

Механизмы рекомбинации в легированных кристаллах $n\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ и свойства диффузионных $p^+ - n$ -переходов на их основе

© В.В. Тетеркин, С.Я. Сточанский, Ф.Ф. Сизов

Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины,
252650 Киев, Украина

(Получена 23 мая 1996 г. Принята к печати 24 июня 1996 г.)

Методом диффузии As в монокристаллические подложки $n\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ изготовлены фотодиоды $p^+ - n$ -типа на область длин волн 3–5 и 8–12 мкм и исследованы их электрические и фотоэлектрические характеристики. Из анализа температурных зависимостей дифференциального сопротивления и вольт-амперных характеристик следует, что при температуре 77 К преобладает генерационно-рекомбинационный механизм переноса носителей заряда. При повышении температуры проявляется также вклад диффузионной составляющей. Для диодов, имеющих длинноволновую границу фоточувствительности $\lambda_c \cong 11.5, 10.5$ и 6.0 мкм, получены значения произведения $R_0 A \cong 0.3 - 1.0, 1 - 10$ и $(1 - 10) \cdot 10^4$ Ом·см² соответственно, что указывает на возможность их работы в режиме ограниченном флуктуациями фонового излучения.

1. Введение

В большинстве ранее опубликованных работ были исследованы фотодиоды $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ $n^+ - p$ -типа, полученные методом имплантации и диффузии. Интерес к фотодиодам $n^+ - p$ -типа объяснялся большей длиной диффузии неосновных носителей (электронов), а также возможностью достижения больших времен их жизни [1–4] по сравнению с диодами $p^+ - n$ -типа. В последнее время интенсивно исследуются диоды $p^+ - n$ -типа, так как были получены теоретические и экспериментальные доказательства возможности получения диодов с высокими значениями дифференциального сопротивления, в особенности на область длин волн инфракрасного (ИК) спектра $\lambda > 10$ мкм [5–8]. Этот факт имеет важное значение для изготовления многоэлементных фотоприемных устройств, в которых считывание сигнала осуществляется коммутатором на основе прибора с зарядовой связью [7,8].

Дополнительные преимущества указанных фотодиодов вытекают из особенностей физических свойств монокристаллов твердых растворов $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$. В частности, использование подложек с электронным типом проводимости является более предпочтительным с точки зрения получения исходного материала с оптимальными и воспроизводимыми электрическими характеристиками, для чего используется легирование $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ различными примесями [9]. В случае n -типа проводимости относительно легко могут быть получены легированные монокристаллы с концентрацией носителей $10^{14} - 10^{15}$ см⁻³, чего практически нельзя достичь для монокристаллов с дырочным типом проводимости. Известно, однако, что ряд примесей образуют глубокие уровни в запрещенной зоне $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ и оказывают значительное влияние на время жизни носителей, темновой ток и дифференциальное сопротивление фотодиодов [9–12].

Этот же вывод справедлив и в отношении собственных дефектов решетки — вакансий ртути. Поэтому выбор монокристаллов, пригодных для изготовления фотодиодов, должен осуществляться не только исходя из их электрических характеристик, но и из возможного влияния примесей на время жизни носителей. Отметим, что в чистых и совершенных монокристаллах нелегированного $n\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ преобладающими механизмами рекомбинации являются межзонная оже- и излучательная рекомбинация [1,13]. В то же время при температуре 77 К преобладающим механизмом токопрохождения в диодах на основе $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ является генерационно-рекомбинационный [1], причем природа генерационно-рекомбинационных центров во многом остается невыясненной.

Известно также, что для защиты поверхности кристаллов $n\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ успешно используется собственный окисел. В этом случае могут быть достигнуты, по-видимому, наиболее низкие значения скорости поверхностной рекомбинации [14]. Для диодов $n^+ - p$ -типа указанный метод защиты поверхности подложек не является подходящим, поскольку он приводит к образованию инверсионных слоев [14,15]. С этой точки зрения предпочтительными являются диоды $p^+ - n$ -типа.

2. Эксперимент и обсуждение результатов

В литературе описаны свойства фотодиодов $p^+ - n$ -типа, приготовленных методами молекулярно-лучевой и жидкофазной эпитаксии слоев узкозонного $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ на подложки CdTe и CdZnTe [5–8]. В настоящей работе фотодиоды были изготовлены относительно простым методом диффузии As в подложки объемных монокристаллов $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ n -типа проводимости, имевших

состав $x \cong 0.195, 0.205$ и 0.265 . Характеристики некоторых подложек приведены в таблице. Подложки предварительно легировались индием. Поскольку в $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ индий проявляет высокую электрическую активность, для получения подложек с концентрацией электронов $\sim 10^{15}\text{--}10^{16}\text{ см}^{-3}$ необходимо введение примерно такого же количества примесных атомов [16].

Чтобы определить влияние примеси и собственных дефектов на время жизни носителей, были изучены механизмы их рекомбинации в исходных подложках. Для этой цели готовились образцы толщиной ≈ 300 мкм, поверхность которых была защищена собственным окислом. Измерялась релаксация фотопроводимости при возбуждении носителей лазером на $\text{YAG} : \text{Nd}^{3+}$ ($\tau_{\text{имп}} \approx 8\text{--}15$ нс). Кривые релаксации описывались экспоненциальной зависимостью с постоянной времени τ . Измеряемая величина $\tau_{\text{эф}}$ зависит от объемной и поверхностной рекомбинации.

Вклад поверхностной рекомбинации можно оценить следующим образом. В отсутствие захвата носителей на ловушки время жизни неосновных и основных носителей равно [13,17]. Если принять, что при $T = 77\text{ К}$ $\tau_n = \tau_p \cong 10^{-6}$ с, то диффузионная длина неосновных носителей $L_p \ll d$. При выполнении этого условия постоянная $\tau_{\text{эф}}$ отличается от объемного времени жизни полупроводника τ_n в $(1+S)^{-1}$ раз [13,17], где безразмерный параметр $S = s\tau_p/L_p$ учитывает вклад поверхностной рекомбинации. Скорость поверхностной рекомбинации s зависит от способа защиты поверхности и в $n\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ изменяется в интервале $10^2\text{--}10^4$ см/с. Для поверхности защищенной собственным окислом, величина s имеет типичные значения $\sim 10^2$ см/с [6,13,14]. Из оценки параметра S для указанного значения скорости поверхностной рекомбинации 10^2 см/с следует, что объемное время жизни может отличаться от измеренного не более чем на 10%. Поэтому с указанной погрешностью $\tau_{\text{эф}}$ можно отождествить с объемным временем жизни τ_n .

Типичная зависимость τ_n от обратной температуры для $n\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x \cong 0.265$) показана на

Электрические характеристики некоторых исходных монокристаллических пластин $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ n -типа проводимости и величины R_0A фотодиодов p^+n -типа

№ п. п.	Состав x	$N \cdot 10^{-15}, \text{ см}^{-3}$	$\mu \cdot 10^{-5}, \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	$\lambda_c, \text{ мкм}$	$R_0A, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$
1	0.205	2.4	1.2	10.4	0.95
2	0.205	2.4	1.2	10.4	1.76
3	0.205	2.05	1.4	10.5	0.78
4	0.205	1.1	2.0	10.0	2.0
5	0.265	3.6	0.2	6.0	$2 \cdot 10^4$
6	0.265	1.4	0.6	6.0	$6 \cdot 10^4$
7	0.265	6.6	0.3	6.0	$3 \cdot 10^4$
8	0.265	1.2	0.45	6.0	$1.5 \cdot 10^5$

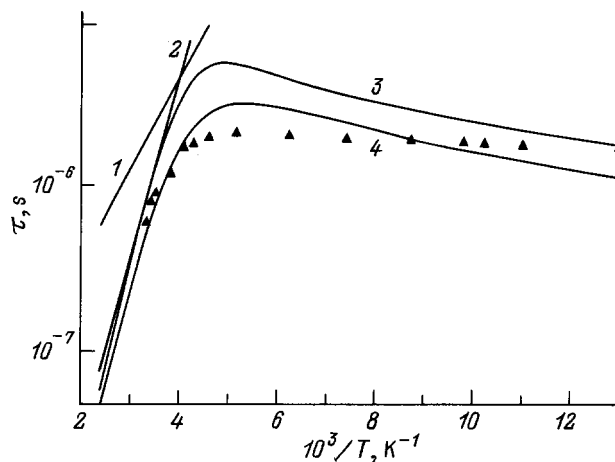


Рис. 1. Типичная температурная зависимость времени жизни носителей в $n\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$. Сплошные линии — расчет времени жизни для собственной излучательной и оже-рекомбинации (1 и 2) и оже-рекомбинации для величины произведения $|F_1 F_2|$, равного 0.2 и 0.3 (3 и 4). Точки — эксперимент для $n\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, $n = 2.1 \cdot 10^{15}\text{ см}^{-3}$.

рис. 1. На экспериментальных кривых можно выделить два характерных участка. В области температур $T \geq 200\text{ К}$, соответствующих собственной проводимости, τ_n уменьшается пропорционально $\exp(\Delta E/kT)$, причем энергия активации $\Delta E \approx E_{g0}$, где E_{g0} — ширина запрещенной зоны твердого раствора при нулевой температуре. Ее зависимость от состава и температуры определяется выражением [18]

$$E_g = -0.302 + 1.93x - 0.81x^2 + 0.832x^3 + 5.32 \cdot 10^4(1 - 2x) \left[\frac{-1822 + T^3}{255.2 + T^2} \right]. \quad (1)$$

В области примесной проводимости ($T < 200\text{ К}$) τ_n незначительно уменьшается при понижении температуры. Было найдено, что при концентрации электронов $n \leq 10^{16}\text{ см}^{-3}$ в этой области температур время жизни имеет типичные значения $\sim 10^{-6}$ с. Ранее подобные зависимости времени жизни от температуры были получены для монокристаллов нелегированного $n\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0.195$ и 0.205) [13]. Тот факт, что энергия активации $\Delta E \approx E_{g0}$, указывает на вклад межзонной оже-рекомбинации. На рис. 1 приведены также результаты расчетов времени жизни для излучательной и оже-рекомбинации, выполненные по формулам [1,13]

$$\tau_R = \frac{2n_i\tau_{Ri}}{n_0 + p_0}, \quad (2)$$

$$\tau_A = \frac{2n_i\tau_{Ai}}{n_0(n_0 + p_0)}, \quad (3)$$

$$\tau_{Ri} = 5.8 \cdot 10^{-13} \varepsilon_{\infty}^{\frac{1}{2}} \left(\frac{m_0}{m_e^* + m_h^*} \right)^{\frac{3}{2}} \times \left(1 + \frac{m_0}{m_e^*} + \frac{m_0}{m_h^*} \right) \left(\frac{300}{T} \right)^{\frac{3}{2}} E_g^2, \quad (4)$$

$$\tau_{Ai} = \frac{7.6 \cdot 10^{-18} \varepsilon_{\infty}^2 (1+\mu)^{\frac{1}{2}} (1+2\mu) \exp \left[\left(\frac{1+2\mu}{1+\mu} \right) \frac{E_g}{kT} \right]}{\frac{m_e^*}{m_0} |F_1 F_2|^2 \left(\frac{kT}{E_g} \right)^{\frac{3}{2}}}. \quad (5)$$

Здесь τ_{Ri} и τ_{Ai} — соответствующие времена жизни в собственном материале, n_0 и p_0 — равновесная концентрация электронов и дырок, n_i — собственная концентрация носителей, $\mu = m_e/m_{hh}$ — отношение эффективных масс электронов и тяжелых дырок. Эффективная масса электронов рассчитывалась в модели Кейна

$$\frac{m_0}{m_e^*} = 1 + \left(\frac{2m_0 P^2}{3\hbar^2} \right) \left(\frac{2}{E_g} + \frac{1}{E_g + \Delta} \right), \quad (6)$$

где $\Delta = 0.9$ эВ, $P = 8.49 \cdot 10^{-8}$ эВ·см [19]. Экспериментальная проверка формулы (6) в отношении к использованным в работе твердым растворам $n\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ была выполнена в [20]. Для массы тяжелых дырок было использовано значение $m_{hh} = 0.45m_0$. Подгоночным параметром при расчетах было произведение интегралов перекрытия $|F_1 F_2|$. В соединениях $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ указанное произведение меняется в пределах от 0.1 до 0.3 [1]. Лучшее совпадение экспериментальных и расчетных кривых, как видно из рис. 1, получено в данном случае для механизма оже-рекомбинации при значении $|F_1 F_2| = 0.3$. Основываясь на описанных выше результатах расчетов и экспериментальных исследований, можно заключить, что в легированных In подложках $n\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ локализованные состояния в запрещенной зоне не оказывают значительного влияния на время жизни носителей при оптимальной для изготовления фотодиодов концентрации носителей $n = 10^{15} \div 10^{16}$ см⁻³.

Слой p^+ -типа создавался диффузией As в подложки n -типа при температуре, близкой к 400 °С, в течение 2–12 ч. После диффузии образцы подвергались отжигу в парах ртути при температуре 230–250 °С в течение 24 ч. Из измерений дифференциального эффекта Холла было установлено, что концентрация дырок в этом слое составляла $\sim 10^{17}$ см⁻³, а толщина измерялась от 1 до 3 мкм. Межа-структуры площадью $A = (2-6) \cdot 10^{-4}$ см² выделялись со стороны p^+ -слоя с помощью химического травления на глубину 2–4 мкм. Из измерений барьерной емкости было установлено, что распределение примесей в базе диодов было резким (емкость спрямлялась в координатах $C^{-2}(U)$). Этот результат не является типичным для использованного в работе метода изготовления диодов. Однако необходимо учесть, что в $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ мышьяк имеет низкий коэффициент

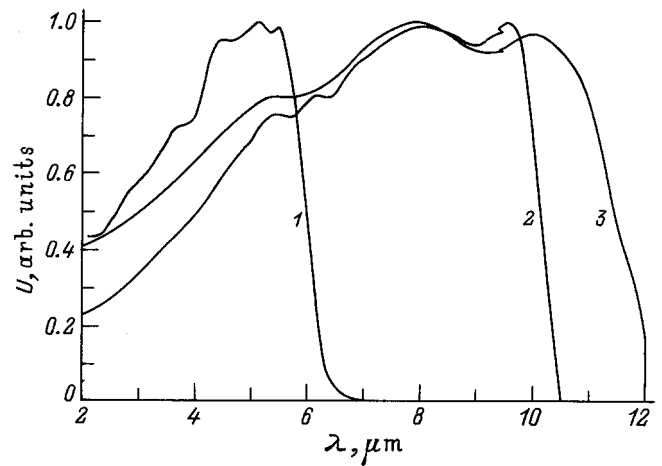


Рис. 2. Спектральные зависимости фотоответа в диодах $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ p^+ - n -типа. Состав подложек, x : 0.265 (1), 0.205 (2), 0.915 (3).

диффузии, поэтому диффузионные профили могут быть достаточно резкими (см., например, результаты исследований оже-профилей As в эпитаксиальных пленках [7,8]). Отметим также, что концентрация электронов, найденная из измерений барьерной емкости, практически совпала с холловской концентрацией электронов в исходных подложках.

Спектральные зависимости фотоответа диодов показаны на рис. 2. При $T = 80$ К фотодиоды на среднюю ИК область спектра ($x = 0.265$) имели длинноволновую границу фоточувствительности (на уровне $0.5I_{ph}$) $\lambda_c = 6.0$ мкм. В фотодиодах на длинноволновую ИК область спектра ($x = 0.205$ и 0.265) λ_c равнялась соответственно 10.5 и 11.5 мкм.

Механизмы переноса заряда исследовались путем измерений вольт-амперных характеристик (ВАХ) и величины произведения $R_0 A$ (R_0 — дифференциальное сопротивление при нулевом смещении, A — площадь диода) в зависимости от температуры. Диоды на длинноволновую и средневолновую область спектра исследовались в интервале температур 77–150 и 77–300 К соответственно. При $T \cong 77$ К прямые ветви ВАХ фотодиодов для обоих спектральных диапазонов описывались выражением

$$I = I_0 \left[\exp \left(\frac{qU}{\beta kT} \right) - 1 \right], \quad (7)$$

причем постоянная $\beta \cong 2.0$, что свидетельствует о преобладании генерационно-рекомбинационного механизма переноса заряда. Для диодов на длинноволновую область спектра указанный механизм был преобладающим во всем исследованном интервале температур. Типичная зависимость произведения $R_0 A$ от T для фотодиодов на среднюю ИК область спектра ($x \cong 0.265$) показана на рис. 3. Изменение наклона экспериментальной кривой в температурном интервале

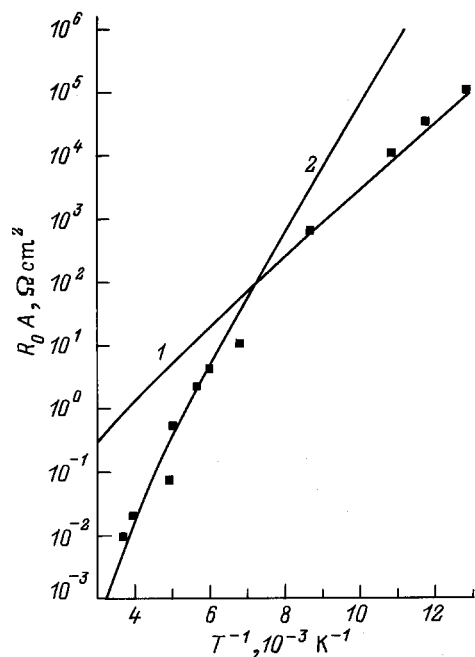


Рис. 3. Температурные зависимости произведения R_0A для диодов p^+-n -типа, $x = 0.265$. Сплошные линии — расчет диффузионной (1) и генерационно-рекомбинационной (2) составляющих, точки — эксперимент. Площадь диода $A = 4 \cdot 10^{-4}$ см².

ле 120–140 К означает смену механизма переноса заряда. Энергия активации для высокотемпературного и низкотемпературного участков совпадает с рассчитанными по формуле (1) значениями E_{g0} и $E_{g0}/2$. На этом же рисунке приведены расчетные кривые для диффузионной и генерационно-рекомбинационной составляющих тока:

$$(R_0A)_D = \frac{1}{q} \frac{N_p}{n_i^2} \left(\frac{kT}{q} \frac{\tau_h}{\mu_h} \right)^{\frac{1}{2}}, \tag{8}$$

$$(R_0A)_{GR} = \frac{U_{bi}\tau_0}{qn_iW}. \tag{9}$$

В формулах (8) и (9) основной вклад в температурную зависимость R_0A вносит собственная концентрация носителей n_i . Для ее расчетов была использована приведенная в [18] аппроксимационная формула. Диффузионный потенциал U_{bi} , ширина области объемного заряда W и концентрация носителей $n = N_D$ определялись экспериментально из измерений барьерной емкости при $T = 77$ К. Эффективное время жизни τ_0 при расчетах $(R_0A)_{GR}$ являлось подгоночным параметром.

Величина произведения $(R_0A)_D$, как следует из (8), зависит от времени жизни неосновных носителей (в данном случае — дырок) и их подвижности. Для расчетов принималось, что отношение подвижностей неосновных и основных носителей в подложках равно

0.01 [21]. Совпадение расчетных и экспериментальных значений R_0A было получено для $\tau_h \cong \tau_n$, где τ_n — рассчитанное по формулам (3) и (5) время жизни для оже-рекомбинации. Равенство величин τ_h и τ_n подтверждает сделанные выше допущения от отсутствии процессов захвата неосновных носителей на ловушки.

Генерационно-рекомбинационная составляющая тока состоит из объемной и поверхностной составляющих. Вклад объемной составляющей описывается выражением (9). Для оценки поверхностной составляющей необходимо знать скорость поверхностной рекомбинации, а также отношение площади $p-n$ -перехода к его периметру P :

$$(R_0A)_{GR}^{surf} = \frac{U_{bi}A}{n_iQW sP}. \tag{10}$$

Из (10) следует, что роль поверхностной составляющей увеличивается при уменьшении площади перехода. Как показывают оценки, для исследованных в настоящей работе фотодиодов с относительно большой площадью и отношением $P/A \leq 160$ см⁻¹ при изменении s от 10^2 до 10^4 см/с вклад поверхностной составляющей не превышает 10% (см. также результаты исследований R_0A , приведенные в [5]).

3. Заключение

Достиженные в настоящей работе значения произведения R_0A выше, чем в диодах n^+-p -типа, изготовленных методом диффузии или имплантации ионов в подложки объемных монокристаллов и эпитаксиальных пленок [1,3]. Они также выше, чем значения, приведенные в работе [22], в которой впервые были исследованы фотодиоды, изготовленные по описанной выше технологии на объемных монокристаллических подложках. Можно, по-видимому, также сделать вывод о том, что дефекты в исследованных диодах, определяющие генерационно-рекомбинационный механизм переноса заряда при низких температурах, возникают преимущественно в процессе изготовления самих диодов, поэтому существует возможность дальнейшего улучшения их характеристик путем совершенствования соответствующей технологии.

Легко также убедиться в том (см., например, [1]), что исследованные в работе фотодиоды имеют значения произведения R_0A , соответствующие режиму работы, ограниченному флуктуациями фонового излучения, могут быть использованы в качестве эффективных ИК фотоприемников на средневолновую и длинноволновую область спектра.

Авторы искренне благодарят К.Р. Курбанова и Я. Рутковского за предоставление образцов, помощь в изготовлении диодов и полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] A. Rogalski, J. Piotrowski. *Prog. Quant. Electron.*, **12**, 87 (1988).
- [2] *Фотоприемники видимого и инфракрасного диапазона*, под ред. Р.Дж. Киеса (М., Радио и связь, 1985).
- [3] Н.Л. Баженов, С.И. Гасанов, В.К. Огородников, В.И. Процык. *Зарубежн. электрон. техн.*, вып. 8, (303) 3 (1986).
- [4] P.R. Norton. *Opt. Eng.*, **30**, 1649 (1991).
- [5] C.C. Wang. *J. Vac. Sci. Technol.*, **9**, 1740 (1991).
- [6] G.N. Pultz, W. Peter, P.W. Norton, E.E. Kruger, M.B. Reine. *J. Vac. Sci. Technol.*, **9**, 1724 (1991).
- [7] J.M. Arias, J.G. Pasko, M. Zandian, L.J. Kozlowski, R.E. DeWames. *Opt. Eng.*, **33**, 1422 (1994).
- [8] J.M. Arias, J.G. Pasko, M. Zandian, S.H. Shin, G.M. Williams, L.O. Bubulas, R.E. DeWames, W.E. Tennant. *J. Electron. Mater.*, **22**, 1049 (1993).
- [9] P. Gapper. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **9**, 1667 (1991).
- [10] M.B. Reine, A.K. Sood, T.J. Tredwell. *Photovoltaic Detectors*. In: *Semiconductor and Semimetals*, **18**, ed. by R.K. Willardson, A.C. Beer (N. Y., Academic Press, 1981).
- [11] D. Rosenfeld, G. Bahir. *IEEE Trans. Electron. Dev.*, **39**, 1638 (1992).
- [12] C.E. Jones, V. Nair, J. Lindquist, D.L. Polla. *J. Vac. Sci. Technol.*, **21**, 187 (1982).
- [13] M.A. Kinch, M.J. Brau, A. Simmons. *J. Appl. Phys.*, **44**, 1649 (1993).
- [14] D.E. Lacklison, P. Capper. *Semicond. Sci. Technol.*, **2**, 33 (1987).
- [15] R. Dornhaus, G. Nimtz. *The Properties and Applications of the Hg_{1-x}Cd_xTe Alloy System*. In: *Springer Tracts in Modern Physics*, **98**, 119 (1985).
- [16] В.И. Иванов-Омский, К.Е. Миронов, К.Д. Мынбаев, В.В. Богобоющийся. *ФТП*, **25**, 1423 (1991).
- [17] В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. *Физика полупроводников* (М., Наука, 1977).
- [18] J.R. Lowney, D.G. Seiler, C.L. Littler, I.T. Yoon. *J. Appl. Phys.*, **71**, 1235 (1992).
- [19] M.H. Weiler. *Magneto-optical properties of Hg_{1-x}Cd_xTe Photovoltaic Detectors*. In: *Semiconductor and Semimetals*, **16**, ed. by R.K. Willardson, A.C. Beer (N. Y., Academic Press, 1981).
- [20] В.В. Богобоющийся, А.И. Елизаров, В.А. Петряков, Ф.Ф. Сизов. *Квант. электрон. (Киев)*, вып. 34, 70 (1988).
- [21] J. Piotrowski. *Hg_{1-x}Cd_xTe Detectors*. In: *Infrared Photon Detectors*, ed. by A. Rogalski (SPIE Optical Engineering Press, 1995).
- [22] J. Rutkowski, A. Rogalski, J. Piotrowski, J. Pawluczyk. *Proc. SPIE*, **1845**, (1993).

Редактор В.В. Чалдышев

Mechanisms of recombination in doped n -Hg_{1-x}Cd_xTe crystals and characteristics of diffusional p^+ - n -transitions on their base

V.V. Teterkin, S.Ya. Stochanskii, F.F. Sizov

Institute of Semiconductor Physics,
National Academy of Sciences,
252048 Kiev, the Ukraine