

05;06;12

Исследование фотодиодов на основе $\text{Mn}_4\text{Si}_7\text{—Si}\langle\text{Mn}\rangle\text{—Mn}_4\text{Si}_7$ и $\text{Mn}_4\text{Si}_7\text{—Si}\langle\text{Mn}\rangle\text{—M}$

© Д.М. Шукурова,¹ А.С. Орехов,² Б.З. Шарипов,¹ В.В. Клечковская,² Т.С. Камиллов¹¹ Ташкентский государственный технический университет им. Абу Райхана Беруни, 700095 Ташкент, Узбекистан² Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, 119333 Москва, Россия
e-mail: klechvv@ns.crhs.ras.ru

(Поступило в Редакцию 16 ноября 2010 г.)

Проведен анализ экспериментальных фото-вольт-амперных характеристик диодов $\text{Mn}_4\text{Si}_7\text{—Si}\langle\text{Mn}\rangle\text{—Mn}_4\text{Si}_7$ и $\text{Mn}_4\text{Si}_7\text{—Si}\langle\text{Mn}\rangle\text{—M}$. Рассмотрена природа протекания тока в процессе освещения с $h\nu \geq E_g$. Проанализирована роль контакта с Mn_4Si_7 при образовании высокой фоточувствительности при освещении базы диодов с $h\nu \geq 1.14\text{ eV}$ при низких температурах 77–220 К. На основе данных электрических и электронно-микроскопических исследований границы раздела фаз $\text{Mn}_4\text{Si}_7\text{—Si}\langle\text{Mn}\rangle$, а также фото-вольт-амперных характеристик построена структура энергетических зон в состоянии прохождения фототоков. Высокая фоточувствительность ($I_{\text{ph}}/I_d \geq 10^9$) диодов при низких температурах, объяснена как модуляцией проводимости базовой области (за счет ударной ионизации), так и инжекционным усилением дырок в переходном слое.

Введение

Исследования электрических и фотоэлектрических свойств кремния, легированного марганцем ($\text{Si}\langle\text{Mn}\rangle$), проводились в течение длительного времени [1–4]. Было показано, что при диффузии Mn в Si происходит образование соединений высшего силицида марганца (BCM) Mn_4Si_7 [5–8]. В работах [9–11] исследованы образование фаз BCM и возможность использования фаз BCM в качестве контакта к компенсированным высокоомным образцам $\text{Si}\langle\text{Mn}\rangle$. Однако несмотря на имеющиеся работы, роль контакта Mn_4Si_7 в возникновении высокой фоточувствительности при освещении структуры $\text{Mn}_4\text{Si}_7\text{—Si}\langle\text{Mn}\rangle$ с $h\nu \geq 1.14\text{ eV}$ ($I_{\text{ph}}/I_d \geq 10^9$) при низких температурах (77–220 К), а также структура энергетических зон при прохождении фототоков не рассматривались.

Целью настоящей работы является исследование причин возникновения высокой фоточувствительности фотодиодов на основе структур $\text{Mn}_4\text{Si}_7\text{—Si}\langle\text{Mn}\rangle\text{—Mn}_4\text{Si}_7$ и $\text{Mn}_4\text{Si}_7\text{—Si}\langle\text{Mn}\rangle\text{—M}$ (M — металл) в зависимости от смещения.

Эксперимент

Исследуемые диоды $\text{Mn}_4\text{Si}_7\text{—Si}\langle\text{Mn}\rangle\text{—Mn}_4\text{Si}_7$ и $\text{Mn}_4\text{Si}_7\text{—Si}\langle\text{Mn}\rangle\text{—M}$ изготавливались с помощью диффузионного легирования кремния КДБ–10 марганцем по технологии, описанной в работах [9–11]. Параметры структур были следующими: слой BCM Mn_4Si_7 толщиной 5–7 мкм с проводимостью $\sigma \approx 10^2 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, p-типа с концентрацией носителей $\sim 10^{19-20} \text{ cm}^{-3}$, база структуры — $\text{Si}\langle\text{Mn}\rangle$ с проводимостью i-типа с концентрацией носителей $10^{11}–10^{12} \text{ cm}^{-3}$. Блокирующий контакт (M) создавался путем напыления Al или нанесения

сплавов NiGa или AlGa. Площади токовых контактов к BCM и M составляли $2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$ для диодов с длиной базовых областей от 0.15 до 1 см (диоды 1-го типа) и 10^{-2} cm^2 для диодов типа $\text{Mn}_4\text{Si}_7\text{—Si}\langle\text{Mn}\rangle\text{—Mn}_4\text{Si}_7$ с длиной базовой области 70–75 мкм (диоды 2-го типа). Электрические и фотоэлектрические характеристики структур измеряли непосредственно в жидком азоте, а также в специальном криостате, где заданная температура поддерживалась электронным управлением током нагревателя, на котором монтировалась исследуемая структура. В качестве источника света использовался арсенид галлиевый светодиод, мощность потока излучения которого регулировалась заданием прямого тока диода.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

При охлаждении диодов 1-го типа до температуры жидкого азота в темноте независимо от смещения протекающий через них ток не превышал тока утечки $I_d \leq 10^{-12} \text{ A}$, а при освещении фототок имел значение $\geq 10^{-3} \text{ A}$, что на 3 порядка больше, чем при $T = 300 \text{ K}$. Как видно из кривых распределения потенциала $U(L)$ (рис.1), при $T = 77 \text{ K}$ большая часть базовой структуры становится низкоомной, а в приконтактной области структуры наблюдается резко возрастающий участок потенциала ΔU_C вследствие наличия переходного слоя [12]. Сопротивление переходного слоя оценивалось по выражению [12]

$$R_C = \frac{A\Delta U_C}{I}, \quad (1)$$

где A — площадь двух одинаковых контактов на торцах образца (рис. 2). Оценки показали, что при комнатной

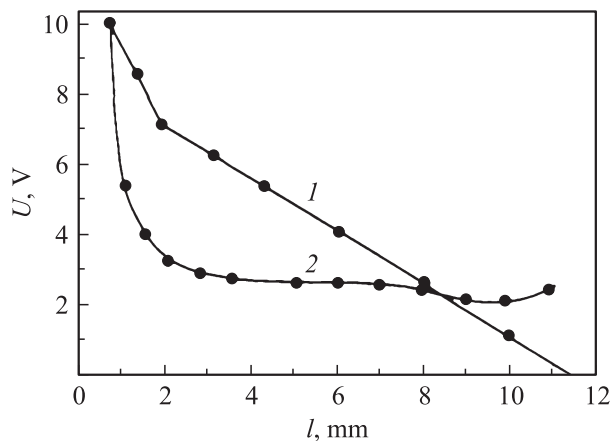


Рис. 1. Распределение потенциала по длине базовой области структуры $VCM-Si(Mn)-M$ при $h\nu > E_g$. Температура измерений T, K : 1 — 300, 2 — 77.

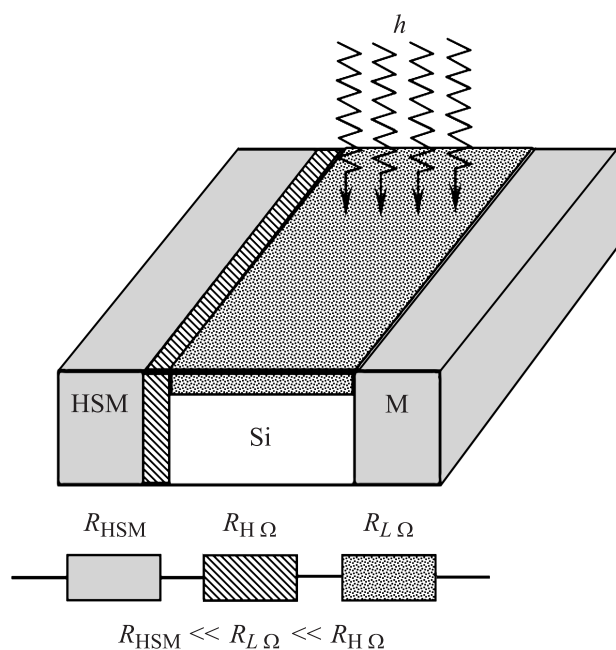


Рис. 2. Модельное представление структуры при освещении собственным светом в области низких температур.

температуре сопротивление переходного слоя равно $R_C \approx 6 \cdot 10^4 \Omega \cdot cm^2$, а удельное сопротивление базовой области, определенное двухзондовым методом, составляет $\rho \approx 2 \cdot 10^4 \Omega \cdot cm$. При $T = 77 K$ оцененные значения равны $R_C \approx 100 \Omega \cdot cm^2$, а $\rho \approx 5-10 \Omega \cdot cm$, что намного меньше, чем при $T = 300 K$. Для определения концентрации и подвижности носителей заряда в базовой области диодов, производилось измерение постоянной Холла (R_H) на различных участках фото-вольт-амперной характеристика (ФВАХ) (рис. 3). По измеренному значению R_H находилась концентрация дырок и вычислялась холловская подвижность дырок. При значениях фототока $I_{ph} = 1 mA$ концентрация дырок составляла $p = 2.4 \cdot 10^{14} cm^{-3}$, а при $I_{ph} = 10 mA - 2.5 \cdot 10^{15} cm^{-3}$.

В обоих случаях холловская подвижность была $\mu_H = 400-500 cm^2/(V \cdot s)$. Однако при тех же уровнях освещенности в этих диодах с металлическими контактами к базовой области ($M-Si(M)-M$) максимальный уровень фототока при смещении 100 V не превышал $8 \cdot 10^{-4} A$, а концентрация носителей была ниже $p \leq 2.4 \cdot 10^{13} cm^{-3}$ (рис. 3, кривая 6). Фототоки в области напряжений 1–10 V различаются более чем на 3 порядка (а в области 70–100 V отличаются на полтора порядка). На одном и том же образце были созданы металлические контакты с расстоянием от ВСМ-контакта (от торца) 1.5 и 5 mm с тем, чтобы выяснить влияние межэлектродного расстояния на величину последовательного сопротивления и его роль в формировании ФВАХ. Как следует из полученных результатов (рис. 3, кривые 1,2), это влияние незначительно (в случае полярности смещения „плюс“ на контакте ВСМ). Но при межэлектродных расстояниях 70–75 μm , между контактами ВСМ в диодах 2-го типа (форми-

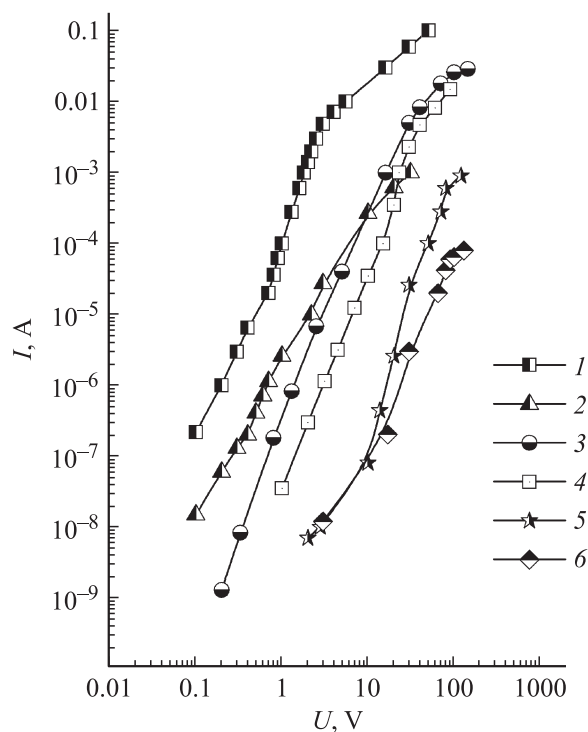


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики при 77 K диодов $Mn_4Si_7-Si(Mn)-Mn_4Si_7$, $Mn_4Si_7-Si(Mn)-M$ и $M-Si(Mn)-M$: 1 — $Mn_4Si_7-Si(Mn)-Mn_4Si_7$ с шириной базы 70–75 μm при облучении светом; 2 — $Mn_4Si_7-Si(Mn)-Mn_4Si_7$, полученная в темноте; 3 — $Mn_4Si_7-Si(Mn)-M$ с шириной базы 1.5 mm с приложенной положительной полярностью смещения к Mn_4Si_7 ; 4 — $Mn_4Si_7-Si(Mn)-M$ с шириной базы 5 mm с приложенной положительной полярностью смещения к Mn_4Si_7 ; 5 — $Mn_4Si_7-Si(Mn)-M$ с шириной базы 5 mm с приложенной отрицательной полярностью смещения к Mn_4Si_7 ; 6 — $Mn-Si(Mn)-M$. Для кривых 3–5 не приведено значение темновой ВАХ, так как значение темнового тока не зависело от приложенного напряжения и составляло $\sim 10^{-12} A$.

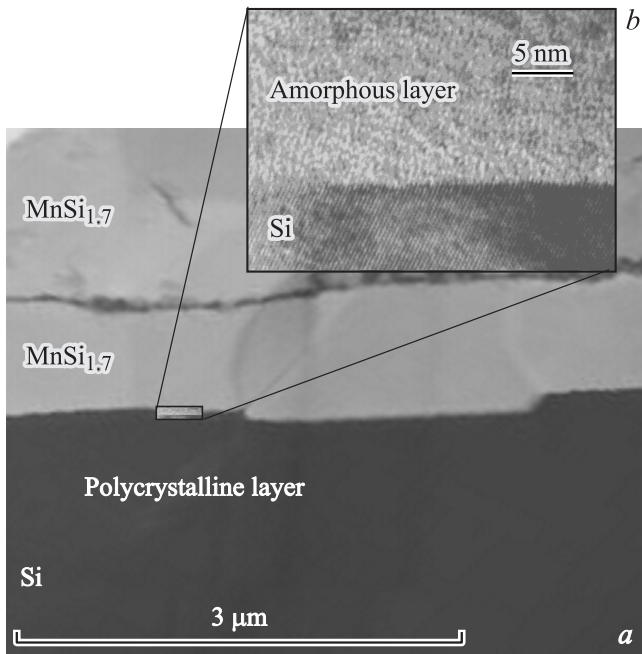


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение поперечного среза образца вблизи границы раздела Mn_4Si_7 с Si -подложкой (а). На вставке (б) аморфный слой у поверхности Si .

рование канавок с шагом $500 \mu\text{m}$, шириной $70\text{--}75 \mu\text{m}$ и глубиной $100\text{--}110 \mu\text{m}$ на пленке ВСМ, оставленной на одной из поверхностей образца, производились на промышленной установке, рис. 4) вид нарастания тока от напряжения — темновая ВАХ и ФВАХ как при комнатной, так и при низких температурах сильно не отличались. При этом отношение светового тока к темновому при заданных напряжениях (до одного вольта) не превышали одного порядка, а для напряжений $U \geq 2 \text{ V}$ превышали на 2 порядка. Отметим, что при значениях фототока $I_{\text{ph}} \geq 4 \cdot 10^{-3} \text{ A}$ происходило кипение жидкого азота и при токах свыше $I_{\text{ph}} \geq 10^{-2} \text{ A}$ также происходило бурное кипение на приграничной области контакта, т.е. между слоем Mn_4Si_7 и $\text{Si}(\text{Mn})$. Заметим также, что при смене полярности смещения в диодах $\text{Mn}_4\text{Si}_7\text{--Si}(\text{Mn})\text{--Mn}_4\text{Si}_7$ кипение азота переходило на другую приграничную область контакта (т.е. с одного конца на другой).

Характерно, что в этих диодах темновой ток зависел от величины приложенного напряжения и не понижался как в случае диодов первого типа, у которых темновой ток не превышал тока утечки $I_d \leq 10^{-12} \text{ A}$ при всех значениях смещения. Видимо, для 2-го типа диодов роль длины, сопротивление базовой области и краевые токи утечки проявляются сильнее, чем у 1-го типа диодов (кривые 1 и 2 на рис. 3).

Полное распределение $U(L)$ в базовой области в исследуемых структурах (1-го типа диодов) дает основание полагать, что имеется высокое переходное сопротивление на границе раздела силицида с кремнием, где сосре-

доточены основное падение напряжения и низкоомный полупроводниковый фотопроводящий слой (рис. 1).

Формирование фотопроводящего низкоомного слоя на базе структуры $\text{Si}(\text{Mn})$ происходит за счет генерации электронов и дырок при освещении образца. При этом смещение квазиуровней Ферми электронов и дырок к краям зон приводит к прилипанию генерированных электронов к уровням марганца [10], а большая часть дырок остается в валентной зоне (рис. 5). В результате этого при освещении структур излучением с длиной волны $0.9\text{--}1 \mu\text{m}$ (что составляет глубину проникновения кванта $\sim 100 \mu\text{m}$ [13]) образуется низкоомный дырочный проводящий слой с $\rho \approx 5\text{--}10 \Omega \cdot \text{cm}$, толщина которого равна глубине проникновения кванта.

Образование дырочной фотопроводимости в $\text{Si}(\text{Mn})$ ранее было установлено по эффекту поля [14]. Из анализа вышеприведенных измерений следует, что технологическая (геометрическая) длина базы L структуры $\text{Mn}_4\text{Si}_7\text{--Si}(\text{Mn})\text{--M}$ при низкой температуре и при освещении собственным светом ($h\nu \geq 1.14 \text{ eV}$) различаются. По своей природе база структуры может быть представлена, как сумма двух длин $L_i + L_b$, где L_i — переходная область, непосредственно примыкающая к ВСМ слою, L_b — толщина слоя монокристаллического кремния, легированного марганцем, освещение которого резко снижает его сопротивление R_b . Образование высокоомного L_i может быть связано, с одной стороны, с обратным выходом введенной примеси к поверхности в процессе охлаждения образца (после высокотемпературной диффузии Mn в Si), а с другой стороны, этому процессу способствует образование силицида марганца на поверхности кристалла, являющегося геттером для примесей [12,15]. Кроме того, появление высокоомного слоя может быть связано с истощением содержания в приповерхностном слое монокристалла кремния легирующей примеси бора, так как его коэффициент сегрегации $k < 1$ — средний между двумя фазами (Si и Mn_4Si_7) [15,16]. Такому предположению соответствует и характер распределения электрического потенциала в исследуемых структурах.

Как видно на рис. 4 на границе раздела силицида марганца с кремнием образуется аморфный слой (для разных образцов его толщина колеблется в пределах 20 nm). Полученные данные по ФВАХ и по распределению $U(L)$ в исследуемых структурах дают основания полагать, что вследствие малой ширины переходного слоя напряженность электрического поля в нем достигает величины $10^5\text{--}10^6 \text{ V/cm}$ при сравнительно небольших приложенных напряжениях (единицы–десятки вольт).

Образование низкоомного дырочного проводящего слоя в компенсированном $\text{Si}(\text{Mn})$ при освещении потоком мощностью в милливатты ($\sim 10^{15}$ падающих квантов в секунду) заставляет усомниться, что при таких величинах в базовой области диодов образуется концентрация неравновесных носителей. Для кремния p -типа с $\rho \approx 5\text{--}10 \Omega \cdot \text{cm}$ характерны концентрации носителей

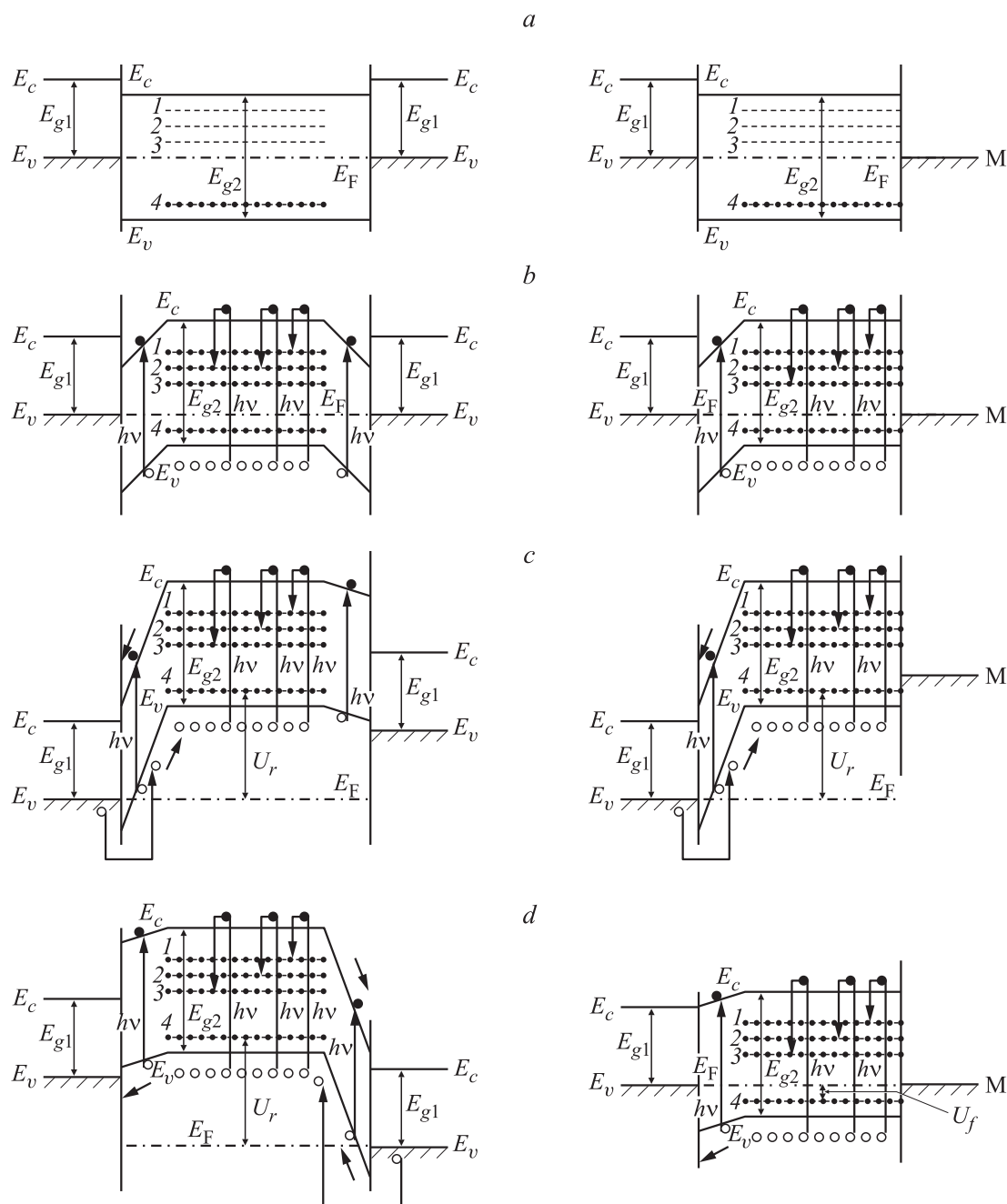


Рис. 5. Зонные энергетические диаграммы при низкой температуре диодов с контактами $Mn_4Si_7-Si(Mn)-Mn_4Si_7$ и $Mn_4Si_7-Si(Mn)-M$; *a* — при термодинамическом равновесии в темноте, *b* — при облучении светом без смещения, *c* — при облучении светом и положительным смещением к Mn_4Si_7 . *d* — при облучении светом и отрицательным смещением к Mn_4Si_7 . В диаграммах указаны: E_{g1} — запрещенная зона Mn_4Si_7 равна 0.6–0.72 eV; E_{g2} — запрещенная зона $Si(Mn)$; E_F — уровень Ферми Mn_4Si_7 ; 1,2,3 — донорные уровни марганца, 4 — уровень Бора, U_f — прямое напряжение, U_r — обратное напряжение, М — металлический контакт. На рисунке не приведено положение квазиуровней Ферми электронов и дырок.

(примеси) 10^{15} cm^{-3} и возникновение в таких же количествах концентрации носителей в компенсированном $Si(Mn)$ при указанных уровнях возбуждения привело бы к „декомпенсации“ примеси бора. Поскольку этого не происходит, то требуется дополнительное рассмотрение контактных явлений с учетом инжекционных процессов в каждом из слоев гетерофазной структуры.

Полагаем, что при формировании гетерофазной структуры между слоями BCM и $Si(Mn)$ расположен промежуточный высокоомный (аморфный) кремниевый слой (рис. 4), в котором сильное электрическое поле появляется при приложенных смещениях. Видимо, этот слой обеспечивает разогрев носителей заряда и их перенос без рассеяния в область базы диода. При

этом, возможно, фотогенерируемые носители, а также инжектированные дырки из ВСМ слоя могут приобрести энергию, достаточную для ударной ионизации, что приведет к дополнительной генерации носителей заряда в Si(Mn) (рис. 5).

Чтобы обеспечить дополнительную генерацию носителей заряда, параметры слоев гетероструктуры должны удовлетворять следующим соображениям:

а) для ВСМ должно выполняться условие эмиссии дырок;

б) ширина переходного слоя должна быть, по крайней мере, такой, чтобы инжектированные носители на границе раздела ВСМ–(переходный слой) приобрели энергию, достаточную для ударной ионизации в кремнии, чтобы обеспечить перенос носителей заряда через него в баллистическом режиме (длина свободного пробега носителей в переходном слое должна быть больше толщины слоя) [17,18]. При этом возможен разогрев электронов и дырок. При пролете переходного слоя горячие баллистические электроны и дырки не испытывают рекомбинации и рассеяния, т.е. дырки, входя в слой базы легированного марганцем кремния, имеют энергию, достаточную для генерации электронно-дырочных пар. Это приводит к увеличению фототока (причем на несколько порядков) и вызывает модуляцию проводимости базы. Возможно, этот механизм увеличения концентрации носителей заряда является основным в исследуемых структурах.

Так как у диодов с контактами М–Si(Mn)–М фототок при соответствующих напряжениях был на несколько порядков меньше (рис. 3, кривая б), это можно связать с отсутствием ударной ионизации (т.е. отсутствием областей, где могли быть электрические поля порядка 10^5 – 10^6 В/см). Результаты исследования ФВАХ диодов ВСМ–Si(Mn)–ВСМ показали, что их характеристики симметричны. Однако при замене одного ВСМ контакта на металл (диод ВСМ–Si(Mn)–М) значение $I_{ph}(+U)$ отличается от тока $I_{ph}(-U)$ при тех же значениях приложенного напряжения более чем на 4 порядка (U до 15 В). При $U \geq 15$ В разница уменьшается до полутора порядков, и на ВСМ-контакте начинается кипение азота, которое связано с выделением тепла из приграничной области между ВСМ и кремнием, что приводит к гашению фототока [1–4,8], т.е. к переходу от квадратичной зависимости фототока к омической зависимости (рис. 3, кривые 1–4). Анализ распределения потенциала $U(L)$ в базовой области диодов 1-й группы и ФВАХ диодов 1-й и 2-й групп позволил представить зонную диаграмму исследованных образцов в зависимости от смещения как в темноте, так и при собственном освещении при низких температурах (рис. 5).

Заключение

На основании проведенного исследования ФВАХ и зонных диаграмм диодов можно сделать следующие выводы:

1. В процессе диффузионного легирования кремния марганцем в приповерхностной области кремния образуется слой ВСМ (контакт), который обладает свойством монополярного инжектирования дырок в кремний.

2. При низких температурах высокоомная область структур (диодов) $Mn_4Si_7-Si(Mn)-M_4Si$ или $Mn_4Si_7-Si(Mn)-M$ при освещении собственным светом становится низкоомной.

3. В физическом смысле исследуемая структура диода приобретает вид $ВСМ-i-p-ВСМ$ или $ВСМ-i-p-M$.

4. Большая величина фоточувствительности при низких температурах в указанных структурах (диодах), по-видимому, обусловлена как модуляцией проводимости базовой области (за счет ударной ионизации), так и инжекционным усилением дырок в переходном слое.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке фонда Ведущих научных школ (грант НШ-4034.2010.5).

Авторы глубоко признательны за обсуждение настоящей работы и ценные замечания В.И. Соколову и Г.С. Куликову.

Список литературы

- [1] Бахадырханов М.К., Зайнабиддинов С., Камилов Т.С., Тешабаев А.Т. // ФТП. 1974. Т. 8. Вып. 11. С. 2263–2265.
- [2] Бахадырханов М.К., Зайнабиддинов С., Камилов Т.С., Тешабаев А.Т. // ФТП. 1975. Т. 9. Вып. 1. С. 76–79.
- [3] Бахадырханов М.К., Камилов Т.С., Тешабаев А.Т. // ФТП. 1976. Т. 10. Вып. 2. С. 328–331.
- [4] Бахадырханов М.К., Камилов Т.С., Тешабаев А.Т. // ФТП. 1976. Т. 10. Вып. 4. С. 760–761.
- [5] Адашева С.И., Абдуллаев И., Вязьмина Е.А. и др. // Известия РАН. Сер. физическая. 1993. Т. 57. № 2. С. 133–136.
- [6] Kamilov T.S., Uzokov A.A., Kabilov D.K. et al. // Proc. of 22nd International Conf. on Thermoelectrics. France, IEEE Catalog No 03TH8726. 2003. P. 388–390.
- [7] Kamilov T.S., Kabilov D.K., Samiev I.S. et al. // Proc. 24th International Conf. on Thermoelectrics. Clemson, SC, USA, IEEE Catalog No 05TH8854. 2005. P. 415–418.
- [8] Kamilov T.S., Sadullaev B.L., Ganiev U.Sh., Kamilov B.T. // Semicond. Sci. Technol. 1998. Vol. 13. P. 496–499.
- [9] Kamilov T.S., Chirva V.P., Kabilov D.K. // Semicond. Sci. Technol. 1999. Vol. 14. P. 1012.
- [10] Бахадырханов М.К., Камилов Т.С., Хусанов А.Ж., Ивакин Г.И., Занавескина И.С. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2002. № 6, С. 100–103.
- [11] Камилов Т.С., Кабилов Д.К., Самиев И.С. и др. // ЖТФ. 2005. Т. 75. Вып. 8. С. 140–142.
- [12] Курносоев А.И., Юдин В.В. Технология производства полупроводниковых приборов. М.: Высш. школа, 1974. 400 с.

- [13] Полупроводниковые формирователи сигналов изображения / Под ред. П. Йесперса, Ф. Ван де Виле, М. Уайта. М.: Мир, 1979. 560 с.
- [14] Абдурахманов К.П., Камбаров Т.С., Исаев М.Ш., Турсунов У.С. / Тезисы докл. VIII совещания по физике поверхностных явлений в полупроводниках. Киев. 1984. С. 3-4.
- [15] Пирс К., Адамс А., Кац Л., Цай Дж., Сейдел Т., Макгиллис Д. Технология СБИС. В 2-х кн., кн. 1. Пер. с англ. / Под ред. С. Зи. М.: Мир. 1986. 404 с.
- [16] Березин А.С., Мочалкина О.Р. Технология и конструирование микросхем: Учеб. пос. и конструирование для вузов / Под Ред. И.П. Степаненко. М.: Радио и Связь, 1983. 232 с.
- [17] Баранов А.М., Малов Ю.А., Терешин С.А. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. Вып. 21. С. 1
- [18] Зи С. Физика полупроводниковых приборов: В 2-х кн. Пер. с англ. 2-е перераб. и доп. изд. М.: Мир, 1984.