный перенос при 400 К остается еще маловероятным.

Дополнительное снижение наклона $\log I = f(V)$ для $p\text{DiDn}$ -структур скорее всего связано с введением D -прослойки и перераспределением напряжения на элементах структуры, а не с изменением механизма инжекции на туннелирование по Фаулеру–Нордгейму, так

как ВАХ остаются экспоненциальными. Этот вывод представляется оправданным еще и по той причине, что примененный в качестве диэлектрика более широкозонный сплав Si-C по распределению локализованных состояний в хвостах зон принципиально не отличается от состава с $x = 0.6$.

По поводу анализа обратных ветвей ВАХ следует отметить следующее. Механизм токопрохождения, аналогичный рассмотренному выше, в этом случае также возможен. Однако при обратном смещении туннелирование может иметь место только с заселенных электронами состояний дна зоны проводимости p -слоя. Соответственно токи инжекции будут определяться термически равновесной концентрацией электронов в зоне проводимости p -слоя. Однако эта концентрация на 8–10 порядков величины меньше концентрации, характерной для n -слоя типа инжектирующего контакта в случае прямых токов. По этой причине туннельные токи при обратном смещении должны быть исчезающе малыми. Наблюдаемые обратные токи скорее всего определяются сильнополевые эффектами типа эффекта Френкеля–Пула в i -слое.

Рассмотренный выше механизм инжекции при прямом смещении является монополярным и не может объяснить наблюдаемую ЭЛ по причине отсутствия неравновесных дырок в i -слое. Предположение относительно каких-либо ударно-ионизационных механизмов генерации электронно-дырочных пар не соответствует характеристикам ЭЛ, а именно таким, как равномерное по интенсивности излучение по всей площади структуры, отсутствие неустойчивости тока и эффекта усталости (выгорания ЭЛ), воспроизводимость порога ЭЛ и, наконец, бимолекулярный характер зависимости интенсивности излучения от тока, $I_{EL} \propto I^{1.8}$, и очень слабая температурная зависимость. По данным этой работы наблюдается лишь незначительный рост интегральной эмиссии с понижением температуры с энергией активации $\Delta E = 0.028$ эВ, что можно ожидать только для почти свободных электронов и дырок. В свете сказанного остается лишь допустить, что $p-i$ -переход также является инжектором, но носителем другого знака. Разрыв зон на границе p/i создает барьер, в 1.5–2 раза больший, чем на границе n/i . В результате инжекция дырок из p -слоя имеет место при больших напряжениях смещения, что и обуславливает пороговый характер ЭЛ. По мере роста концентрации дырок безызлучательная рекомбинация инжектированных на границе n/i электронов на акцепторные центры p -слоя (рисунок, вставка b) замещается на излучательную рекомбинацию электрон–дырка (рисунок, вставка c). Частичная термализация электронов на пути пробего базовой области $p-i-n$ -структуры объясняет стоксовский сдвиг ЭЛ. В предлагаемой схеме ток через структуру во всех режимах определяется лишь электронами i , следовательно, инжекция дырок никак не сказывается на форме ВАХ, что действительно имеет место. Экспериментальные спектры ЭЛ характеризуются значительным размытием пика излучения до 0.5 эВ на полувысоте и протяженными крыльями. Положение

пика зависит от условий технологического процесса. Максимальная энергия пика ЭЛ составляла ~ 2.0 эВ.

4. Заключение

Изготовлены $p-i-n$ - и $pDiDn$ -структуры на основе аморфных полупроводников: легированного $a-Si:H$, образующего p - и n -слои, и $a-Si_{1-x}C_x:H$, формирующего собственный i -слой. В силу разрыва зон на границах p/i и i/n структуры представляют собой два последовательно включенных гетероперехода.

В $p-i-n$ -структурах с x в пределах 0.3–0.6 наблюдается фотовольтаический эффект, характеризующийся встроенным потенциалом ~ 1.0 –1.1 эВ и коэффициентом собирания 0.8–0.2 в зависимости от состава. Этот результат свидетельствует об относительно высоком для таких сложных материалов качестве активных $p-i-n$ -структур.

Прямые ветви темновых ВАХ описываются экспоненциальной зависимостью. Однако константа в показателе экспоненты оказывается существенно меньше значения, предсказываемого диффузионной теорией, и зависит от состава i -слоя. Для объяснения ВАХ предложен механизм туннельных рекомбинационных токов, характерный для гетеропереходов с подавленным надбарьерным током и высокой плотностью состояний на границе раздела.

При токах инжекции > 100 мА/см² наблюдается слабая видимая электролюминесценция, характеризующаяся размытым спектром со стоксовским сдвигом, составляющим $\sim 0.25E_g$. Предполагается, что электролюминесценция является результатом двойной инжекции и излучательной рекомбинации почти свободных электронов и дырок.

Список литературы

- [1] D. Kruangam, M. Deguchi, T. Toyama, H. Okamoto, Y. Hamakawa. IEEE Trans. Electron. Dev., **35**, 957 (1988).
- [2] G. Chen, F. Zhang, Sh. Yan. J. Non-Cryst. Sol., **137–138**, 1263 (1991).
- [3] S.M. Paashe, T. Toyama, H. Okamoto, Y. Hamakawa. IEEE Trans. Electron. Dev., **36**, 2895 (1989).
- [4] A.B. Pevtsov, A.V. Zherzdev, N.A. Feoktistov, G. Juska, T. Muschik, R. Schwarz. Int. J. Electron., **78**, 289 (1995).
- [5] A. Madan, W. Czubyti, J. Yang, M. Shur, M.P. Shaw. Appl. Phys. Lett., **40**, 234 (1989).
- [6] W. Guang-Pu, D. Kruangam, T. Endo, H. Okamoto, Y. Hamakawa. J. Non-Cryst. Sol., **114**, 735 (1989).
- [7] L. Ley, H. Richter. J. Non-Cryst. Sol., **114**, 238 (1989).
- [8] A.R. Riben, D.L. Feucht. Int. J. Electron., **20**, 583 (1966).
- [9] S.M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices* (N.Y., Wiley Interscience Publ., 1981).
- [10] S. Liedtke, K. Jahn, F. Finger, W. Fuhs. J. Non-Cryst. Sol., **77–78**, 1429 (1985).

Редактор Л.В. Шаронова

On the mechanism of carrier injection in $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$ $p-i-n$ light emitting structures

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

Abstract The dark and by light current–voltage characteristics have been studied on thin film (800–1000 Å) pin and $pDiDn$ structures where the silicon–carbon alloys $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$ with a variety values of x were used to prepare i -layers, while p - and n -doped layers were fabricated on the base of $a\text{-Si:H}$. The structures with $x = 0.4\text{--}0.6$ have exhibited a weak visible electroluminescence (EL), the EL peak position being characterised by Stokes shift of the order of $\sim 0.25E_g$ of i -layer. EL has the all features of the radiative recombination of the fairly free electrons and holes moving on the weakly localized states of the band tails. The main conclusion of the work concerns the pumping mechanism of these states by non-equilibrium current carriers. To explain the abnormally low values of A constant in the exponential relation of current $I = I_0 \exp(AV)$, proposed is the electron tunnel injection from n -layer immediately to the region of localized states under the band edge of the conduction band of Si–C alloy. The tunneling should be a multistep process. In general, it is similar to the recombination current in heterojunctions with a high density of defects at interface. The high density of localized states in the band gap of $a\text{-(Si-C)}$ alloys in the vicinity of band edge ($N^* \approx 10^{20}\text{--}10^{21} \text{ cm}^{-3}$) as well as the dependence of the state density on composition allows of understanding both the small value of A -constant and the A lowering as the carbon constant in going up. At the high biase voltage a transition takes place from monopolar to bipolar injection. Corespondingly, the non-radiative recombination is interchanged by radiative one of almost free electron and holes.