

© 1998 р. Л.А. Косяченко, І.М. Раренко, О.О. Боднарчук,
Сун Вейгуа*, Лу Женг Ксіонг*

Чернівецький державний університет ім.Ю.Федьковича, Чернівці

* Інститут оптоелектроніки, Лоян, КНР

ГЕНЕРАЦІЙНО-РЕКОМБІНАЦІЙНІ, ТУНЕЛЬНІ І ЛАВИННІ ПРОЦЕСИ У p - n ПЕРЕХОДАХ НА ОСНОВІ HgMnTe

Представлено результати дослідження $n^+ - p^- - p$ діодних структур, одержаних методом іонного травлення $p\text{-Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x=0,09$). Аналізуються механізми прямого і оберненого струмів, роль генераційно-рекомбінаційних, тунельних і лавинних процесів. Знайдено основні параметри, що визначають характеристики досліджуваних діодних структур.

Study of $n^+ - p^- - p$ diode structures obtained by ion etching $p\text{-Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x=0,09$) is presented. Mechanisms of forward and reverse currents, contributions of generation and recombination, tunneling and avalanche processes are analyzed. Parameters determined characteristics of the diode structures have been found.

Впродовж останнього десятиріччя у зв'язку з відомими недоліками $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ (КРТ) продовжується інтенсивний пошук альтернативних матеріалів для детекторів інфрачервоного випромінювання. В ряді робіт доведена можливість створення для спектральних областей 3-5 і 8-13 мкм конкурентноздатних фотодіодів на основі $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ (МРТ) - сполуки, яка приваблює спеціалістів можливістю покращення (у порівнянні з КРТ) стабільності структури кристалу (епітаксійного шару), його поверхні і меж поділу, послаблення впливу розупорядкування ґратки на властивості як самого матеріалу, так і приладів на його основі [1]. Діодні структури у МРТ звичайно створюють відпалом кристалу p -типу провідності в насиченій парі ртуті [2,3], або методом іонної імплантації з наступним відпалом зразків [1].

У даній роботі приводяться результати дослідження електричних властивостей діодних структур з p - n переходами, одержаних методом іонного реактивного травлення МРТ.

1. Зразки

Для виготовлення діодів використовувались монокристали $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ p -типу провідності з концентрацією дірок $(1-3) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (77 К), вирощені модифікованим методом вертикальної зонної плавки. Пластини товщиною 0,8-1 мм, вирізані із злитка діаметром 15 мм, шліфувались і

полірувались, після чого проводилась їх хімічна обробка у бром-метанолі і ретельне промивання у деіонізованій воді. Ділянки різкого зростання коефіцієнта поглинання, знайденого з кривих оптичного пропускання пластин, вказують на те, що ширина забороненої зони сполуки при 300 К знаходиться у межах $E_g=0,14 \pm 0,003 \text{ eV}$, що відповідає $x=0,09$ і $E_g \cong 0,09 \text{ eV}$ при 77 К [1]. Край власного поглинання такого напівпровідника відповідає довжині хвилі 13-14 мкм, тобто спектральний діапазон детектора на його основі перекидає обидва "вікна" в атмосфері - як 3-5 мкм, так і 8-13 мкм.

Діодна структура у кристалах МРТ створювалась бомбардуванням іонами Ag^+ (іонне травлення) протягом 2-2,5 хвилин при прискорюючій напрузі у межах 500-1000 В. Така технологія, перенесена з КРТ на МРТ [4, 5], приваблива тим, що на відміну від іонної імплантації, яка проводиться при значно більших прискорюючих напругах (50-250 кВ), у кристалічній ґратці не продукуються пошкодження і тому відпал зразка після імплантації не потрібен. При іонному травленні на поверхні кристалу виникає надлишок атомів ртуті, які дифундують в його об'єм, заповнюючи там вакансії ртуті, які є акцепторами в $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. В результаті, здійснюється перекompенсація акцепторів і у приповерхневому шарі товщиною декілька мікрон змінюється тип провідності. Концентрація електронів в інвертованому шарі набагато перевищує концентрацію

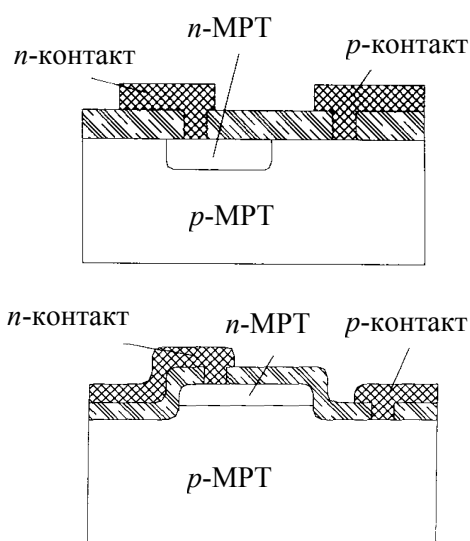


Рис. 1. Структура планарних і меза фотодіодів на основі МРТ.

дірок в об'ємі кристалу, тобто утворюється несиметричний $n-p$ перехід. Іонне травлення дозволяє точно задавати розміри і концентрацію активних областей фотодіодної структури і омичних контактів. Були виготовлені як планарні, так і меза структури (рис.1).

Пасивація поверхні структур МРТ здійснювалась анодуванням в розчині NH_4F в етиленгліколі при густині струму в електрохімічній кюветі 1-5 mA/cm^2 . Як показали результати рентгенівського фотоелектричного аналізу (XPS), в результаті цього на поверхні зразка утворюється шар фторидів ртуті, марганцю і телуру, а також незначна кількість їх оксидів ($\sim 0,03$ мкм). Поверх нього наносився шар ZnS ($\sim 0,3$ мкм).

Омічні контакти до n - і p -областей створювались в декілька етапів. Спочатку зразок витримувався 10-20 хвилин при $40-60^\circ\text{C}$ в розчині PdCl_2 , в результаті чого на поверхні кристалу осідав тонкий шар паладію. Після цього методом вакуумного розпилення поверх Pd послідовно наносились шар хрому ($\sim 0,005$ мкм) і шар золота (~ 10 мкм). Розміри n -області складають 50×100 мкм², проте половина її площі закрита омичним контактом так, що активна область фотодіода має розміри 50×50 мкм². Були виготовлені багатоелементні матриці таких фотодіодів на одній підкладинці. Контроль протягом декількох місяців, а також після багаторазового термоциклоування в межах 77-300 К, не виявив змін електричних параметрів зразків.

На рис.2а приведена типова вольт-амперна характеристика, а на рис.2б - залежність диференційного опору від напруги одного з елементів такої матриці (80 К), знята на частоті 1 МГц і амплітуді сигналу 10 мВ.

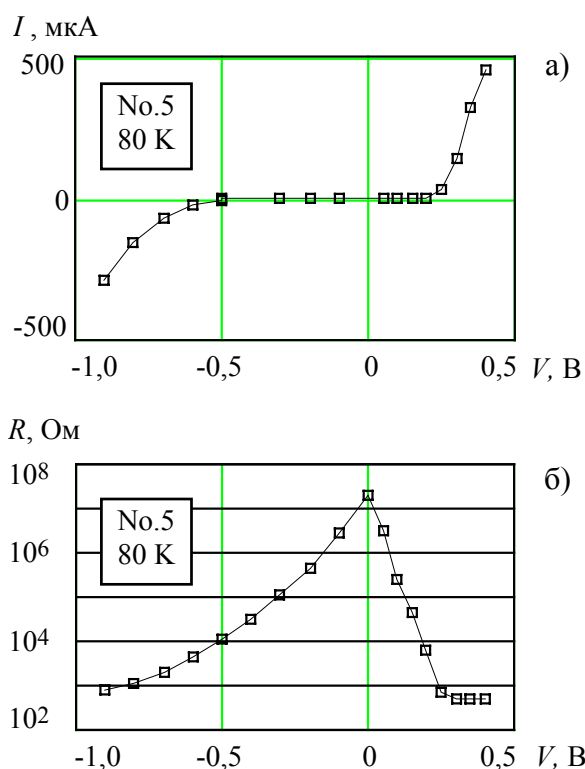


Рис. 2. Вольт-амперна характеристика $I(V)$ і залежність диференційного опору від напруги $R(V)$ для $\text{Hg}_{0,91}\text{Mn}_{0,09}\text{Te}$ діода при 80 К.

ренційного опору від напруги одного з елементів такої матриці (80 К), знята на частоті 1 МГц і амплітуді сигналу 10 мВ.

Як показали результати вимірювань, елементи матриці мають належні випрямляючі характеристики: значення прямих струмів при напрузі 0,3 В лежать в межах 50-100 мкА, обернених при $V = -0,3$ В - в межах 0,5-1 мкА. Різке зростання оберненого струму (початок електричного пробую) спостерігається при $|V| > 0,5-0,7$ В. Диференційний опір при нульовому зміщенні для різних діодів може відрізнятися більш ніж на порядок, проте при значних прямих струмах його значення практично співпадають (470-540 Ом). Можна припустити, що при великих струмах диференційний опір діода зводиться до опору підкладинки, яка є спільною для всіх елементів.

2. Механізми проходження прямого струму

Для співставлення з теоретичними моделями на рис.3 приведена пряма вольт-амперна характеристика одного з фотодіодів в півлогарифмічних координатах. Як видно, при $V < 0,1$ В експериментальна залежність в таких координатах

натах зображається прямою лінією, нахил якої відповідає залежності $I \sim \exp(eV/2kT)$. Це свідчить про рекомбінаційний (а не дифузійний) характер прямого струму в досліджуваних діодах.

Відхилення від прямої лінії в області напруг $V > 0,1$ В пояснюється спадом частини напруги на послідовно включеному опорі, який присутній в діодній структурі (дивись далі).

Струм, зумовлений рекомбінацією в області просторового заряду p-n переходу, при $eV \gg kT$ описується формулою [6, 7]

$$I_r = s \frac{en_i W}{\tau} \frac{kT}{\Phi_0 - eV} \exp\left(\frac{eV}{2kT}\right), \quad (1)$$

де $W = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0(\Phi_0 - eV)}{e^2 N}} = W_1 \sqrt{\Phi_0 - eV}$, (2)

$W_1 = (2\epsilon\epsilon_0/e^2 N)^{1/2}$, s - площа діода, n_i - власна концентрація носіїв, τ - ефективний час життя носіїв в області просторового заряду, Φ_0 - висота бар'єру в p-n переході, ϵ - діелектрична проникливість напівпровідника, ϵ_0 - електрична стала. Ширина області просторового заряду описується формулою (2) для випадку несиметричного переходу, причому під N мабуть на увазі концентрацію некомпенсованих домішок тієї області, яка легована слабкіше. Множник $kT/(\Phi_0 - eV)$ у формулі (1) часто опускають [2,3,8], приймаючи, що рекомбінація носіїв відбувається рівномірно по всій області просторового заряду. Насправді ефективна рекомбінація відбувається тільки в частині області просторового заряду, що й вра-

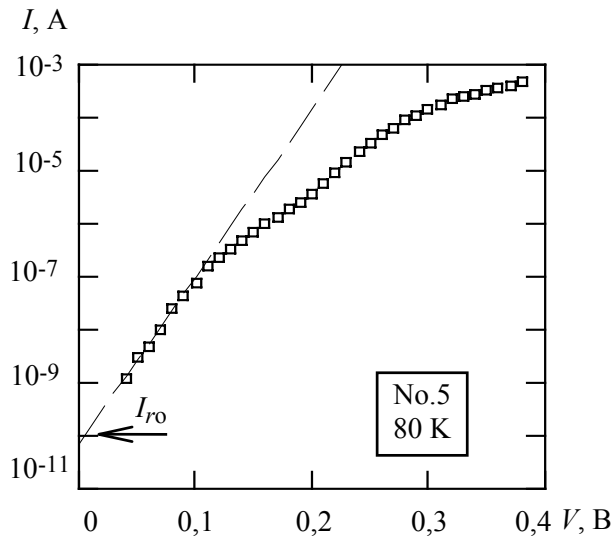


Рис. 3. Прямая вольт-амперная характеристика діода в півлогарифмічних координатах. Штрихова лінія - залежність $I = 7 \cdot 10^{-11} \exp(eV/2kT)$ [A].

ховується цим множником. Наприклад, якщо $\Phi_0 = 0,09$ eV і 300 K, то множник $kT/(\Phi_0 - eV)$ при низьких напругах менший 0,1. Тобто його врахування суттєво змінює результат знаходження рекомбінаційного струму.

З формул (1) і (2) слідує, що відсічка на осі струмів при $V=0$ (рис.3) зразу ж дає величину $I_{r0} = sen_i W_1 kT / \tau \Phi_0^{1/2}$, яка в даному випадку рівна $7 \cdot 10^{-10}$ А. Це дає можливість знайти важливий для фотодіода параметр, яким є ефективний час життя носіїв в області просторового заряду

$$\tau = \frac{sen_i W_1 kT}{\sqrt{\Phi_0} I_{r0}}. \quad (3)$$

Приймаючи, що власна концентрація носіїв в $Hg_{1-x}Mn_xTe$ [1]

$$n_i \approx 10^{14} E_g^{3/4} T^{3/2} \exp(-E_g/2kT) \text{ [см}^{-3}\text{]}, \quad (4)$$

для $E_g = 0,09$ eV при 80 K маємо $n_i \approx 10^{14}$ см⁻³. Будемо вважати, що область просторового заряду зосереджена в p-частині діодної структури і у виразі (2) покладемо $N = p = 2 \cdot 10^{16}$ см⁻³. Тоді $W_1 \approx 8 \cdot 10^{-5}$ см/Дж^{1/2}, а при площі діода $s = 5 \cdot 10^{-5}$ см з (3) одержуємо значення $\tau \approx 10^{-5}$ с близьке до часу життя носіїв в КРТ після іонного травлення [4].

Що ж до відхилення експериментальних точок від прямої лінії на рис.3 при $V > 0,1$ В, то врахування опору підкладинки $R_s \approx 500$ Ом (тобто побудова графіка $\lg I$ від $V - IR_s$, а не від V), не дає бажаного результату. Наприклад, при $I = 1$ мкА спад напруги на підкладинці складає $5 \cdot 10^{-4}$ В в той час, як експериментальна точка при цьому струмі відхиляється від прямої лінії аж на $\sim 0,3$ В. Отже, досліджувана діодна структура включає в себе область, опір якої набагато перевищує R_s . Цей опір напевне є нелінійним, адже горизонтальної ділянки на залежності $R(V)$ (подібної до тієї, яка спостерігається при $V > 0,3$ В) немає.

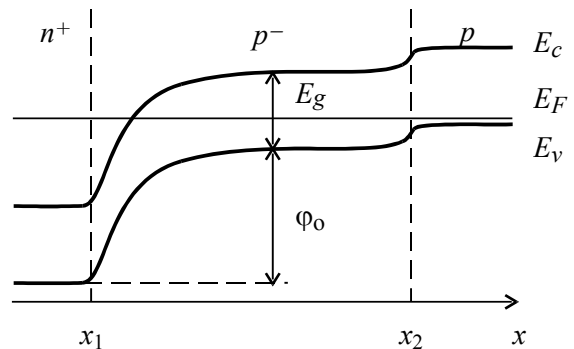


Рис. 4. Енергетична діаграма $Hg_{0,91}Mn_{0,09}Te$ діода.

Все це приводить до енергетичної діаграми діодної структури (рис.4), подібної до p - n переходів, сформованих в результаті іонної імплантації в $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ [9]. Як вже згадувалось, при іонному травленні на поверхні кристалу МРТ утворюється надлишок атомів ртуті, які дифундують всередину кристалу і заповнюють там вакансії ртуті (акцептори). Позначимо концентрацію вакансій ртуті в глибині кристала через N_a , а концентрацію продифундованих атомів ртуті, яка зменшується по мірі віддалення від поверхні кристалу, - через N_d . В тонкому шарі, який прилягає до поверхні кристалу, відбувається сильна перекомпенсація акцепторів, так що концентрація електронів перевищує 10^{18} см^{-3} (n^+ -область). При віддаленні від поверхні компенсація акцепторів послаблюється і на якійсь глибині від поверхні (точка x_1 на рис.4) N_d стає меншим від суми N_a і концентрації неконтрольованих акцепторів N_{res} . При подальшому віддаленні від поверхні концентрація дифундуючих атомів ртуті продовжує зменшуватись, але рівень Фермі якийсь час утримується на рівні неконтрольованих акцепторів і, нарешті, при $x > x_2$ провідність визначається вакансіями атомів ртуті. Таким чином, між n^+ - і p -областю утворюється відносно товста високоомна p -область. При малих прямих зміщеннях струм через таку n^+ - p -структуру визначається рекомбінацією в n^+ - p -переході і доки струм малий, залежність I від V описується формулою (2). По мірі збільшення струму стає помітнішим спад напруги на p -шарі і наростання I з V відстає від (2). Одночасно, при збільшенні V зростає надбар'єрний дифузійний струм електронів в p -область. Його залежність від напруги більш різка ($\sim \exp(eV/kT)$) в порівнянні з рекомбінаційним струмом і, оскільки p -область високоомна, в результаті інжекції електронів її провідність помітно модулюється, із збільшенням напруги її опір поступово зменшується, аж доки не стане меншим від опору підкладки N_s .

3. Обернений струм

При оберненому зміщенні p - n переходу струм, зумовлений генерацією носіїв в області просторового заряду, при $eV \gg kT$ описується формулою [6, 7]

$$I_g = s \frac{en_i W}{\tau} \frac{\sqrt{E_g/2 - eV} - \sqrt{E_g/2}}{\sqrt{\phi_0 - eV}}. \quad (5)$$

Приведена формула справедлива для генерації носіїв через рівні, розташовані поблизу середини забороненої зони (глибина залягання $E_g/2$), як найбільш ефективні центри генерації при оберненому зміщенні (як і найбільш ефективні центри рекомбінації - при прямому). Всі величини, що входять в (5), тепер відомі (включаючи час життя τ), тому на рис.5 приведено не тільки експериментальну залежність $I(V)$, але й розраховану за формулою (5). Як видно, навіть при самих низьких напругах формула (5) дає значення струмів, більш ніж на порядок менші від результатів вимірювання. При збільшенні напруги криві швидко розходяться, так що при $V = -0,8$ В вимірюваний струм перевищує розрахований приблизно на 5 порядків. Таким чином, обернений струм в досліджуваних діодах має не генераційну, а іншу природу.

Зверхлінійне зростання оберненого струму при збільшенні напруги властиве механізмам, пов'язаним з дією сильного електричного поля. Максимальна напруженість в несиметричному p - n переході рівна $2(\phi_0 - eV)/eW$ [8], звідки слідує, що навіть при $V=0$ для ширини області просторового заряду $W = 8 \cdot 10^{-5}$ см напруженість електричного поля близька до 10^4 В/см. Відомо, що дія такого сильного поля призводить до двох ефектів в p - n переході - тунелювання електронів з валентної зони в зону провідності (можливо через домішкові рівні) і ударної іонізації атомів кристалічної ґратки носіями, розігнаними полем.

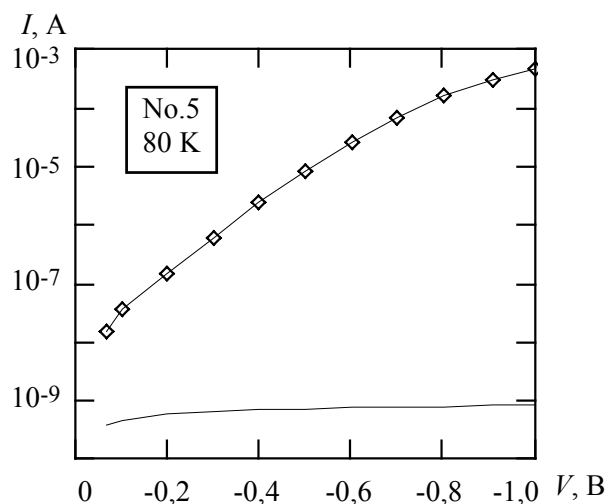


Рис.5. Обернений струм в $\text{Hg}_{0,91}\text{Mn}_{0,09}\text{Te}$ діоді: вимірюваний - квадрати, розрахований за формулою (5) - суцільна лінія.

Розділити ці ефекти можна, співставляючи залежності струму від напруги з результатами фотоелектричних вимірів, що зроблено на рис.6. Крім кривої темного струму, на рис.6 приведена залежність фотоструму, збуджуваному інфрачервоним опроміненням діода. Постійна величина фотоструму в діапазоні напруг від 0 до $-0,3$ В означає, що всі електронно-діркові пари, генеровані випромінюванням, сильне електричне поле $p-n$ переходу стрімко розводять, перешкоджаючи їх рекомбінації. Величина фотоструму за таких умов визначається числом носіїв, генерованих випромінюванням в активній області діода в одиницю часу, і від напруги не залежить. Однак це має місце доки енергія, яку носій одержує від електричного поля, не стане достатньою для ударної іонізації кристалічної ґратки (атомів домішок) при його зіткненні з атомом. Утворені в результаті такого іонізаційного зіткнення електрон і дірка теж беруть участь в формуванні фотоструму. Якщо електричне поле достатньо сильне "вторинні" електрон і дірка також можуть здійснювати ударну іонізацію ґратки і т.д. Отже, при досягненні носієм енергії деякого порогового значення, фотострум, генерований випромінюванням в $p-n$ переході, починає різко зростати, що й спостерігається в досліджуваних діодах при $|V| > 0,3$ В.

Очевидно, ударну іонізацію можуть здійснювати також темнові носії, проте, як видно з рис.5, темновий струм швидко зростає з напругою не тільки в області $|V| > 0,3$ В, але й при напругах, недостатніх для помноження носіїв заряду (при $|V| < 0,3$ В). Залишається прийняти,

що таке зростання темного струму зумовлене процесами тунелювання. Після переходу з валентної зони в зону провідності електрон залишається в зоні дії сильного електричного поля, яке його прискорює. Тому тунельовані електрони також можуть брати участь в процесах ударної іонізації. Отже, обернена гілка досліджуваних діодів зумовлена тунелюванням, а при високих напругах має місце додаткове зростання струму в результаті ударної іонізації.

Як видно з рис.6, напруга холостого ходу практично співпадає із значенням E_g для $Hg_{0,91}Mn_{0,09}Te$, що для "звичайного" $p-n$ переходу є нереальним. Така "аномалія" пояснюється тим, що n^+ -область діодної структури є виродженим напівпровідником. Енергетична віддаль рівня Фермі від дна зони провідності в цьому випадку рівна $(\hbar^2/2m_n^*)(3n^+/8\pi)^{2/3}$ і при $m_n^* = 0,02m_0$, $n^+ \geq 10^{18}$ см $^{-3}$ більша, ніж $\sim 0,15$ еВ. Отже, висота бар'єру в n^+-p-p структурі помітно перевищує E_g , а спостережувана величина напруги холостого ходу є цілком резонною. Це підтверджується також даними, приведеними на рис.2а. При значних прямих струмах контактна різниця потенціалів повністю скомпенсована і тому залежність I від V стає лінійною. Екстраполяція прямої лінії до перетину з віссю напруг дає значення ϕ_0/e , яке в даному випадку близьке до $0,27$ В. Таким чином, рівень Фермі в n^+ -області розташований вище дна зони провідності приблизно на $0,27 - 0,09 = 0,18$ еВ (дивись рис.4), що відповідає концентрації електронів $1,3 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$.

Висновки

На основі $Hg_{1-x}Mn_xTe$ методом іонного травлення створено n^+-p-p структури, придатні для детектування інфрачервоного випромінювання в діапазонах 3-5 і 8-13 мкм. При 80 К прямий струм діода визначається рекомбінацією носіїв в області просторового заряду, а обернений при малих напругах зміщення - тунелюванням. При підвищених обернених напругах має місце додаткове збільшення струму, зумовлене ударною іонізацією атомів кристалічної ґратки швидкими носіями заряду. Час життя нерівноважних носіїв близький до 10^{-5} с, диференційний опір при нульовому зміщенні перевищує 10^7 Ом при площі діода $5 \cdot 10^{-3}$ мм 2 .

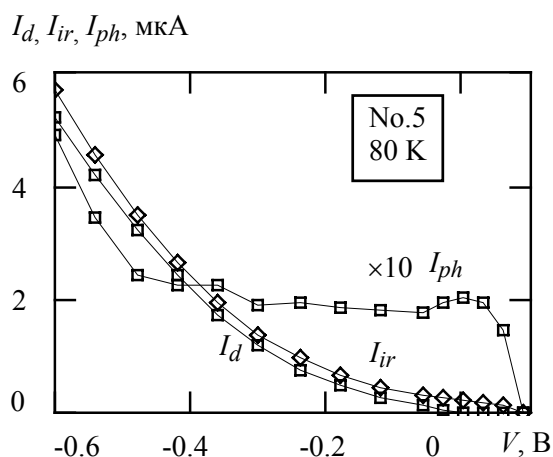


Рис.6. Залежності від напруги: темного оберненого струму I_d , при інфрачервоному опроміненні I_{ir} , а також фотоструму I_{ph} .

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Rogalski A. Hg_{1-x}Mn_xTe as a new infrared detector material // Infrared Phys.- 1991.- **31**, No 2.- P.117-166.
2. Becla P. Infrared photovoltaic detectors utilizing Hg_{1-x}Mn_xTe and Hg_{1-x-y}Mn_yTe alloys // J. Val. Sci. Technol. - 1986. - **A4**. - P.2014-2018.
3. Janik E., Karczewski G. Carrier transport mechanisms in Hg_{1-x}Mn_xTe photovoltaic diodes // Acta Phys. Polonica. - 1988. - **A73**. - P.439-442.
4. Bahir G., Finkman E. Ion beam milling effect on electrical properties of Hg_{1-x}Mn_xTe // J. Vac. Sci. Technol. - 1989. - **A7**. - P.348-353.
5. Brogowski P., Mucha H., Piotrowski J. Modification of mercury cadmium telluride, mercury manganese telluride, and mercury zinc telluride by ion etching // Phys. Stat. Sol. (a). - 1989. - **114**. - P.K37-K40.
6. Sah C., Noyce R., Shockley W. Carrier generation and recombination in p-n junctions and p-n junction characteristics // Proc. IRE. - 1957. - **45**. - P.1228-1243.
7. Kosyachenko L.A., Slyotov M.M., Galchenkov D.V., Voyevitko L.I. Generation and recombination current in GaAlAs p-n heterojunctions // УФЖ. - 1994. - **39**, №8. - С.1001-1003.
8. Sze S. Physics of Semiconductor Devices. - New York: Wiley, 1969.
9. Bubulac L.O. Defects, diffusion and activation in ion implanted HgCdTe // J. Crystal Growth. - 1988. - **86**. - P.723-734.