

Электрические свойства поверхностно-барьерных диодов на основе CdZnTe

© Л.А. Косяченко, И.М. Раренко, З.И. Захарчук, В.М. Склярчук, Е.Ф. Склярчук,
И.В. Солончук, И.С. Кабанова, Е.Л. Масляничук

Черновицкий национальный университет,
58012 Черновцы, Украина

(Получена 27 февраля 2002 г. Принята к печати 25 апреля 2002 г.)

Исследованы диодные структуры, полученные вакуумным напылением Al на поверхность монокристалла $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x = 0.05$). В рамках модели генерации–рекомбинации носителей Саа–Нойса–Шокли достигнуто количественное описание электрических характеристик диодов.

1. Введение

Еще в середине 1960-х годов была обоснована и экспериментально подтверждена перспективность использования CdTe в детекторах рентгеновского и радиоактивного излучения [1,2]. Использование CdTe позволяет расширить полосу чувствительности детектора в высокоэнергетическую область фотонов вплоть до нескольких сотен эВ по сравнению с Si, а более широкая запрещенная зона обеспечивает работу прибора при комнатных температурах. Последующие разработки привели к тому, что к началу 1980-х годов CdTe-детекторы нашли практическое применение в промышленности и медицине, дозиметрии и радиологии, в космических исследованиях, радиоастрономии и других областях [3,4]. Несмотря на то что перспективность CdTe-детекторов в последующем неоднократно подтверждалась, технологические проблемы сдерживают их широкое внедрение [5–9]. Только тщательный отбор на всех этапах изготовления материала и самого детектора обеспечивает достижение параметров, удовлетворяющих потребностям практики. Отсюда — низкий выход годных изделий, а значит, и высокая стоимость приборов.

В начале 1990-х годов в ходе разработок материала подложки для эпитаксиальных слоев $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ было установлено, что кристаллы твердого раствора $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, содержащего 5–10% ZnTe, имеют более высокое структурное совершенство по сравнению с CdTe [10–12]. Меньшая дефектность и большая запрещенная зона $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ позволяют получать монокристаллы стехиометрического состава с удельным сопротивлением при комнатной температуре около 10^{11} Ом·см, т.е. примерно на 2 порядка большим по сравнению с CdTe (без компенсации хлором!) [12]. Однако точки утечки в $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ -детекторах, полученных нанесением Au или Pt (металлы с большой работой выхода), оказались хотя и меньшими по сравнению с CdTe-детекторами, но только в несколько раз. Неясна природа этих токов, как и непонятен основной механизм переноса заряда, определяющий характеристики $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ -детекторов. Не использована возможность уменьшить токи утечки, создавая выпрямляющий кон-

такт $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ p -типа проводимости с металлом с малой работой выхода.

В данной работе представлены результаты исследования механизмов переноса заряда в поверхностно-барьерных структурах $\text{Al-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x = 0.05$). Их характеристики интерпретируются в рамках модели генерации–рекомбинации в области пространственного заряда диодной структуры.

2. Монокристаллы $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$

Для изготовления диодов использовались монокристаллы $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x = 0.05$), выращенные модифицированным методом Бриджмена в кварцевых графитизированных контейнерах. Пластины, вырезанные из круглых слитков, шлифовались и тщательно полировались алмазными пастами с постепенно уменьшающимся размером зерна (на завершающем этапе — меньше 1 мкм). Ширина запрещенной зоны была найдена из кривых оптического поглощения. Для измерений использовались плоскопараллельные пластины различной толщины d в пределах от 1 мм до 50–70 мкм. Было обнаружено, что в области прозрачности ($h\nu < E_g$) значения коэффициента поглощения α , найденные с учетом многократных отражений, заметно возрастают при уменьшении толщины образца. Для используемых образцов ($d > 50$ мкм) интерференционные эффекты не существенны. Поэтому наблюдаемый на множестве образцов эффект объясняется тем, что коэффициент поглощения приповерхностного слоя больше, чем объемной части кристалла [13,14]. При утоньшении образца влияние этого слоя на пропускание образца возрастает, что и проявляется в наблюдаемой зависимости коэффициента поглощения. Сопоставление спектров пропускания образцов различной толщины показывает, что толщина приповерхностного слоя с большим показателем поглощения не менее 30–50 мкм.

Увеличение коэффициента поглощения в приповерхностном слое толщиной несколько десятков микронетров, по-видимому, не может быть обусловлено механическими повреждениями в обычном понимании этого термина, когда толщина поврежденного слоя определяется размером зерна используемого абразива. Воз-

можная причина дополнительного поглощения света в области прозрачности монокристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ — дислокации и деформационные возмущения кристаллической решетки, возникающие при механической обработке поверхности кристалла подобно тому, как это происходит в монокристаллах CdTe [15]. Дислокации являются стоками для примесей и дефектов, что может проявляться не только в дополнительном поглощении, но и в возникновении селективной полосы фотопроводимости в области $h\nu < E_g$. Как показано в работе [15], влияние локально напряженного слоя на фотопроводимость устраняется при химическом удалении поверхностного слоя толщиной ~ 20 мкм, а на прозрачность кристалла — вплоть до толщин до ~ 100 мкм. Не исключено, что нарушение кристаллической решетки при механической обработке поверхности может привести к аморфизации приповерхностного слоя кристалла $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$. О возможности образования такого слоя толщиной более 20 мкм с коэффициентом поглощения намного большим, чем в объемной части кристалла, свидетельствуют электроно-дифракционные исследования монокристаллов CdTe [16].

Наличие нарушенного слоя на механически полированной поверхности кристалла искажает край собственного поглощения, который находят из кривых пропускания как можно более тонких образцов. Поэтому тонкие образцы нужно изготавливать не механической полировкой, а химической обработкой. С учетом этого на рис. 1 представлены кривые оптического поглощения в области больших α для $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, а также для CdTe — для сравнения. Кривые построены в координатах, предполагающих разрешенные прямые межзонные переходы, когда $\alpha \propto (h\nu - E_g)^{1/2}$.

Как видно, экстраполяция прямолинейного участка до пересечения с осью абсцисс дает значения $E_g = 1.505$ эВ для $\text{Cd}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ и $E_g = 1.47$ эВ для CdTe (300 К). Расширение запрещенной зоны $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ на 0.035 эВ по сравнению с CdTe согласуется с примерно линейным увеличением E_g от 1.47 эВ для CdTe до 2.26 эВ для ZnTe. Следует отметить, что в области прозрачности значение коэффициента поглощения для толстых образцов (т.е. с минимальным влиянием поверхностного слоя) $\alpha \lesssim 1 \text{ см}^{-1}$. Это является свидетельством достаточно высокого качества используемых монокристаллов [16,17].

Наличие нарушенного слоя на поверхности кристалла $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ оказывает также влияние на результаты электрических измерений. Сопротивление между двумя точечными омическими контактами, созданными на противоположных сторонах пластины, зависит от площади пластины, а именно, заметно уменьшается при уменьшении ее размеров. Этот надежно установленный факт свидетельствует об относительно малом удельном сопротивлении нарушенного слоя на поверхности кристалла. Это означает, что относительно низкоомная „оболочка“ шунтирует сопротивление объемной части кристалла.

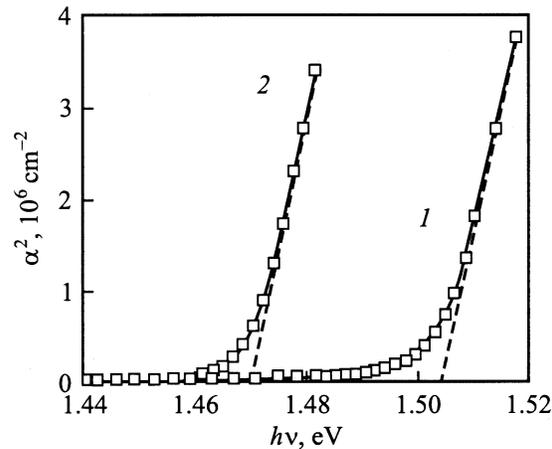


Рис. 1. Кривые оптического поглощения монокристаллов $\text{Cd}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ (1) и CdTe (2) в области больших коэффициентов поглощения при 300 К.

Концентрация носителей в исследуемых монокристаллах находилась из температурной зависимости сопротивления. Чтобы минимизировать влияние поверхностного слоя, температурные измерения проводились на подвергнутых химическому травлению пластинах большой площади ($0.5-1 \text{ см}^2$). Расстояние уровня Ферми от потолка валентной зоны $\Delta\mu$, найденное из наклона зависимости сопротивления между двумя омическими контактами R от температуры T , построенной в координатах $\ln R$ от $1/T$, составляет 0.19 эВ. Отсюда следует, что концентрация дырок $p = N_v \exp(-\Delta\mu/kT)$ при комнатной температуре равна $8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (N_v — эффективная плотность состояний в валентной зоне). Для такого материала ширина области пространственного заряда

$$W = \left[\frac{2\epsilon\epsilon_0(\varphi_0 - eV)}{e^2 p} \right]^{1/2}$$

составляет при нулевом смещении $4 \cdot 10^{-5} \text{ см}$ (φ_0 — высота барьера, которую для оценки можно принять равной 1 эВ; ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость полупроводника, равная для CdTe 10.2; ϵ_0 — электрическая постоянная). Поверхностно-барьерный диод с такой толщиной активной области пригоден для детектирования рентгеновских квантов с энергией до ~ 50 кэВ. Приведенные далее результаты применимы, однако, и для диодов, изготовленных на материале с меньшей концентрацией носителей (большим удельным сопротивлением).

3. Диоды и их электрические характеристики

Диодные структуры были получены напылением Al в вакууме 10^{-4} Торр на химически травленную поверхность монокристалла $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ p -типа проводимости

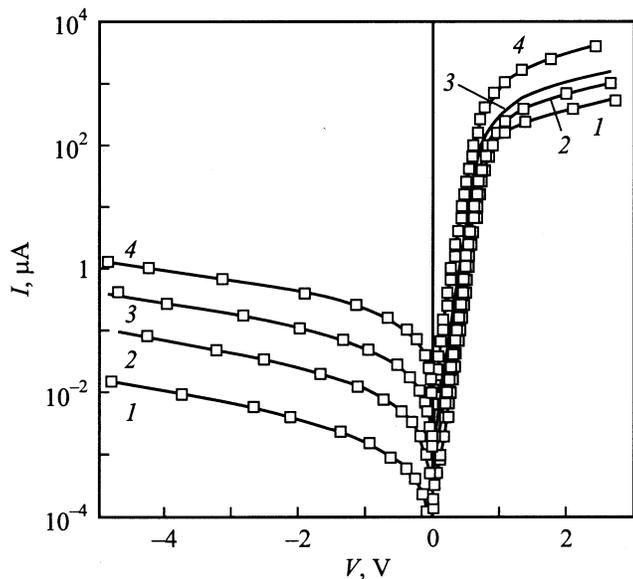


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики диода $\text{Al-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ при температурах T , К: 1 — 293, 2 — 313, 3 — 340, 4 — 373.

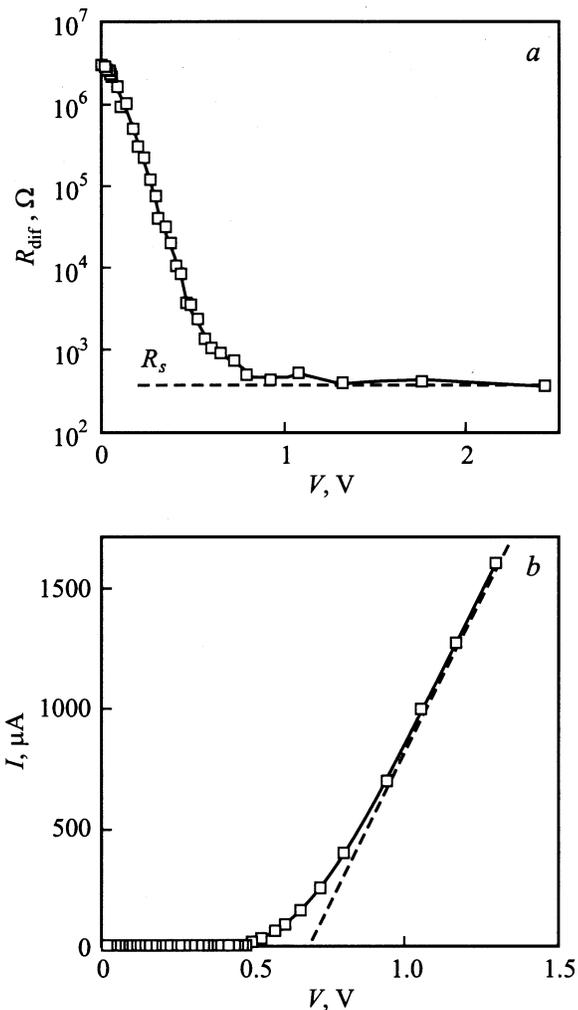


Рис. 3. Зависимости дифференциального сопротивления (а) и прямого тока (б) диода $\text{Al-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ от напряжения смещения при $T = 373$ К.

при температуре $\sim 100^\circ\text{C}$. Омический контакт к подложке создавался химическим осаждением Cu из водного раствора CuSO_4 в присутствии In .

На рис. 2 представлены вольт-амперные характеристики (ВАХ) $\text{Al-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, измеренные при различных температурах в диапазоне 293–373 К.

Обращает на себя внимание достаточно высокое качество диода. При напряжениях ± 1 В прямой ток превышает обратный более чем в 10^4 раз при комнатных температурах и еще больше при понижении температуры. Прямая ветвь ВАХ при $V < 0.6\text{--}0.8$ В (в зависимости от температуры) следует зависимости $I \propto \exp(eV/2kT)$ при изменении тока более чем на 4 порядка, что является свидетельством генерационно-рекомбинационного характера тока в исследуемых диодах. На это указывает также сублинейное возрастание обратного тока, особенно ярко проявляющееся при повышенных температурах.

В области больших прямых токов (более 30–100 мкА) отклонение кривой $I(V)$ от экспоненциальной зависимости обусловлено падением напряжения на последовательном сопротивлении R_s , имеющемся в диодной структуре. Величину R_s можно определить из зависимости дифференциального сопротивления диода R_{dif} от напряжения. На представленной на рис. 3, а такой зависимости, измеренной при 373 К, в области больших смещений наблюдается участок с тенденцией к насыщению при $R_{\text{dif}} \approx R_s$, $R_{\text{dif}} = 420\text{--}480$ Ом. В этой же области напряжений смещения ток I линейно зависит от V (рис. 3, б). Отсечка на оси напряжений на этой зависимости дает значение предельного напряжения на барьере, которое в данном случае равно ~ 0.7 В. Из этого можно сделать вывод, что высота барьера в исследуемом диоде не ниже 0.7 эВ.

4. Расчет вольт-амперной характеристики

В соответствии с моделью Саа–Нойса–Шокли скорость генерации-рекомбинации в обедненном слое дается выражением [18]

$$U(x, V) = \frac{n(x, V)p(x, V) - n_i^2}{\tau_{p0}[n(x, V) + n_1] + \tau_{n0}[p(x, V) + p_1]}, \quad (1)$$

где $n(x, V)$ и $p(x, V)$ — концентрации свободных носителей соответственно в зоне проводимости и валентной зоне, τ_{n0} и τ_{p0} — эффективные времена жизни соответственно электронов и дырок в области пространственного заряда. Величины n_1 и p_1 численно равны равновесным концентрациям электронов и дырок при условии, что уровень Ферми совпадает с уровнем центра рекомбинации, т. е.

$$n_1 = \frac{N_c}{\exp\left(\frac{E_c}{kT}\right) + 1}, \quad (2)$$

$$p_1 = \frac{N_v}{\exp\left(\frac{E_g - E_t}{kT}\right) + 1}, \quad (3)$$

N_c — эффективная плотность состояний в зоне проводимости, E_t — энергетическое расстояние рекомбинационного уровня от валентной зоны, E_g — ширина запрещенной зоны. Плотность генерационно-рекомбинационного тока находится интегрированием $U(x, V)$ по всей области пространственного заряда:

$$I = Ae \int_0^w U(x, V) dx, \quad (4)$$

где A — площадь диода, e — заряд электрона.

Если энергию отсчитывать от потолка валентной зоны в объемной части кристалла, то концентрация электронов и дырок в области пространственного заряда определяется выражениями [19]

$$n(x, V) = N_c \exp\left[-\frac{E_g - \Delta\mu - \varphi(x, V) - eV}{kT}\right], \quad (5)$$

$$p(x, V) = N_v \exp\left[-\frac{\Delta\mu + \varphi(x, V)}{kT}\right], \quad (6)$$

где $\varphi(x, V)$ — ход потенциальной энергии в области пространственного заряда

$$\varphi(x, V) = (\varphi_0 - eV) \left(1 - \frac{x}{W}\right)^2. \quad (7)$$

На рис. 4 представлены ВАХ диода, рассчитанные по формуле (4) с учетом (1)–(3) и (5)–(7) при различной высоте барьера φ_0 при 373 К.

При расчетах эффективные массы электронов и дырок были приняты равными соответственно $0.11m_0$ и $0.35m_0$, учтено сужение запрещенной зоны при повышении температуры с коэффициентом $-4 \cdot 10^{-4}$ эВ/К, последовательное сопротивление R_s принято равным 440 Ом; $\Delta\mu = 0.19$ эВ.

Что касается глубины залегания рекомбинационного уровня, то, как и можно было ожидать, наилучшее согласие результатов расчета с экспериментом достигается, если положить $E_t = 0.75$ эВ, т.е. посредине запрещенной зоны. Согласно статистике Шокли–Рида, уровню $E_t \approx 0.75$ эВ соответствуют наиболее эффективные центры рекомбинации, а при удалении уровня от середины запрещенной зоны время жизни носителей быстро возрастает.

Для количественного совпадения расчетного значения прямого тока с измеренным временем жизни носителей τ_{n0} и τ_{p0} приняты равными $2 \cdot 10^{-10}$ с. Значения определяются сечением захвата и концентрацией уровней примеси (дефектов) в запрещенной зоне полупроводника [18]. Значение τ_{n0} совпадает со временем жизни электрона при условии, что все ловушки пусты, а значение τ_{p0} —

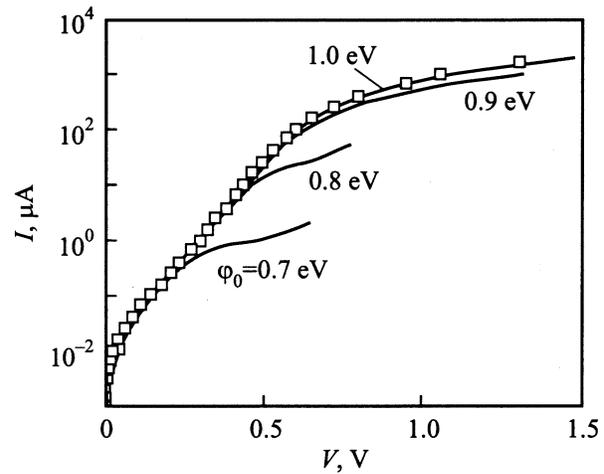


Рис. 4. Прямые ветви вольт-амперных характеристик, рассчитанные при различных значениях высоты барьера φ_0 , указанных на рисунке. $T = 373$ К, $R_s = 440$ Ом.

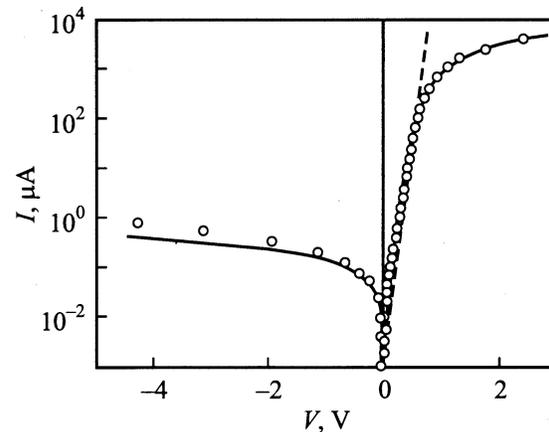


Рис. 5. Измеренная (точки) и рассчитанная (сплошная линия) вольт-амперные характеристики диода Al–CdZnTe при 373 К. Штриховой линией показан ход $I(V)$ без учета падения напряжения на последовательном сопротивлении диодной структуры 440 Ом.

со временем жизни дырки при условии, что все ловушки заполнены электронами.

Из рис. 4 видно, как видоизменяется зависимость $I(V)$ при изменении высоты барьера φ_0 . Хорошее согласие результатов расчета с экспериментальными данными наблюдается при $\varphi_0 \approx 1$ эВ.

Знание всех необходимых параметров позволяет рассчитать не только прямой, но и обратный ток, что для температуры 373 К представлено на рис. 5. Как видно, наблюдается хорошее совпадение результатов расчета с экспериментом не только при прямом включении, но и при низких обратных смещениях (ниже ~ 1 В). При повышении обратного напряжения экспериментальные точки отклоняются вверх. При более низких температурах расхождение результатов расчета и измерений увеличивается, так что при 293 К измеренный обратный

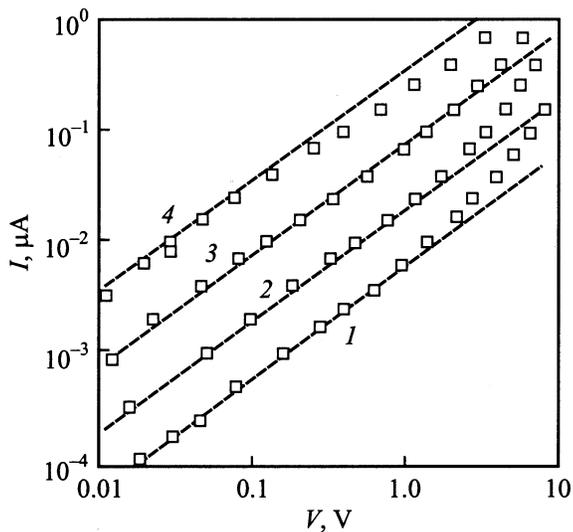


Рис. 6. Обратные ветви вольт-амперных характеристик при температурах T , К: 1 — 293, 2 — 313, 3 — 340, 4 — 373. Штриховые линии — линейные зависимости.

ток становится больше рассчитанного генерационного тока более чем на порядок. При понижении температуры изменяется также характер зависимости тока от напряжения. Это наглядно иллюстрируется рис. 6, где представлены обратные ветви того же диода при различных температурах.

Из теории следует, что в области низких обратных смещений $kT \ll |eV| \ll E_g - E_t$ генерационный ток зависит линейно от величины приложенного напряжения, а при повышении напряжения — сублинейно [19]. Такое поведение $I(V)$ действительно наблюдается для кривой, измеренной при 373 К (кривая 4 на рис. 6). Однако при более низких температурах линейное возрастание тока с напряжением сменяется сверхлинейным (кривые 1 и 2 на рис. 6). Такая эволюция зависимости $I(V)$, по-видимому, объясняется усилением роли туннелирования, а при низких температурах его преобладанием в переносе заряда.

Ширина барьера в исследуемых диодах при обратных напряжениях около 5 В равна $\sim 10^{-4}$ см. Представляется маловероятным сколько-нибудь заметное туннелирование сквозь столь толстый барьер по всей площади диода. Однако туннелирование вполне вероятно в местах концентрации электрического поля, в частности по периферии металлического контакта. Токи утечки такой природы всегда имеют место, если не предприняты специальные меры — пассивация поверхности, создание охрannого кольца и т. п.

5. Заключение

Результаты оптических и электрических измерений свидетельствуют о наличии на поверхности монокристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ поверхностного слоя толщиной

30–50 мкм, обладающего заметно бoльшим коэффициентом поглощения и бoльшей электрической проводимостью по сравнению с объемной частью кристалла.

Контакт Al–CdZnTe имеет ярко выраженную диодную характеристику и коэффициент выпрямления, превышающий 10^4 при комнатной температуре. Высота барьера, образующегося при вакуумном напылении Al на поверхность p -CdZnTe, составляет $\phi_0 \approx 1$ эВ.

Доминирующим механизмом переноса заряда в исследуемых диодах Al–CdZnTe является генерация–рекомбинация носителей тока в области пространственного заряда. Вольт-амперная характеристика диодов количественно описывается в рамках модели генерация–рекомбинации Саа–Нойса–Шокли. При низких температурах в формировании обратного тока участвуют токи утечки, по-видимому, туннельной природы.

Список литературы

- [1] Е.Н. Аркадьева, О.А. Матвеев, С.М. Рывкин, Ю.В. Рудь. ЖТФ, **36**, 1146 (1966).
- [2] Е.Н. Аркадьева, О.А. Матвеев, С.М. Рывкин, Ю.В. Рудь. ФТП, **1**, 805 (1967).
- [3] P. Siffert. Nucl. Instrum. Meth., **150**, 1 (1978).
- [4] Eiji Sakai. Nucl. Instrum. Meth., **196**, 121 (1982).
- [5] K. Mochizuki, T. Yoshida, K. Igaki, T. Shoji, Y. Hiratate. Mater. Lett., **3**, 219 (1985).
- [6] M.R. Squillante, G. Entine, E. Frederick, L. Cirignano, T. Hazlett. Nucl. Instrum. Meth., **A283**, 323 (1989).
- [7] G. Entine, P. Waer, T. Triernan, M.R. Squillante. Nucl. Instrum. Meth., **A283**, 282 (1989).
- [8] M. Richter, P. Siffert. Nucl. Instrum. Meth., **A322**, 529 (1992).
- [9] Y. Eisen. Nucl. Instrum. Meth., **A322**, 596 (1992).
- [10] J.F. Butler, C.L. Lingren, F.P. Doty. IEEE Trans. Nucl. Sci., **39**, 605 (1992).
- [11] R. Hess, P. DeAntonis, E.J. Morton, W.B. Gilboy. Nucl. Instrum. Meth., **A353**, 76 (1994).
- [12] Y. Eisen, A. Shor. J. Cryst. Growth, **184/185**, 1302 (1998).
- [13] M.P. Lisitsa, B.N. Malynko, E.V. Pidlisnyi, G.G. Tsebulya. Surf. Sci., **11**, 411 (1968).
- [14] М.П. Лисица, В.Н. Малинко, Е.В. Подлисний, Г.Г. Цебуля. УФЖ, **14**, 1297 (1969).
- [15] А. Байдуллаева, А.И. Власенко, П.Е. Мозоль. ФТП, **31**, 1428 (1997).
- [16] D.T.F. Marple. Phys. Rev., **150**, 728 (1966).
- [17] R.O. Bell. Rev. Phys. Appl., **12**, 391 (1977).
- [18] C. Sah, R. Noyce, W. Shockley. Proc. IRE, **45**, 1228 (1957).
- [19] Л.А. Косяченко, В.П. Махний, И.В. Потыкевич. УФЖ, **23**, 279 (1978).

Редактор Т.А. Полянская

Electrical properties of surface-barrier diodes based on CdZnTe

L.A. Kosyachenko, I.M. Rarenko, Z.I. Zakharchuk, V.M. Sklyarchuk, E.F. Sklyarchuk, I.V. Solonchuk, I.S. Kabanova, E.L. Maslyanchuk

Chernivtsi National University,
58012 Chernivtsi, Ukraine