

Наблюдение ловушек неосновных носителей при нестационарной спектроскопии глубоких уровней в диодах Шоттки с высоким барьером и компенсированной приконтактной областью

© Е.Н. Агафонов, У.А. Аминов, А.Н. Георгобиани[†], Л.С. Лепнев

Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
117924 Москва, Россия

(Получена 29 мая 2000 г. Принята к печати 1 июня 2000 г.)

Методом нестационарной спектроскопии глубоких уровней исследовались диоды Шоттки на основе монокристаллического селенида цинка *n*-типа, полученные после ионной имплантации азота и постимплантационной обработки методом радикало-лучевой эпитаксии в атомарном кислороде. На этом примере в приближении высокого барьера Шоттки и компенсированной приконтактной области проанализированы процессы, приводящие к наблюдению в исследуемых структурах ловушек неосновных носителей заряда при отрицательных напряжениях смещения. Представлена методика определения толщины компенсированной области и концентрации ловушек неосновных носителей заряда в ней. На основании результатов нестационарной спектроскопии глубоких уровней и измерений фотолюминесценции описаны механизмы дефектообразования в кристаллах селенида цинка при отжиге в атомарном кислороде.

Одним из перспективных методов изменения состава собственных дефектов в кристаллах $A^{II}B^{VI}$ является радикало-лучевая геттерирующая эпитаксия, в основе которой лежит отжиг кристаллов в предварительно активированных парах халькогена [1]. При этом дефектный состав материала изменяется по мере удаления от обработанной поверхности в глубину кристалла.

В настоящей работе проведено исследование полученных таким образом структур на основе селенида цинка методом нестационарной спектроскопии глубоких уровней (DLTS). Для идентификации образовавшихся дефектов дополнительно были использованы спектры фотолюминесценции (ФЛ).

Исходным материалом исследованных нами образцов является низкоомный монокристаллический ZnSe *n*-типа, отожженный в расплаве цинка. Из этих кристаллов были вырезаны пластины размером $6 \times 4 \times 1$ мм³. После механической шлифовки и полировки они были протравлены в химическом полирующем травителе — бром в метаноле.

Имплантация азота проводилась в ФИАНе последовательно с энергиями и с дозами, обеспечивающими однородную концентрацию примеси 10^{19} , 10^{20} и 10^{21} см⁻³ в слоях толщиной ~ 400 нм. Постимплантационная обработка кристаллов проводилась в потоке атомов кислорода в температурном интервале от 400 до 700°C методом радикало-лучевой геттерирующей эпитаксии. Атомарный кислород был образован высокочастотным разрядом при давлении $10^{-1} - 10^{-3}$ мм рт. ст., интенсивность потока составляла 10^{17} см²/с.

Измерения вольт-фарадных (*CV*) характеристик и спектров DLTS образцов осуществлялись при помощи установки, состоящей из ЭВМ и блоков САМАС, связанных с высокочастотным емкостным мостом. Она позволяет полностью автоматизировать процесс измерения

и обработки экспериментальных зависимостей, рассчитывать распределение "мелкой" примеси, концентрации, энергии, сечения захвата и границы заполнения для глубоких примесей. При измерениях образцы помещались в криостат, в котором нагревались от температуры жидкого азота со скоростью менее 4 К/мин. Чувствительность используемого в эксперименте емкостного моста $\Delta C/C < 10^{-4}$.

На рис. 1 изображены *CV*-характеристики некоторых из исследованных образцов, отличающихся температурами обработки в кислороде (T_0) и концентрациями внедренного азота ($[N]$). Барьер на границе металл-полупроводник оказался необычно высоким — для боль-

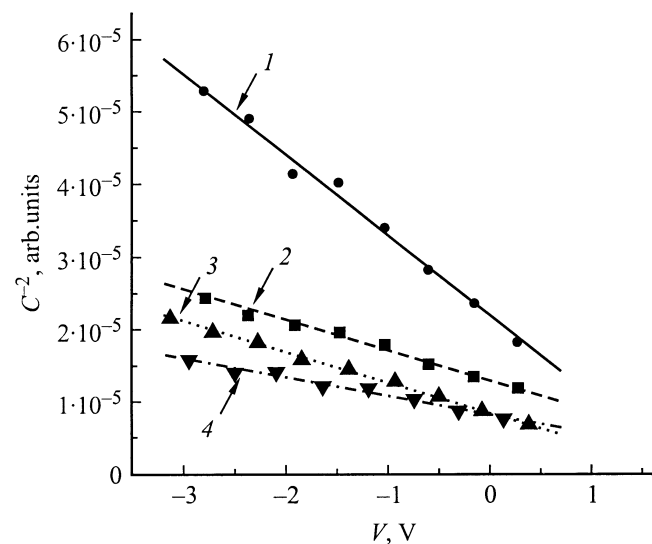


Рис. 1. Зависимости емкости образцов ZnSe:N от приложенного напряжения. Концентрация внедренного азота $[N]$, см⁻³ и температура обработки образцов в кислороде T_0 , °C: 1 — $[N]=10^{19}$, $T_0 = 700$; 2 — $[N]=10^{20}$, $T_0 = 600$; 3 — $[N]=10^{19}$, $T_0 = 600$; 4 — $[N]=10^{20}$, $T_0 = 700$.

[†] E-mail: georg@sci.lebedev.ru

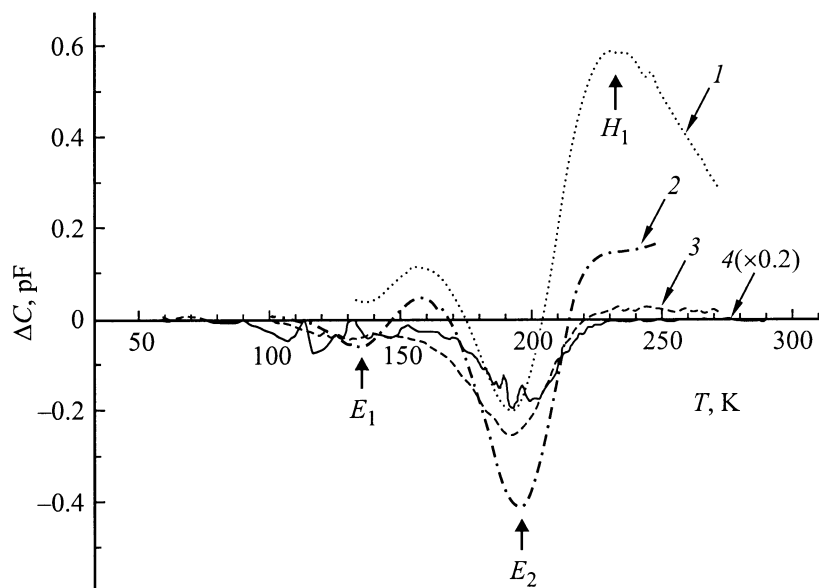


Рис. 2. Спектры DLTS кристаллов ZnSe:N, отожженных в радикалах кислорода. Обозначения [N] и T_0 — то же, что и на рис. 1: 1 — [N] = 10^{19} , $T_0 = 600$; 2 — [N] = 10^{19} , $T_0 = 700$; 3 — [N] = 10^{20} , $T_0 = 400$; 4 — исходный монокристалл.

шинства образцов его высота составляла 2–2.5 эВ. Согласно литературным данным [2], высота барьера Шоттки Au–ZnSe *n*-типа проводимости составляет 1.4 эВ. Обсуждение этого результата будет проведено далее. Измеренная концентрация мелких доноров в образцах находилась в пределах 10^{17} – 10^{18} см⁻³ на расстояниях от контакта не менее 60 нм.

Спектры DLTS некоторых образцов представлены на рис. 2. Во всех образцах, в том числе исходных и отожженных в кислороде без предварительной имплантации, наблюдались пики E_1 (0.2 эВ) и E_2 (0.3 эВ). В спектрах образцов, отжигавшихся в кислороде при температуре 600°C и выше, наблюдается также положительный пик H_1 при 200–250 К. Соответствующая ему измеренная энергия активации оказалась равной 0.6 эВ. Ловушки E_1 и E_2 неоднократно наблюдались ранее и описаны в литературе: первую связывают с комплексами, содержащими дефекты V_{Se} , Zn_i , и с примесями [3–5], а вторая, как правило, приписывается V_{Se} [6–11].

Как известно [12], ловушки неосновных носителей могут наблюдаться за счет их инжекции в спектрах DLTS *p*–*n*-переходов при положительных напряжениях смещения. В наших экспериментах использовались только отрицательные напряжения смещения. Тем не менее положительные пики DLTS наблюдались на всех образцах, отожженных при температурах 600°C и выше. Следовательно, релаксация емкости в наших образцах не описывается моделью *p*–*n*-перехода.

Появление в спектре DLTS диода Шоттки пика, связанного с ловушками неосновных носителей заряда, не описывается стандартной моделью релаксации его емкости. Действительно, в этой модели зарядовое состояние таких ловушек при приложении заполняющего импульса к барьеру и при последующей релаксации не изменяется,

а значит, они не вносят вклада в изменение емкости образца и не наблюдаются при измерениях.

Одной из причин появления положительных пиков в спектрах DLTS диодов Шоттки может являться высокое последовательное сопротивление материала [13]. При измерении емкости диода Шоттки емкостным мостом его измеренная C_m и действительная C емкости связаны соотношением

$$\frac{C_m}{C} = \frac{1}{(1 + r/R)^2 + (\omega rC)^2}, \quad (1)$$

где R — сопротивление барьера Шоттки, r — последовательное сопротивление (материала диода, проводов и т. д.), ω — частота измерительного сигнала. Зависимость C_m от C не является монотонной и имеет максимум при $\omega rC = 1 + r/R$, т. е. при условии $\omega rC > 1 + r/R$ приращение величин C_m и C имеют противоположные знаки, что соответствует инверсии знаков пиков в наблюдаемых спектрах DLTS. Кроме того, уменьшение емкости C при увеличении области обеднения сопровождается сокращением размеров остальной части диода, а значит, и уменьшением последовательного сопротивления r . Это также может привести к изменению знака сигнала DLTS при наблюдении.

С целью проверки этих условий инверсии пика нами были измерены вольт-амперные и вольт-фарадные характеристики всех образцов при различных температурах. Анализ вольт-амперных характеристик показал, что последовательное сопротивление образцов, отожженных при температурах 600°C и выше, действительно больше, чем у отожженных при более низких температурах. Однако измеренные значения емкости и последовательного сопротивления не соответствуют выполнению условия $\omega rC > 1 + r/R$ ни на одном кристалле. Изменение

величины r при заполнении и опустошении глубоких уровней также оказалось достаточно малым и не могло привести к инверсии спектра DLTS. Таким образом, учет последовательного сопротивления диода не объясняет появления положительного пика DLTS в спектрах наших образцов.

Как упоминалось выше, барьер на контакте Au–ZnSe был аномально высоким, что обусловлено, по всей видимости, образовавшимися при обработке поверхностными состояниями [14]. Наличие высокого барьера позволяет по аналогии с работой [15] предположить возможность проявления в спектрах DLTS изучаемых диодов Шоттки ловушек неосновных носителей заряда. В то же время следует учесть, что исследуемые нами структуры, полученные методом радикало-лучевой геттерирующей эпитаксии, имеют состав дефектов, изменяющийся по мере удаления от обработанной в радикалах поверхности в глубину кристалла [16]. Сопротивление всех диодов, измеренное при высоком прямом напряжении смещения, значительно превышало сопротивление их необработанной области, что указывает на наличие высокоомного слоя вблизи контакта. Это дает основания предложить в качестве возможного варианта для анализа процессов релаксации емкости в исследованных структурах зонную диаграмму барьера Шоттки с компенсированной приконтактной областью, изображенную на рис. 3.

Разделим приконтактную область полупроводника на две части: "компенсированную" $0 < x < w_0$ и "некомпенсированную" $x > w_0$. Концентрацию мелкой примеси, не изменяющей своего зарядового состояния при изменении напряжения смещения, обозначим N в области $0 < x < w_0$ и N_0 в области $w_0 < x < w$. Концентрации глубоких акцепторных примесей обозначим N_A при $0 < x < w_0$, N_{A0} при $w_0 < x < w$ и донорных — N_T , а их границы заполнения — x_1 и x_2 соответственно (рис. 3, *c*). Решая уравнение Пуассона для такого барьера и подставляя значения потенциалов

$$V|_{x=x_1} = V_1 \text{ и } V|_{x=x_2} = V_2,$$

определяемые по известным напряжению смещения V_b , ширине запрещенной зоны и энергиям глубоких уровней, получим

$$\begin{aligned} V_1 &= V_b - \frac{q}{2\varepsilon} \{ (N_0 - N_{A0})(w - x_1)^2 + N_T(x_2 - x_1)^2 \\ &+ [(N - N_A) - (N_0 - N_{A0})](w_0 - x_1)^2 \}, \\ x_2 &= w - \sqrt{\frac{2\varepsilon}{q(N_0 - N_{A0})}(V_b - V_2)}, \\ w^2 &= \frac{2\varepsilon}{q(N_0 - N_{A0})}V_b - \frac{N_A}{(N_0 - N_{A0})}x_1^2 \\ &- \frac{(N - N_A) - (N_0 - N_{A0})}{(N_0 - N_{A0})}w_0^2 - \frac{N_T}{(N_0 - N_{A0})}x_2^2, \quad (2) \end{aligned}$$

где q — заряд электрона, ε — диэлектрическая проницаемость полупроводника.

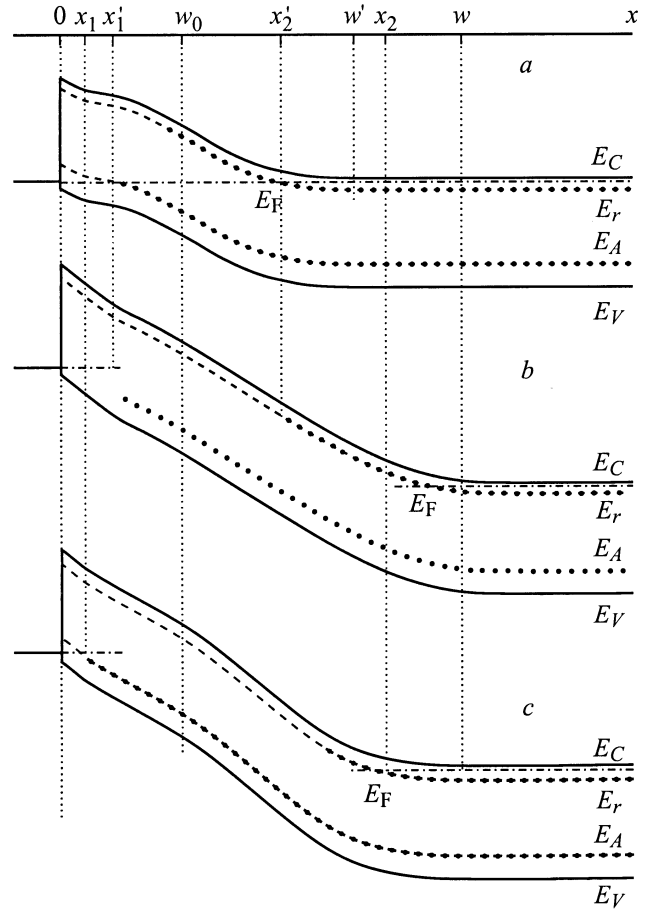


Рис. 3. Зонная диаграмма диода Шоттки с высоким барьером, донорным E_r и акцепторным E_A глубокими уровнями и компенсированной приконтактной областью (*a* — заполняющий импульс, *b* — последующая релаксация, *c* — стационарное состояние).

Зависимость релаксации емкости от времени имеет вид

$$\begin{aligned} \Delta C(t) &\approx \frac{\varepsilon}{8\pi w^3(N_0 - N_{A0})} [N_A(x_2'^2 - x_1'^2) \exp(-e_p t) \\ &- N_T(x_2^2 - x_1^2) \exp(-e_n t)], \quad (3) \end{aligned}$$

где

$$w = \sqrt{2\varepsilon V_b / q(N_0 - N_{A0})},$$

e_p и e_n — скорости эмиссии носителей с глубоких акцепторного и донорного уровней. Слагаемые в (3), соответствующие вкладу глубоких донорных и акцепторных состояний, имеют разные знаки. Релаксация акцепторных состояний ведет к уменьшению емкости диода, донорных — к увеличению ее. В зависимости от соотношения этих вкладов она после изменения напряжения смещения может в разные промежутки времени увеличиваться или уменьшаться.

Упростим выражения (2), воспользовавшись приближениями $x_1^2 \ll w_0^2$, x_2^2 , w^2 и N_T , $N - N_A$, $N_{A0} \ll N_0$, допустимыми вследствие компенсированности приконтактной

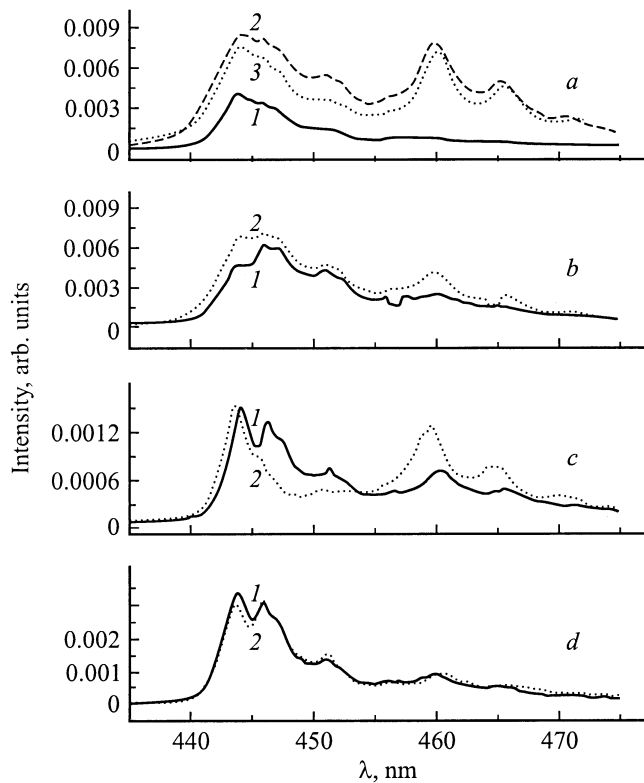


Рис. 4. Спектры фотолуминесценции для отожженных в активированных парах кислорода монокристаллов ZnSe:N, измеренные при температуре 4.2 К. Обозначения T_0 и $[N]$ то же, что и на рис. 1: $a - T_0 = 400$; $[N], \text{см}^{-3}$: 1 — 10^{19} , 2 — 10^{20} , 3 — 10^{20} . $b - T_0 = 500$; $[N], \text{см}^{-3}$: 1 — 10^{19} , 2 — 10^{21} . $c - T_0 = 600$; $[N], \text{см}^{-3}$: 1 — 10^{19} , 2 — 10^{21} . $d - T_0 = 700$; $[N], \text{см}^{-3}$: 1 — 10^{19} , 2 — 10^{21} .

области и низкоомности исходного монокристалла:

$$x_1 = \frac{\varepsilon}{qN_0} \frac{V_1}{\sqrt{\frac{2\varepsilon}{qN_0} V_b + w_0^2 - w_0}},$$

$$x_2 = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{qN_0} V_b + w_0^2} - \sqrt{\frac{2\varepsilon}{qN_0} (V_b - V_2)},$$

$$w = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{qN_0} V_b + w_0^2}. \quad (4)$$

Подстановка в (4) значения x_2 , определенного экспериментально по пику DLTS от ловушек основных носителей заряда, позволяет рассчитать w_0 , x_1 и x'_1 . Теперь учтем, что значения глубин заполнения и концентрации акцепторных центров рассчитываются программой обработки экспериментальных данных, исходя из измеряемой величины амплитуды релаксации емкости и предположения, что все перезаряжающиеся глубокие уровни в диоде Шоттки являются ловушками основных носителей. Использование этих величин позволяет получить значение амплитуды релаксации емкости, а затем

по формуле

$$\Delta C_A(0) = \varepsilon / (8\pi w^3 N_0) N_A (x'_1{}^2 - x_1^2)$$

определить правильное значение концентрации акцепторных состояний N_A . Полученные по предлагаемой методике результаты для образца, отожженного в кислороде при температуре 700°C после имплантации азотом с дозой 10^{20} см^{-3} , приведены в таблице.

В работе были также проведены измерения спектров ФЛ при температурах 77 и 4.2 К. Возбуждение осуществлялось при помощи азотного лазера на длине волны 337.1 нм. Отличительной особенностью данных образцов является тот факт, что линий экситонов цинка в соответствующем спектральном диапазоне 360–390 нм [17,18] обнаружено не было, т.е. слой оксида цинка на поверхности кристаллов в процессе обработки в кислороде не образовался.

Некоторые из спектров ФЛ представлены на рис. 4 и 5. Литературные данные [19–22] позволяют интерпретировать линию 444 нм как излучение экситона, связанного на мелком акцепторном уровне N_{Se} , а линию 446 нм как излучение экситона, связанного на более глубоком акцепторе — вакансии цинка. Полоса 460 нм связывается с излучением донорно-акцепторных пар [21–23]. В более длинноволновой области спектра наблюдаются

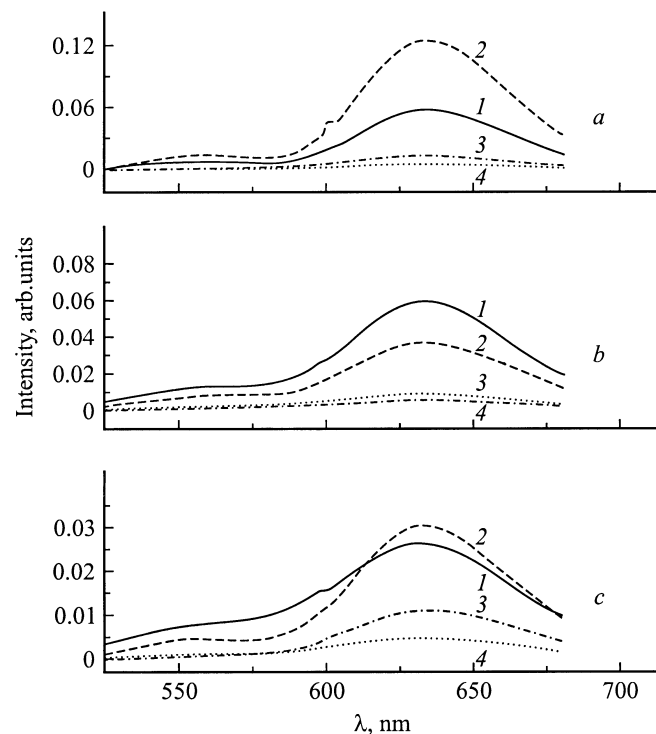


Рис. 5. Спектры фотолуминесценции отожженных в активированных парах кислорода монокристаллов ZnSe:N, измеренные при температуре 77 К. Обозначения $[N]$ и T_0 то же, что и на рис. 1: $a - [N] = 10^{19}$; $T_0, ^\circ\text{C}$: 1 — 400, 2 — 500, 3 — 600, 4 — 700. $b - [N] = 10^{20}$; $T_0, ^\circ\text{C}$: 1 — 400, 2 — 500, 3 — 600, 4 — 700. $c - [N] = 10^{21}$; $T_0, ^\circ\text{C}$: 1 — 400, 2 — 500, 3 — 600, 4 — 700.

Уровень	Энергия, эВ	Границы заполнения, нм	Концентрация, см ⁻³
E_2	0.36	195–305	$9 \cdot 10^{15}$
H_1	0.67	26–15	$3 \cdot 10^{17}$

Примечание. Концентрация мелкой примеси — $5 \cdot 10^{17}$ см⁻³; длина компенсированной области — 130 нм. Область пространственного за-ряда составляет 280 и 390 нм при напряжениях 0 и 3 В соответственно.

две полосы излучения: 550 и 630 нм (рис. 5). Полосу 630 нм связывают с донорно-акцепторным комплексом, содержащим двухзарядную вакансию цинка [19,24,25].

Проведенные измерения позволяют предположить, что глубокий акцепторный уровень, обнаруженный методом DLTS, связан с вакансией цинка. Образование вакансий в процессе постимплантационного отжига в атомарном кислороде происходило по геттерному механизму. Как показано в [26], ионная имплантация может способствовать ограничению диффузии кислорода в объем образца. Отсутствие положительного пика DLTS в спектрах исходных и отожженных в кислороде без предварительной имплантации образцов и появление его после имплантации азота подтверждает это предположение. Азот также формирует акцепторные центры, занимая место селена в кристаллической решетке. На это указывает наличие соответствующей линии ФЛ и уменьшение количества вакансий селена в имплантированных образцах по сравнению с неимплантированными (уменьшение пика E_2 в спектрах DLTS).

В заключение авторы выражают благодарность З.П. Илюхиной за проведение травления исходных образцов, В.А. Дравину за осуществление ионной имплантации, Е.Г. Чижевскому за изготовление контактов, Е.А. Бобровой и Н.А. Пенину за полезное обсуждение результатов.

Эта работа была поддержана РФФИ (проект 00-02-16421), Министерством науки РФ как часть программы "Физика твердотельных наноструктур" (проект 99-1122) и как часть программы "Физика квантовых и волновых процессов", подпрограмма "Фундаментальная спектроскопия" (проект 01.08.02.8-4).

Список литературы

- [1] А.Н. Георгобiani, М.К. Шейнкман. *Физика соединений А^{II}В^{VI}* (М., Наука, 1986).
- [2] А. Милнс, Д. Фойхт. *Гетеропереходы и контакты металл–полупроводник* (М., Мир, 1975).
- [3] Т. Ido, М. Okada. *J. Cryst. Growth*, **72**, 170 (1985).
- [4] М. Karai, К. Kido, Н. Naito, К. Kurosawa, М. Okuda, Т. Fujino, М. Kitagawa. *Phys. St. Sol. (a)*, **117**, 515 (1990).
- [5] S. Satoh, K. Igaki. *Jap. J. Appl. Phys.*, **19**, 485 (1980).
- [6] P. Besomi, B.W. Wessels. *J. Appl. Phys.*, **53**, 3076 (1982).
- [7] H.G. Grimmeiss, N. Kullendorff. *J. Appl. Phys.*, **51**, 5852 (1980).
- [8] B. Hu, G. Karczewski, H. Luo, N. Samarth, J.K. Furdyna. *Phys. Rev. B*, **47**, 9641 (1993).
- [9] G. Karczewski, W. Hu, A. Yin, H. Luo, J.K. Furdyna. *J. Appl. Phys.*, **75**, 7382 (1994).
- [10] W.B. Leigh, B.W. Wessels. *J. Appl. Phys.*, **55**, 1614 (1984).
- [11] Y. Shirakawa, H. Kukumoto. *J. Appl. Phys.*, **51**, 5859 (1980).
- [12] D.V. Lang. *J. Appl. Phys.*, **45**, 3023 (1974).
- [13] Е.В. Астрова, А.А. Лебедев, А.А. Лебедев, *ФТП*, **19**, 1382 (1985).
- [14] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов* (М., Мир, 1984) кн. 1.
- [15] L. Stolt, K. Bohlin. *Sol. St. Electron.*, **28**, 1215 (1985).
- [16] А.Н. Георгобiani, М.Б. Котляревский, В.В. Кидалов, А.А. Георгобiani, И.В. Рогозин. *Неорг. матер.*, **29**, 1399 (1993).
- [17] И.П. Кузьмина, В.А. Никитенко. *Оксид цинка: получение и оптические свойства* (М., Наука, 1984).
- [18] S. Miyamoto. *Jap. J. Appl. Phys.*, **16**, 1129 (1978).
- [19] Д.Д. Недеогло, А.В. Симашкевич. *Электрические и люминесцентные свойства селенида цинка* (Кишинев, Штиинца, 1984).
- [20] J. Gutowski, N. Pressler, G. Kudlek. *Phys. St. Sol. (a)*, **120**, 11 (1990).
- [21] T. Ohkawa, T. Mitsuyu, O. Yamazaki. *J. Cryst. Growth*, **86**, 329 (1988).
- [22] J. Qui, J.M. De Puydt, H. Cheng, M.A. Haasse. *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 2992 (1991).
- [23] I.S. Hauksson, J. Simpson, S.Y. Wang, K.A. Prior, B.C. Cavenett. *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 2208 (1992).
- [24] Н.К. Морозова, И.А. Каретников, Е.М. Гавришук. *Неорг. матер.*, **35**, 917 (1999).
- [25] G. Jones, G. Woods. *J. Luminesc.*, **9**, 389 (1974).
- [26] А.Н. Георгобiani, М.Б. Котляревский, И.В. Рогозин, В.В. Кидалов. *Неорг. матер.*, **31**, 1357 (1995).

Редактор Т.А. Полянская

Observation of minority carrier traps by deep-level transient spectroscopy using high Schottky barriers diodes with a compensated contact region

E.N. Agafonov, U.A. Aminov, A.N. Georgobiani, L.S. Lepnev

P.N. Lebedev Physical Institute,
Russian Academy of Sciences,
117924 Moscow, Russia

Abstract The Schottky diodes fabricated from n-type zinc selenide single crystals after nitrogen ion implantation followed by radical beam gettering epitaxy treatment in atomic oxygen flow have been investigated by means of the deep-level transient spectroscopy. Processes leading to observation of minority carrier traps under the reverse bias have been analyzed in the approximation of a high Schottky barrier and a compensated contact region. The procedure of obtaining the compensated region depth and minority carrier trap concentration has been presented. The mechanisms of impurity generation during annealing in atomic oxygen flow have been described in terms of deep level transient spectroscopy and photoluminescence measurements.