

ГЛУБОКИЕ ЦЕНТРЫ В МОНОКРИСТАЛЛАХ И ТОНКИХ СЛОЯХ АНТИМОНИДА ИНДИЯ

Волков В. В., Падалко А. Г., Белотелов С. В.,
Божко В. В., Лазарев В. Б.

При температурах 4.2—130 К методом нестационарной спектроскопии глубоких уровней изучены глубокие центры в монокристаллах n -InSb и p -InSb, легированных Ge, а также тонких слоях n -InSb, выращенных на сапфировых подложках направленной кристаллизацией расплава. Определены основные параметры глубоких центров для данных типов кристаллов и сделаны некоторые предположения относительно их природы. Разброс параметров глубоких центров в тонких слоях n -InSb объяснен неоднородностью механических напряжений, обусловленных различием коэффициентов термического расширения тонкого слоя n -InSb в сапфира.

Известно, что глубокие центры (ГЦ) в значительной степени определяют свойства такого узкозонного полупроводника, как InSb, пригодного для создания ИК фотоприемников и приборов с высоким быстродействием [1, 2]. Несмотря на то что вопросу изучения ГЦ в InSb посвящено значительное число работ [3—10], во многих из них [4—7] характер, количество и параметры ГЦ в InSb определялись непрямыми методами. В работах [9, 10] впервые проведено прямое спектроскопическое исследование ГЦ в n -InSb методом нестационарной емкостной спектроскопии глубоких уровней (DLTS). Однако исследования были проведены в узком интервале температур 50—110 К [9] и только для кристаллов InSb n -типа проводимости [10].

В настоящей работе при температурах 4.2—130 К методом DLTS изучены свойства ГЦ в нелегированном n -InSb и в p -InSb, легированном Ge. Исследованы также тонкие кристаллические слои (ТС) n -InSb толщиной до 100 мкм, выращенные на сапфировых подложках направленной кристаллизацией расплава [11] и имеющие определенные преимущества при решении практических задач по сравнению с массивными монокристаллами InSb.

1. Методика измерений и образцы

Для определения параметров ГЦ в InSb использован вариант метода DLTS, основанный на принципе синхронного усреднения [12, 13], в котором скорость эмиссии носителей заряда e^{\max} в максимуме пика DLTS связана с частотой импульсов напряжения V_p , подаваемых на обратно смещенный диод, простым соотношением $e^{\max} = 2.26 f = 2.26 \tau^{-1}$. В качестве объектов исследования выбраны $p^+ - n -$ и $n^+ - p$ -переходы, изготовленные ионной имплантацией Be или Cl в монокристаллы InSb, а также ТС InSb. Материал p -типа был получен легированием Ge. Состав примесей контролировался методом искровой масс-спектрометрии. Периферийная поверхность полученных таким образом диодов с емкостью до 2—4 пФ пассивировалась за счет формирования на поверхности полупроводника двухслойного диэлектрика толщиной до 200 нм, состоящего из слоя собственных окислов InSb и слоя оксида алюминия. Концентрация носителей заряда при этом для ТС InSb не превышала $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, а для объемных кристаллов составляла $(0.8 \div 2) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Концентрация носителей для сильно легированной области диодов была не менее $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Изготовленные таким

образом диоды обладали достаточно резким $p-n$ -переходом. При температуре 77 К изучены вольтамперные характеристики названных диодов. Спектры DLTS диодов в интервале температур 4.2—130 К снимались при непосредственном размещении образцов в гелиевом криостате, исключающем фоновую засветку. Точность поддержания и регистрации температуры образцов термопарой медь—константан составляла 0.5 К, что позволяло определять энергии ГЦ с погрешностью менее 0.010 эВ.

2. Результаты эксперимента и их обсуждение

В целом было проведено исследование ГЦ для 3 серий диодов на основе InSb: а) 3 диодов на монокристаллах n -InSb с концентрацией электронов при 77 К $0.8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$; б) 3 диодов на монокристаллах p -InSb(Ge) с концентрацией дырок $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$; в) 12 диодов на основе TC n -InSb с концентрацией электронов $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Исследование обратной ветви вольтамперных характеристик дио-

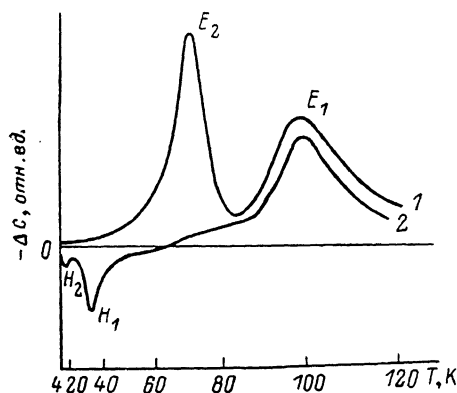


Рис. 1. Спектры DLTS $p+n$ -диода на основе InSb в режиме инжекции основных (1) и неосновных (2) носителей заряда.

$V_b, B: 1 - -3.0, 2 - -1.5; V_p, B: 1 - 0.5, 2 - 1.4; \tau_p, \text{мс}: 1, 2 - 100; \tau, \text{мс}: 1, 2 - 4.$ Здесь и далее напряжения смещения на диоде $V(t) = -V_b + V_p$, где V_b и V_p — амплитуды постоянного и импульсного напряжений, а τ_p и τ — длительности импульса V_p и периода их следования.

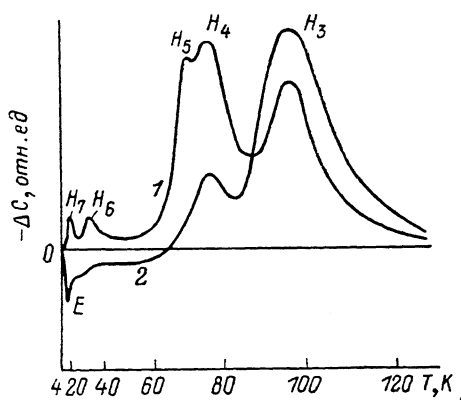


Рис. 2. Спектры DLTS n^+-p -диода на основе p -InSb(Ge) в режиме инжекции основных (1) и неосновных (2) носителей заряда.

$V_b, B: 1, 2 - -1.5; V_p, B: 1 - 1.0, 2 - 3.0; \tau_p, \text{мс}: 1, 2 - 100; \tau, \text{мс}: 1, 2 - 2.$

дов при 77 К показало, что для монокристаллов n -InSb токи утечки малы, а напряжение пробоя превышает 5 В. Для кристаллов p -InSb(Ge) токи утечки несколько больше и напряжение пробоя снижается до 3.5 В. Наконец, для TC n -InSb токи утечки еще более возрастают, а напряжение пробоя снижается до 3 В. На некоторых образцах монокристаллов и TC InSb отмечено наличие ВАХ с областью отрицательной проводимости при 77 К. Данное явление может служить указанием на наличие значительной концентрации ГЦ [1] в исследуемых материалах.

На рис. 1 приведены спектры DLTS p^+-n -диодов на основе монокристаллов n -InSb, содержащие пики, обусловленные как ловушками электронов (E_1, E_2), так и ловушками дырок (H_1, H_2). Энергии ловушек и сечения захвата носителей на них приведены в табл. 1 и были рассчитаны на ЭВМ из температурной зависимости скорости эмиссии электронов и дырок, равной соответственно

$$e_n = \sigma_n \langle v_n \rangle N_c \exp[(E_T - E_c)/kT],$$

$$e_p = \sigma_p \langle v_p \rangle N_v \exp[(E_v - E_T)/kT],$$

где E_T — энергия ловушки, E_c и E_v — энергии края зоны проводимости и валентной зоны, σ_n, σ_p — сечения захвата электронов и дырок на ловушку, $\langle v_n \rangle, \langle v_p \rangle$ — средние тепловые скорости электронов и дырок в зонах, равные

Таблица 1

Параметры ГЦ в монокристаллах и ТС InSb, вычисленные из спектров DLTS

Характер центра	Энергия уровня E_T , эВ	Сечение захвата, см ²		Концентрация N_T , см ⁻³	Среднеквадратичная ошибка, %
		электронов σ_n	дырок σ_p		
$p^+ - n$ -Диод на основе n -InSb с $n = 8 \cdot 10^{13}$ см ⁻³					
Ловушка электронов					
E_1	$E_c - 0.120$	$5 \cdot 10^{-16}$		$5 \cdot 10^{12}$	4.0
E_2	$E_c - 0.101$	$2 \cdot 10^{-14}$		$1 \cdot 10^{13}$	2.0
Ловушка дырок					
H_1	$E_v + 0.050$		$3 \cdot 10^{-14}$	$5 \cdot 10^{12}$	11.0
H_2	$E_v + 0.010$		$2 \cdot 10^{-17}$	$2 \cdot 10^{12}$	2.0
$n^+ - p$ -Диод на основе p -InSb (Ge) с $p = 2 \cdot 10^{14}$ см ⁻³					
Ловушка дырок					
H_3	$E_c + 0.100$		$6 \cdot 10^{-17}$	$2 \cdot 10^{13}$	0.6
H_4	$E_v + 0.108$		$2 \cdot 10^{-14}$	$2 \cdot 10^{13}$	1.7
H_5	$E_c + 0.120$		$9 \cdot 10^{-14}$	$1.5 \cdot 10^{13}$	2.7
H_6	$E_v + 0.047$		$4 \cdot 10^{-14}$	$4 \cdot 10^{12}$	6.0
H_7	$E_c + 0.020$			$4 \cdot 10^{12}$	10.0
Ловушка электронов					
E	$E_c - 0.015$			$1 \cdot 10^{13}$	
$p^+ - n$ -Диод на основе ТС n -InSb с $n = 1 \cdot 10^{15}$ см ⁻³					
Ловушка электронов					
E_3	$E_c - 0.175$	$2 \cdot 10^{-13}$		$8 \cdot 10^{13}$	3.0
E_4	$E_c - 0.085$	$2 \cdot 10^{-14}$		$2 \cdot 10^{14}$	1.8
Ловушка дырок					
H_8	$E_v + 0.055$		$6 \cdot 10^{-16}$	$8 \cdot 10^{13}$	2.6
H_9	$E_v + 0.044$		$9 \cdot 10^{-15}$	$1 \cdot 10^{14}$	2.5

при 77 К соответственно $5.2 \cdot 10^7$ и $8.4 \cdot 10^6$ см/с, N_c , N_v — эффективные плотности состояний для данных зон, равные при 77 К соответственно $4.8 \cdot 10^{15}$ и $2.5 \cdot 10^{17}$ см⁻³. Среднеквадратичные ошибки $\sigma_{\text{см}}$ при расчете энергий активации ГЦ определялись из графиков Аррениуса вида $\ln(e_{a,p}/T^2) = f(10^3/T)$ по разнице между экспериментальными точками и расчетной прямой наилучшего приближения.

Из рис. 1 и табл. 1 следует, что в запрещенной зоне n -InSb существует 2 ГЦ с энергиями $E_c - 0.120$ и $E_c - 0.101$ эВ, которые по своим параметрам хорошо согласуются с центрами, обнаруженными и охарактеризованными в n -InSb методом DLTS в [10]. На наличие донорного уровня с энергией $E_c - 0.118$ эВ в n -InSb указано также в [4]. Поскольку в отличие от работы [10] специального легирования образцов примесью Те в нашем случае не проводилось и ГЦ E_1 , E_2 в спектре DLTS наблюдались одновременно, можно сделать вывод, что данные ГЦ представляют собой собственные структурные дефекты, соотношение конденсаций которых может зависеть от типа и количества мелких примесей в n -InSb. При этом, как следует из анализа спектра DLTS в режиме инжекции дырок, ГЦ E_1 действительно имеет ярко выраженные донорные свойства. Уровни H_1 и H_2 обусловлены ловушками дырок в n -InSb, причем энергия ГЦ H_1 близка

з таковой для дырочной ловушки ($E_T \approx E_v + 0.032$ эВ) в n -InSb, обнаруженной ранее в [10]. Сравнительно высокое значение $\sigma_{\text{ом}}$ для ГЦ H_1 обусловлено тем, что пик H_1 имеет аномальное уширение и связан на самом деле с группой близко расположенных уровней (рис. 1). Наконец, оценка энергии ловушки дырок H_2 по 3 температурным точкам дает значение $E_T \approx E_v + 0.010$ эВ.

На рис. 2 представлены спектры DLTS n^+ - p -диодов на основе p -InSb(Ge), содержащие пики H_3 — H_7 и E , обусловленные соответственно наличием в кристалле 5 ловушек дырок и 1 ловушки электронов. Параметры данных ГЦ (концентрация дефектов, энергии активации и сечения захвата основных носителей заряда) приведены в табл. 1 и были рассчитаны из экспериментальных зависимостей $\ln(e_p/T^2) = f(10^3/T)$. Из рис. 2 и табл. 1 видно, что введение примеси Ge в InSb приводит к образованию ловушек дырок, которые по энергии залегания можно разделить на 2 группы (H_3 — H_5) и (H_6 , H_7), что согласуется с выводами работ [3, 6-8] о наличии в p -InSb(Ge) центров рекомбинации 2 типов примерно с такими же энергиями залегания. Изучение распределения ловушек дырок показало, что ГЦ H_3 и H_6 равномерно распределяются в объеме вплоть до границы n^+ - p -перехода, а концентрация ГЦ H_4 быстро убывает по мере приближения к поверхности кристалла и соответственно к границе n^+ - p -перехода. Распределение ловушек дырок $H_5(x)$ определить трудно, так как пик H_5 почти сливается с пиком H_4 . Из анализа данных по поведению ГЦ в p -InSb можно сделать

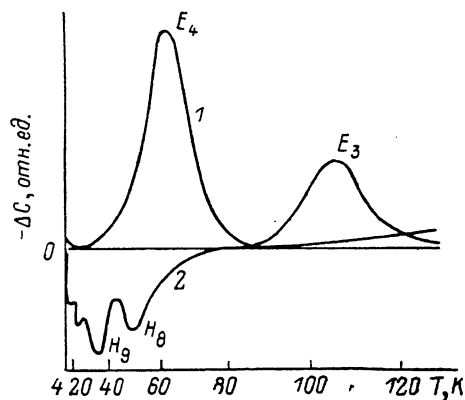


Рис. 3. Спектры DLTS p^+ - n -диода на основе TC n -InSb ($d=100$ мкм) в режиме инжекции основных (1) и неосновных (2) носителей заряда.

V_b , В: 1 — -2.0, 2 — -0.2; V_p , В: 1 — 1.5, 2 — 4.0; τ_p , мкс: 1, 2 — 200; τ , мс: 1 — 4, 2 — 12.

следующие выводы. Ловушка дырок H_4 обусловлена глубокой акцепторной примесью атомов Ge, а мелкая ловушка электронов E — донорной примесью Ge, который по отношению к InSb проявляет амфотерные свойства [14] за счет одновременного образования дефектов донорного Ge_{In}^+ и акцепторного Ge_{Sb}^- типа. При этом энергия ГЦ H_4 согласуется со значением для примеси Ge $E_v + 0.106$ эВ, известным из литературы [15], а убывание концентрации $H_4(x)$ может быть связано с экстракцией Ge в процессе постимплантационного отжига кристаллов. Параметров мелкой ловушки электронов E определить не удалось, так как пик E по температуре близок к 4.2 К. Интересно отметить, что энергии ГЦ H_3 и H_6 ($E_v + 0.100$ и $E_v + 0.120$ эВ) в p -InSb с учетом ширины запрещенной зоны InSb $E_g \approx 0.228$ эВ (77 К) и полевой поправки на эффект Пула—Френкеля хорошо совпадают с энергиями ГЦ E_1 и E_2 ($E_c - 0.120$ и $E_c - 0.101$ эВ), обнаруженных в n -InSb. Однако из анализа сечений захвата основных носителей на ГЦ E_1 и H_3 , а также отсутствия уменьшения амплитуды соответствующих пиков в спектрах DLTS в режиме инжекции неосновных носителей следует, что они относятся к разным типам дефектов. Из расчета скоростей эмиссии для ловушек электронов E_2 и дырок H_3 с учетом особенностей спектров DLTS следует, что они могут быть связаны с одним и тем же дефектным центром в InSb, проявляющим нейтральные свойства и являющимся центром эффективной рекомбинации. Природа этого дефекта может быть обусловлена h -центром [3] или нейтральной парой дефектов $\text{In}_{\text{Sb}}\text{Sb}_{\text{In}}$ (см., например, [16]). Наконец, ГЦ H_6 и H_7 , наблюдаемые в p -InSb(Ge), близки по энергии к ловушкам дырок, обнаруженным в n -InSb (пик H_1 на рис. 1), и качественно согласуются с данными [10] и шеярными измерений [6]. Природа этих центров может быть обусловлена образованием вакансий в подрешетках In и Sb, хотя не исключено и внедрение акцепторной примеси Cu из материала контейнера [15, 17].

На рис. 3 представлены типичные спектры DLTS диодов на основе TC n -InSb. В этих спектрах пики E_3 и E_4 обусловлены наличием ловушек электронов,

а пики H_8 и H_9 — ловушек дырок. Параметры данных ГЦ приведены в табл. 1 и рассчитаны аналогично из экспериментальных зависимостей скорости эмиссии от температуры. Следует отметить, что ТС n -InSb в отличие от монокристаллов должны испытывать существенные двухосные напряжения вследствие разных коэффициентов термического расширения материалов ТС и подложки. Это может заметно повлиять на состав и параметры ГЦ в ТС n -InSb по сравнению с монокристаллами n -типа. В самом деле, спектры DLTS для монокристаллов n -InSb и ТС n -InSb, приведенные на рис. 1 и 3, весьма схожи. Однако параметры соответствующих ГЦ, приведенные в табл. 1, существенно отличаются от параметров ГЦ для монокристаллов. С целью выяснения роли напряжений, существующих в ТС, и их влияния на параметры ГЦ нами были изучены спектры DLTS ряда диодов, изготовленных из разных частей кристаллического ТС n -InSb. При этом спектры DLTS в основном имели тот же вид, что и на рис. 3. Данные, характеризующие максимальный разброс параметров ГЦ в ТС n -InSb, суммированы в табл. 2, из которой следует, что новых ГЦ по длине ТС InSb не возникает. Разброс параметров ГЦ обусловлен неоднородностью меха-

Таблица 2

Максимальный разброс параметров ГЦ по данным метода DLTS для p^+ - n -диодов на основе ТС n -InSb с $n=1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$

Характер центра	Энергия уровня, эВ		Сечение захвата, см^2		Концентрация N_T , см^{-3}
	$E_c - E_T$	$E_T - E_v$	электронов σ_n	дырок σ_p	
Ловушка электронов					
E_3	0.170—0.205		$2 \cdot 10^{-13}$ — $2 \cdot 10^{-12}$		$1 \cdot 10^{13}$ — $9 \cdot 10^{13}$
E_4	0.073—0.090		$5 \cdot 10^{-16}$ — $2 \cdot 10^{-14}$		$1 \cdot 10^{14}$ — $2 \cdot 10^{14}$
Ловушка дырок					
H_8		0.051—0.060		$9 \cdot 10^{-17}$ — $6 \cdot 10^{-16}$	$4 \cdot 10^{13}$ — $8 \cdot 10^{13}$
H_9		0.040—0.051		$9 \cdot 10^{-15}$ — $8 \cdot 10^{-14}$	$5 \cdot 10^{13}$ — $9 \cdot 10^{13}$

нических напряжений за счет разности коэффициентов термического расширения сапфира и InSb, что подтверждено результатами селективного химического травления поверхности ТС. Изучение распределения ловушек электронов в ТС показало, что ГЦ E_4 равномерно распределяются в ТС, а ГЦ E_3 , имеющие высокую концентрацию лишь вблизи p^+ - n -перехода, в объеме ТС практически отсутствуют. Поэтому не исключено, что образование центров E_3 вызвано ионной имплантацией ТС в процессе изготовления структур. Отметим также, что для этих ГЦ характерна аномально большая энергия ионизации. Следовательно, заметная перезарядка ГЦ E_3 возможна лишь при отношении $\sigma_n/\sigma_p \approx 10^5$ — 10^6 , что указывает на сложную природу центра прилипания E_3 . Относительно высокая концентрация ГЦ E_3 и E_4 в ТС n -InSb должна приводить к высокой скорости рекомбинации, о чем свидетельствуют малое время жизни неосновных носителей и более низкая фоточувствительность ТС по сравнению с монокристаллами n -InSb.

В заключение отметим, что термические напряжения в ТС могут существенно изменить параметры ГЦ по сравнению с кристаллами без напряжений. Поэтому для выяснения природы по крайней мере таких ГЦ в ТС n -InSb, как E_4 , H_8 и H_9 , необходимо проведение аналогичных исследований свойств ГЦ в монокристаллах InSb в зависимости от разных напряжений.

Авторы приносят благодарность А. А. Лебедеву за полезное обсуждение экспериментальных результатов.

Список литературы

- [1] Милнс А. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках: Пер. с англ. / Под ред. М. К. Шейнкмана. М., 1977. 562 с.
- [2] Барба Д. Ф. Приборы с зарядовой связью: Пер. с англ. / Под ред. Р. А. Суриса. М., 1982. 240 с.
- [3] Решиков М. А., Сметанникова Ю. С. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 1. С. 167—170.
- [4] Seiler D. G., Goodwin M. W., Miller A. // Phys. Rev. Lett. 1980. V. 44. N 12. P. 807.
- [5] Fujisada H., Kawada M. // Japan. J. Appl. Phys. 1985. V. 24. N 1. P. L162.
- [6] Галаванов В. В., Ивченко Е. Л., Одинг В. Г. // ФТП. 1973. Т. 7. В. 4. С. 798—801.
- [7] Воробьев Ю. В., Вустенко А. И., Гайсанюк А. В., Исмагилова Э. А., Колбин М. Н., Смирнов А. С., Фомин Н. Г. // УФЖ. 1987. Т. 32. В. 7. С. 1100—1104.
- [8] Егембердиева С. Ш., Лучинин С. Д., Сейсенбаев Т., Феоктистов А. И., Филиппченко А. С. // ФТП. 1982. Т. 16. В. 3. С. 540—542.
- [9] Tsukioka K., Miyazawa H. // Japan. J. Appl. Phys. 1982. V. 21. N 3. P. L526.
- [10] Tokumaru Y., Okushi H., Fujisada H. // Japan. J. Appl. Phys. 1987. V. 26. N 3. P. 499—500.
- [11] Падалко А. Г., Лазарев В. Б., Волков В. В., Мироненко А. И., Котов Б. А., Сухарев В. И. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1986. Т. 22. В. 7. С. 1089—1093.
- [12] Kimerling L. C. // Inst. Phys. Conf. Ser. N 43. 1979. Ch. 3. P. 113.
- [13] Tokuda Y., Shimizu N., Usami A. // Japan. J. Appl. Phys. 1979. V. 18. N 2. P. 309—315.
- [14] Глазов В. М., Смирнова Е. Б. // ФТП. 1983. Т. 17. В. 10. С. 1845—1849.
- [15] Стрельченко С. С., Лебедев В. В. Справочник. Соединения A^3B^5 . М., 1984. 144 с.
- [16] Георгобиани А. Н., Тигиняну И. М. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 1. С. 3—15.
- [17] Сыров Ю. В., Фистуль В. И. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1986. Т. 22. В. 3. С. 512—514.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР
Москва

Получена 12.05.1988
Принята к печати 31.03.1989