

Гетеропереходы $p^+-Si-n-CdF_2$

© Н.Т. Баграев[¶], Л.Е. Клячкин, А.М. Маляренко, А.И. Рыскин*, А.С. Щеулин*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова,
199034 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 4 ноября 2004 г. Принята к печати 25 ноября 2004 г.)

Диффузия бора и газофазное осаждение слоев кремния используется для получения сверхмелких p^+-n -переходов и гетероструктур $p^+-Si-n-CdF_2$ на поверхности кристаллов $n-CdF_2$. Прямые ветви вольт-амперных характеристик p^+-n -переходов и гетеропереходов $p^+-Si-n-CdF_2$ выявляют запрещенную зону CdF_2 , 7.8 эВ, а также позволяют идентифицировать строение валентной зоны кристаллов фторида кадмия. В условиях прямого смещения, приложенного к полученным гетеропереходам $p^+-Si-n-CdF_2$, впервые были зарегистрированы спектры электролюминесценции в видимом диапазоне длин волн.

1. Введение

Создание широкозонных полупроводниковых материалов и гетероструктур, обеспечивающих получение излучателей и фотоприемников в широком диапазоне длин волн ультрафиолетовой и видимой областей спектра, а также быстродействующих логических элементов вычислительной техники и дисплеев нового поколения, является важным направлением полупроводниковой нано- и оптоэлектроники. Перспективным широкозонным полупроводником для этих целей является фторид кадмия (CdF_2), ширина запрещенной зоны которого, 7.8 эВ, в 1.5 раза больше, чем у алмаза [1–5]. Тем не менее, несмотря на простоту и воспроизводимость технологии, кристаллической CdF_2 до недавнего времени оставался вне поля зрения физики полупроводников из-за монополярного характера проводимости (n -типа). В данной работе впервые демонстрируется возможность преодолеть это ограничение путем диффузии бора, которая позволяет получать сверхмелкие p^+-n -переходы на поверхности кристалла $n-CdF_2$. Диффузия бора используется также для получения гетероструктур $p^+-Si-n-CdF_2$ в условиях осаждения поликремния из газовой фазы на поверхность кристалла $n-CdF_2$, чему благоприятствует совпадение постоянных решеток (5.43 Å — Si, 5.46 Å — CdF_2) и электронного сродства (4 эВ — Si, CdF_2) кремния и фторида кадмия [1–5].

2. Эксперимент

Сверхмелкие p^+-n -переходы на поверхности кристалла $n-CdF_2$ толщиной 1.0 мм были получены путем легирования бором из газовой фазы. Так как кристаллы CdF_2 представляют собой широкозонные изоляторы, для реализации электронного типа проводимости используется их предварительное легирование примесями III группы, например иттрием, галлием или индием, и последовательное термохимическое окрашивание [6,7]. Следует отметить, что введение примесей III группы

не является достаточным для получения проводимости n -типа, так как мелкие доноры компенсируются избыточными межузельными атомами фтора. Поэтому последующая термохимическая обработка в восстановительной атмосфере паров металла или водорода необходима для их удаления, что находит отражение в окрашивании кристалла вследствие возникновения локальных донорных уровней в запрещенной зоне CdF_2 (рис. 1).

Одним из оптимальных путей получения дырочной проводимости кристаллов фторида кадмия, по-видимому, является замена фтора в узле решетки бором, что в данной работе осуществлялось с помощью диффузии бора из газовой фазы. Следует отметить, что в процессе легирования бором наблюдалось частичное обесцвечивание кристалла $n-CdF_2$, сопровождающееся его переходом в полуизолирующий режим. Поэтому для восстановления n -типа проводимости кристалла CdF_2 применялось дополнительное термохимическое окрашивание, следующее за процессом газофазного легирования. Данная методика позволила впервые получить сверхмелкие p^+ -диффузионные профили бора на поверхности кристаллов $n-CdF_2$.

Гетероструктуры $p^+-Si-n-CdF_2$ были получены путем осаждения из газовой фазы кремниевых слоев, легированных бором, на поверхность кристалла $n-CdF_2$. Варьирование времени осаждения сделало возможным получение кремниевых слоев толщиной от 0.1 до 0.25 мкм. Температура осаждения определялась содержанием в камере водорода и азота. Было обнаружено, что в процессе осаждения кремниевых слоев p -типа проводимости так же, как и в случае газофазного легирования бором, происходил отжиг термически окрашенных кристаллов CdF_2 , который переводил их из электронного типа проводимости в полуизолирующий режим. Поэтому далее проводился описанный выше процесс дополнительного термохимического окрашивания полученных структур, в результате которого кристаллы CdF_2 переводились из собственного в режим проводимости n -типа. Таким образом, в результате вышеперечисленных последовательных операций впервые были получены гетеропереходы $p^+-Si-n-CdF_2$ (рис. 2, а).

[¶] E-mail: impurity.dipole@mail.ioffe.ru

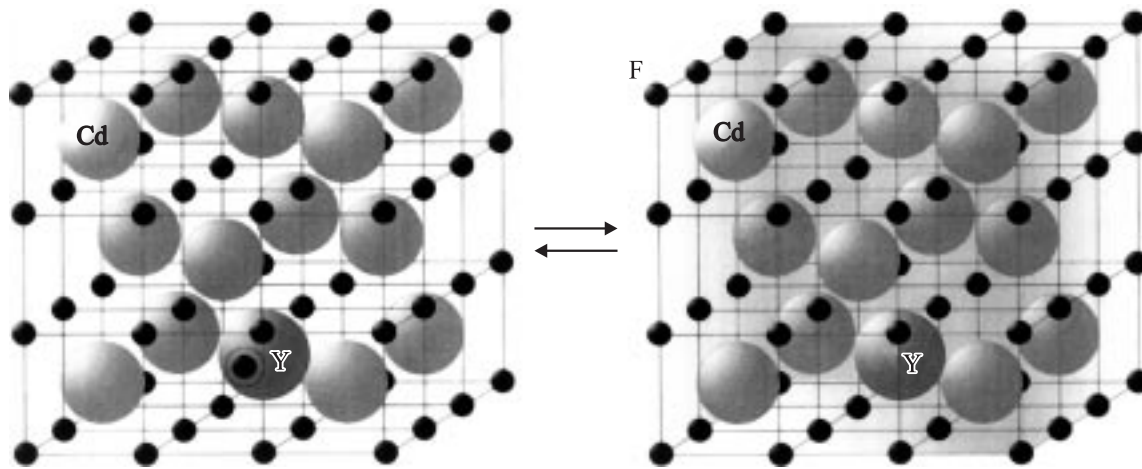


Рис. 1. Кристаллографическая структура CdF_2 . Стрелки относятся к процессам термохимического окрашивания и последующего обесцвечивания вследствие наличия донорных центров иттрия, которые сопровождаются соответственно уходом и приходом избыточных атомов фтора.

Контакты к легированной бором поверхности кристалла $n\text{-CdF}_2$ и к сильно легированному бором слою кремния, полученным в процессе газозаимного осаждения, формировались путем напыления золота. Исследование вольт-амперных характеристик (ВАХ) позволило идентифицировать формирование омических контактов, которые характеризуются практически полным отсут-

ствием поверхностного барьера [8]. Контакты к обратной поверхности кристалла $n\text{-CdF}_2$ были получены в процессе низкотемпературного газозаимного осаждения силицида иттербия. Получение $p^+ - n$ -переходов на поверхности CdF_2 и гетеропереходов $p^+ - \text{Si} - n\text{-CdF}_2$ было идентифицировано на основании данных изучения вольт-амперных характеристик (рис. 3, *a, b*). Прямые ветви ВАХ выявляют наличие запрещенной зоны CdF_2 , 7.8 эВ, которое определяет формирование $p^+ - n$ -перехода и гетероперехода. Стабильность электрических характеристик полученных $p^+ - n$ -переходов и гетеропереходов исследовалась в зависимости от температуры и длительности процесса газозаимного легирования и осаждения, а также от состава атмосферы: вакуум, аргон, азот. Было обнаружено, что сильное термическое окрашивание $n\text{-CdF}_2$ приводит к наименьшему значению тока утечки полученных структур по сравнению со слабым окрашиванием (рис. 4).

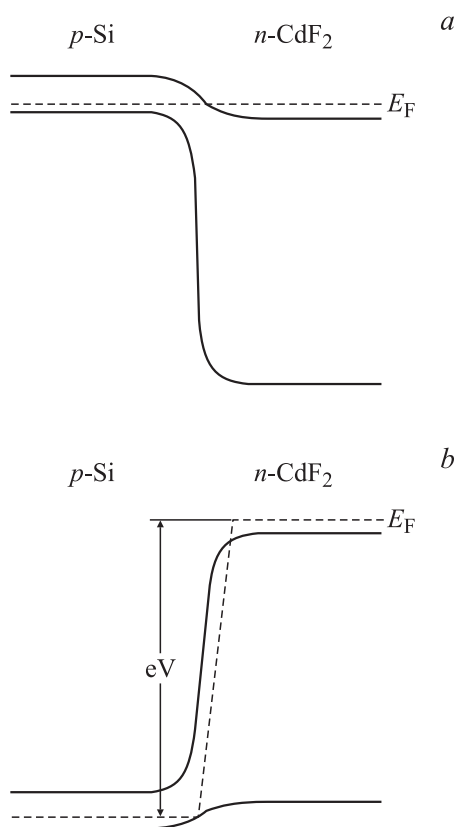


Рис. 2. Зонная схема гетероперехода $p^+ - \text{Si} - n\text{-CdF}_2$ при нулевом (*a*) и прямом (*b*) смещении.

3. Результаты и обсуждение

Прямые ветви ВАХ гетеропереходов $p^+ - \text{Si} - n\text{-CdF}_2$ не только проявляют запрещенную зону CdF_2 , 7.8 эВ, но и демонстрируют участок отрицательного дифференциального сопротивления (рис. 3, *b*), который, по-видимому, обусловлен уменьшением вероятности туннелирования дырок из валентной зоны кремния в зону проводимости фторида кадмия при увеличении прямого напряжения (рис. 2, *b*). Данное предположение подтверждается изменением формы ВАХ при уменьшении температуры, которая демонстрирует подавление отрицательного дифференциального сопротивления вследствие вымораживания электронов на донорных уровнях в $n\text{-CdF}_2$ (рис. 3, *c*).

Использование предварительного облучения светом ИК-диапазона длин волн (1–27 мкм) позволило увеличить крутизну участка отрицательного дифференциального сопротивления, что связано с ионизацией мелких

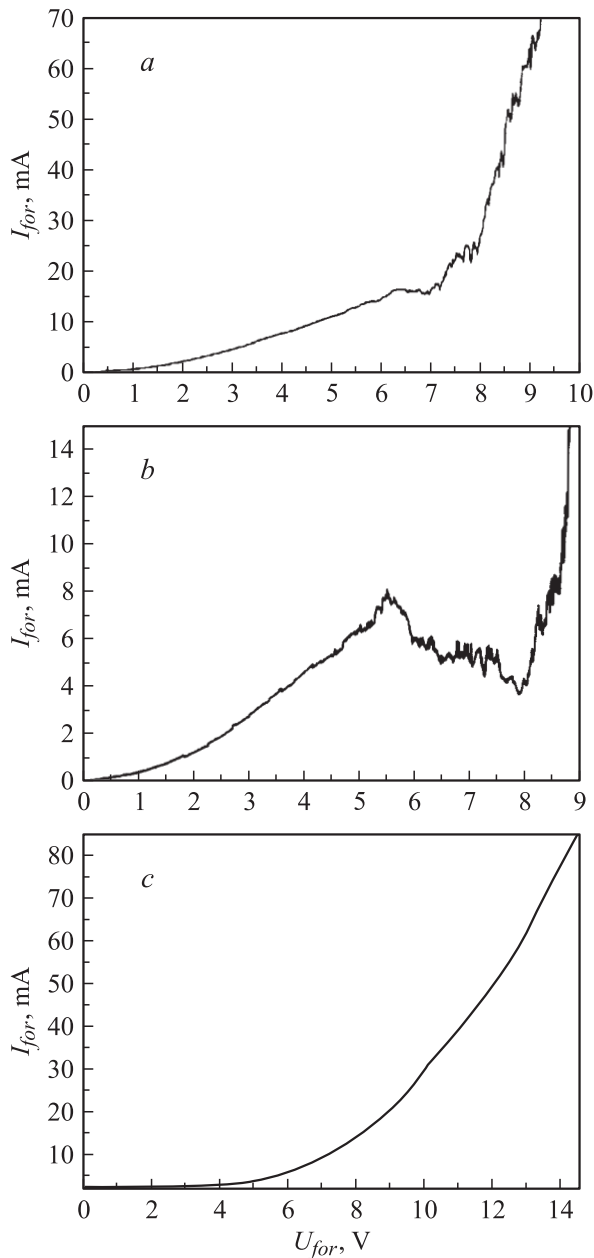


Рис. 3. Прямые ветви ВАХ p^+-n -перехода на поверхности CdF_2 (a) и гетеропереходов $p^+-Si-n-CdF_2$ (b) и (c). T , К: a и b — 300, c — 77.

доноров в кристалле $n-CdF_2$ (рис. 5, a) [4,5]. Кроме того, фотоионизация мелких доноров приводит к резкому усилению тока при прямом смещении вследствие увеличения времени жизни инжектируемых дырок при прохождении кристалла фторида кадмия толщиной 1.0 мм (рис. 5, a). Благодаря данному усилению дырочной проводимости и совпадению значения электронного сродства кремния и фторида кадмия, 4 эВ [8], излучение прямых ветвей ВАХ сделало возможным идентификацию строения валентной зоны кристаллов CdF_2 (рис. 5, a, b).

Полученные ВАХ высокого разрешения согласуются как с расчетами энергетического строения валентной

зоны фторида кадмия [9–11], так и с результатами определения плотности состояний в этой зоне, полученными методом оптической [12] и фотоэлектронной спектроскопии [13–15] (рис. 6). В частности, экситонный пик и прямые переходы $\Gamma_{15}-\Gamma_1$ и $\Gamma_{25}-\Gamma_1$ проявляются соответственно при 7.87, 8.5 и 9.98 эВ, тогда как

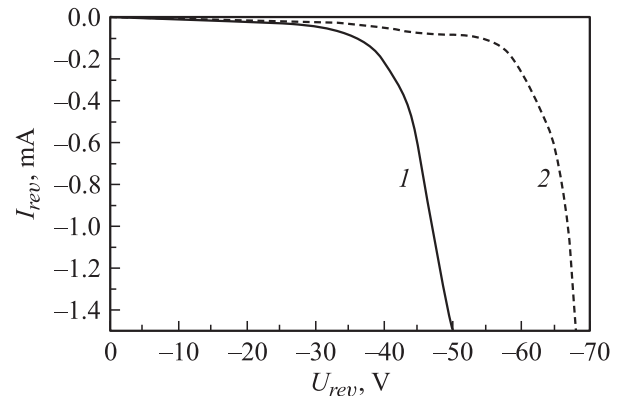


Рис. 4. Обратные ветви вольт-амперных характеристик гетеропереходов $p^+-Si-n-CdF_2$, изготовленных газозольным осаждением легированного поликристаллического кремния на слабо (1) и сильно (2) окрашенную подложку фторида кадмия.

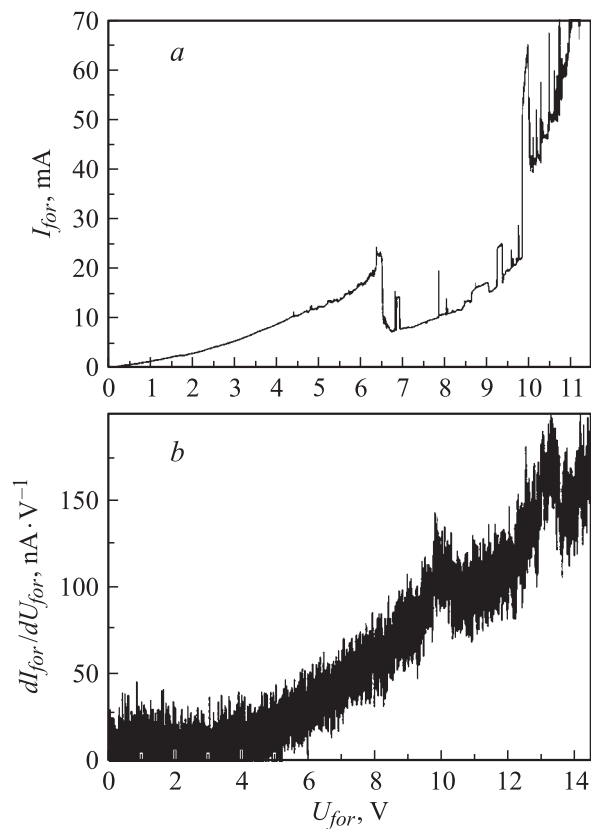


Рис. 5. Прямые ветви ВАХ гетероперехода $p^+-Si-n-CdF_2$, полученные после предварительного облучения светом ИК-диапазона длин волн (1–27 мкм), которые демонстрируют строение валентной зоны кристаллов CdF_2 . T , К: a — 300, b — 77.

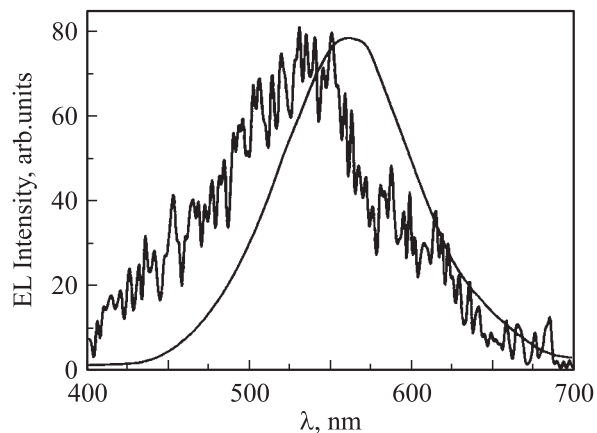


Рис. 9. Спектр электролюминесценции при прямом смещении гетероперехода $p^+-Si-n-CdF_2$ (прямой ток ~ 90 мА). Сплошная линия соответствует спектральной характеристике человеческого глаза.

ные данные свидетельствуют о формировании двумерного слоя, близкого по свойствам к гипотетическому соединению CdF_2 , которое, по-видимому, должно обладать дырочной проводимостью. Квазиодномерные флуктуации данного соединения в направлении $n-CdF_2$ способствуют возникновению коротких квантовых проволок, вдоль которых локализуется электрическое поле при приложении прямого напряжения, благодаря чему индуцируется баллистический транспорт дырок в естественно сформированной анионной подрешетке (рис. 8). Причем туннелирование дырок в валентную зону фторида кадмия через двумерный металл зависит от зонной структуры последнего, что, по-видимому, отражается в наличии пиков, 6.84 и 6.92 эВ, на прямой ВАХ при значениях энергии меньше ширины запрещенной зоны CdF_2 (рис. 5, а).

Исследования фото- и электролюминесценции полученных гетеропереходов $p^+-Si-n-CdF_2$ в инфракрасной области спектра, проведенные с помощью ИК фурье-спектрометра IFS-115, продемонстрировали формирование микрорезонаторов, встроенных в систему самоупорядоченных кремниевых наноструктур, из которых состоит осажденный из газовой фазы слой p^+-Si . В условиях прямого смещения, приложенного к полученным гетеропереходам $p^+-Si-n-CdF_2$, впервые были зарегистрированы спектры электролюминесценции в видимом диапазоне длин волн (рис. 9), которые возникают вследствие излучательной рекомбинации инжектируемых дырок с электронами на границе раздела кремний-фторид кадмия.

4. Заключение

Сверхмелкие p^+-n -переходы на поверхности кристаллов $n-CdF_2$ и гетероструктуры $p^+-Si-n-CdF_2$ были получены с помощью диффузии бора и путем осаждения из

газовой фазы кремниевых слоев на поверхность $n-CdF_2$. Было обнаружено, что в течение процессов газозафазного легирования и осаждения происходил отжиг термически окрашенных кристаллов CdF_2 , который переводил их из электронного типа проводимости в полуизолирующий режим. В результате последующего окрашивания кристаллы CdF_2 снова переводились из собственного в режим проводимости n -типа.

Исследование обратной и прямой ветвей ВАХ позволило идентифицировать формирование омических контактов на поверхности сильно легированных слоев кремния p -типа и $n-CdF_2$, которые характеризуются практически полным отсутствием поверхностного барьера.

Прямые ветви ВАХ p^+-n -переходов и гетеропереходов $p^+-Si-n-CdF_2$ выявляют запрещенную зону CdF_2 , 7.8 эВ. ВАХ гетеропереходов $p^+-Si-n-CdF_2$ проявляют также участок отрицательного дифференциального сопротивления, который обусловлен наличием вырожденного газа дырок на границе раздела кремний-фторид кадмия.

Изучение прямых ветвей ВАХ p^+-n -переходов и гетеропереходов $p^+-Si-n-CdF_2$ сделало возможным идентификацию строения валентной зоны кристаллов фторида кадмия, которое, по-видимому, проявляется в результате баллистического транспорта инжектируемых дырок в объеме $n-CdF_2$. Наблюдаемая ВАХ высокого разрешения находится в хорошем согласии с данными строения валентной зоны CdF_2 , полученными с помощью методов оптической [12] и фотоэлектронной спектроскопии [13–15].

В условиях прямого смещения, приложенного к полученным гетеропереходам $p^+-Si-n-CdF_2$, впервые были зарегистрированы спектры электролюминесценции в видимом диапазоне длин волн, которые возникают вследствие излучательной рекомбинации инжектируемых дырок с электронами на границе раздела кремний-фторид кадмия.

Настоящая работа выполнена при поддержке МНТЦ (проект № 2136).

Список литературы

- [1] F. Trautweiler, F. Moser, R.P. Khosla. J. Phys. Chem. Sol. **29**, 1869 (1968).
- [2] F. Moser, D. Matz, S. Lyu. Phys. Rev., **82**, 808 (1969).
- [3] J.M. Langer, T. Langer, G.L. Pearson, B. Krukowska-Fulde, U. Piekara. Phys. Stat. Solidi B, **66**, 537 (1974).
- [4] S.A. Kazanskii, D.S. Rumyantsev, A.I. Ryskin. Phys. Rev. B, **65**, 185 214 (2002).
- [5] A.I. Ryskin, A.S. Shcheulin, B. Koziarska, J.M. Langer, A. Suchocki, I.I. Buczinskaya, P.P. Fedorov, B.P. Sobolev. Appl. Phys. Lett., **67**, 31 (1995).
- [6] J.D. Kingsley, J.S. Prener. Phys. Rev. Lett., **8**, 315 (1962).
- [7] J.S. Prener, J.D. Kingsley. J. Chem. Phys., **38**, 667 (1963).
- [8] J. Garbarczyk, B. Krukowska-Fulde, T. Langer, J.M. Langer. J. Phys. D, **11**, L17 (1978).

- [9] J.P. Albert, C. Jouanin, G. Gout. Phys. Rev. B, **16**, 4619 (1977).
- [10] Н.В. Старостин, М.П. Шепилов. ФТТ, **17**, 822 (1975).
- [11] V.K. Bashenov, I. Bauman, V.V. Timofeenko. Phys. Stat. Solidi B, **81**, K55 (1977).
- [12] C. Raisin, J.M. Berger, S. Robin-Kandare, G. Krill, A. Amamou. J. Phys. C, **13**, 1835 (1980).
- [13] B.A. Orlowdki, J.M. Langer. Acta Phys. Polon., **A63**, 107 (1983).
- [14] B.A. Orłowski, J.M. Langer. Phys. Status. Solidi B, **91**, K53 (1979).
- [15] R.T. Poole, J.A. Nicholson, J. Liesegang, J.G. Jenkin, R.C.G. Leckey. Phys. Rev. B, **20**, 1733 (1979).

Редактор Л.В. Беляков

p^+ -Si- n -CdF₂ heterojunctions

*N.T. Bagraev, L.E. Klyachkin, A.M. Malyarenko,
A.I. Ryskin*, A.S. Shcheulin**

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences
194021 St. Petersburg, Russia
Vavilov State Optical Institute,
199034 St. Petersburg, Russia

Abstract The short-time diffusion of boron from the gas phase and chemical vapour deposition of silicon are used to prepare the ultra-shallow p^+ - n -junctions and p^+ -Si- n -CdF₂ heterostructures on the surface of the ionic semiconductor CdF₂ crystal. The forward branches of the I - V characteristics of the p^+ - n -junctions and heterostructures prepared are shown to reveal not only the CdF₂ gap value, 7.8 eV, but also the CdF₂ valence band structure. The electroluminescence in the visible range of optical spectrum is found, for the first time, under the forward bias applied to the p^+ -Si- n -CdF₂ heterojunctions.