

**Г.П. Маланич, А.В. Сукач, В.В. Тетьоркін,
А.Т. Ворощенко, М.Ю. Кравецький,
І.І. Павлович¹**

ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СТРУКТУР In/*p*-PbTe

Досліджено механізми формування бар'єра у контактах In/*p*-PbTe. Встановлено, що у разі короткотермінової низькотемпературної обробки контактів формується мілкий *p*—*n*-перехід унаслідок дифузії індію в приповерхневий шар, який визначає механізми проходження темного струму. Показано, що в інтервалі температур 77—146 К за напруг зворотного зміщення ≤ 150 мВ домінує генераційно-рекомбінаційний механізм, а за температур 150—220 К — дифузійний. При великих зворотних зміщеннях та азотних температурах реалізується тунельний механізм пробою переходів. Оцінено параметри приконтактного шару і встановлено, що у ньому відбувається компенсація власних дефектів домішкою індію. Отримані результати слід враховувати при виготовленні омічних контактів до *p*-PbTe.

Ключові слова: телурид свинцю, механізм формування контакту, темновий струм.

ВСТУП

Індій, завдяки технологічності нанесення та задовільній адгезії, часто використовується при виготовленні омічних контактів методом вплавлення або паяння до PbTe *p*- або *n*-типу провідності [1—3]. Крім цього, нанесені термовакуумним способом за кімнатної температури тонкі шари індію на PbTe є бар'єроутворюючими як для *n*-типу провідності [4], так і для *p*-типу [5—7]. Легувальна домішка індію в PbTe є донорною, що використовується для виготовлення *p*—*n*-переходів [7]. Відомо також, що контакт індію з PbTe може відбуватися з формуванням проміжних фаз (наприклад, InTe, In₂Te₃ або In₄Te₃) на границі контакту внаслідок обмінної взаємодії [8—10]. Цей ефект може обумовлювати збільшення питомого перехідного опору контакту за рахунок формування в приконтактній області *n*—*p*-гетеропереходу, нестабільність його параметрів та підвищений рівень шуму. Зазначимо також, що електрофізичні властивості бар'єрних структур In/PbTe досліджувалися за азотної та кімнатної температур [4—6, 10], тоді як закономірності їх поведінки за проміжних температур не досліджувались.

Таким чином, актуальною залишається проблема з'ясування механізмів формування контактів до *p*-PbTe, встановлення взаємозв'язку між технологічними операціями виготовлення структур In/*p*-PbTe та їх електрофізичними властивостями в інтервалі температур 77—295 К, що і є метою праці.

ЗРАЗКИ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ

Монокристалічний зливочок нелегованого PbTe вирощено методом Бріджмена в Інституті термоелектрики НАН України (м. Чернівці). Для подальших досліджень зливочок розрізався перпендикулярно до напрямку росту на пластини товщиною 1,5 мм абразивним способом за допомогою станка струнної різки, на струну якого нанесено абразив з середнім розміром зерен ~ 40 мкм. Пластини виготовлялися із середньої частини зливка. Після відповідних технологічних операцій механічної обробки пластин суспензіями абразивних порошків М.5 та М.1 поруше-

© Г.П. Маланич, А.В. Сукач, В.В. Тетьоркін, А.Т. Ворощенко, М.Ю. Кравецький, І.І. Павлович, 2012

ний шар остаточно видалявся методом хіміко-механічного полірування з використанням спеціально розробленого бромвиділяючого полірувального травильного розчину складом (в об'ємних частках, %) $6\text{H}_2\text{O}_2 + 74 \text{HBr} + 20$ етиленгліколь із середньою швидкістю травлення ~ 80 мкм/хв при $T \approx 295$ К. Після завершення процесу травлення зразки вилучались з травильника і промивались за схемою: дистильована $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 15\% \text{NaOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCl}$ (конц.) $\rightarrow \text{H}_2\text{O}$. Тривалість кожної операції промивки ~ 30 с. Для запобігання окислення поверхні пластин або зразків їх зберігали в диметилформаміді. Детальніше питання щодо розробки і застосування бромвиділяючих травильників для хімічного полірування РbТе викладено у праці [11]. Товщина стравленого шару становила 120–150 мкм. Зазначимо, що необхідна для стехіометризації складу РbТе і поліпшення однорідності його електрофізичних та термоелектричних параметрів технологічна операція термовідпалу пластини за методикою [7, 12] не проводилась.

У подальшому із пластин без порушеного шару за допомогою станка абразивної струнної різки виготовляли зразки розміром $7,2 \times 1,5 \times 1,5$ мм, з бокових поверхонь яких додатково видаляли порушений шар. На торці експериментальних зразків термовакуумним методом наносили шар індію товщиною ~ 10 мкм, після чого структури термооброблялись за $T \approx 520 \pm 1$ К в атмосфері очищеного водню впродовж ~ 10 хв. Вольтамперні характеристики (ВАХ) визначали методом постійного струму в інтервалі температур 77–293 К, а високочастотні ($f = 1$ МГц) вольт-фарадні характеристики (ВФХ) — лише за температур 77–130 К. Результати вимірювань ВФХ за $T > 130$ К виходили за межі коректного вимірювання значень бар'єрної ємності структури внаслідок суттєвого зростання високочастотної активної складової їх імпедансу.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Тип провідності у пластинах РbТе визначали за полярністю термоЕРС. З'ясовано, що пластини РbТе та виготовлені з них зразки відповідали p -типу провідності. Результати вимірювань електрофізичних параметрів зразків, виготовлених з різних пластин, методом ефекту Холла та ВАХ за кімнатної температури наведено в таблиці. Результати аналізу значень електропровідності σ , холлівської рухливості дірок μ_p та концентрації дірок p показують, що відхилення від середнього значення для кожного з параметрів не перевищує 21%, що свідчить про достатньо задовільну їх однорідність у серединній частині зливка РbТе. Значення μ_p , наведені в таблиці, нижчі, ніж значення рухливості у структурно досконалих термовідпалених кристалах p -РbТе, для яких $\mu_p \geq 850$ $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ за $T = 300$ К [12]. Зауважимо, що у ВАХ зразків за $T = 293$ К лінійний характер. За відомою формулою для питомої провідності ($\sigma = l/(R \cdot s)$, де l — довжина зразка, R — опір, який визначався з ВАХ, s — площа поперечного перерізу зразка), знайдено σ . Порівнявши отримані значення з вимірними двозондовим методом [13], виявили їх суттєву (майже у 2,5 раза)

Електрофізичні параметри p -РbТе за $T = 293$ К

Геометричні розміри, мм	μ_p , $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$	p , cm^{-3}	σ , $\text{Om}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	
			Зондовий метод	ВАХ
7,0×1,2×1,0	610,6	$2,2 \cdot 10^{18}$	215,0	74,6
7,0×1,2×0,8	686,3	$2,6 \cdot 10^{18}$	285,5	94,7
7,0×1,2×1,2	675,4	$1,9 \cdot 10^{18}$	205,3	82,0

розбіжність (див. таблицю). Цей факт свідчить про формування в приконтактних областях структури In/*p*-PbTe високоомних шарів, які і визначають загальний опір зразка, що визначався з ВАХ.

Результати вимірювання ВАХ структур In/*p*-PbTe в інтервалі температур 77—293 К подано на рис. 1 (за однієї з полярностей прикладеної напруги). Зміна полярності напруги за тієї ж температури вимірювання свідчила, що характер поведінки ВАХ аналогічний, але значення струму розрізнялись не більше, ніж на 25 %. Результати аналізу ВАХ, побудованих у подвійних логарифмічних координатах, дають змогу сформулювати наступні закономірності їх поведінки. Експериментальні результати у досліджуваному діапазоні напруг зміщення та в інтервалі температур 77—182 К задовільно апроксимуються степеневою залежністю $I \sim U^n$ з різними значеннями n у певному діапазоні напруг. За $U \leq 20$ мВ спостерігається лінійна ділянка з $n \approx 0,95—1,0$ для всього інтервалу температур. За $U > 30$ мВ чітко спостерігається тенденція до насичення ВАХ, характерного для структур з потенціальним бар'єром і генераційно-рекомбінаційним або термоемісійним (дифузійним) механізми проходження струму [14]. При цьому значення n на сублінійній ділянці ВАХ змінюється від 0,6 (77 К) до 0,25 (182 К). За сублінійною ділянкою ВАХ у разі збільшення напруги зміщення спостерігається плавне зростання ВАХ, характерне для тунельного механізму пробою. Згідно з [14] тунельний механізм струмопроходження може бути дискримінований унаслідок перебудови експериментальних результатів зворотних ВАХ у координатах $\lg I - (U_d - U)^{-1/2}$, де U_d — контактна різниця потенціалів структури In/*p*-PbTe. Лінеаризація експериментальних даних у цих координатах буде свідчити про тунельний механізм струмопроходження. На рис. 2 наведено зворотні ВАХ для тих самих температур, що і на рис.1. За результатами вимірювань ВФХ структур In/*p*-PbTe, визначено, що $eU_d \approx E_g$ [5]. Ураховавши це, значення eU_d за різних температур оцінювали за формулою $eU_d(T) \approx E_g(T) = 0,19 + 4,4 \cdot 10^{-4}T$ еВ [15]. З рис. 2 видно, що для діапазону значень $(U_d - U)^{-1/2} \approx 0,5 - 0,8$ В^{-1/2} (криві 1—3) експериментальні дані лінеаризуються в координатах $\lg I - (U_d - U)^{-1/2}$, що свідчить про тунельний механізм пробою досліджуваних структур в інтервалі температур 77—130 К. Деталізація природи механізму пробою (міжзонний, міжзонний за участю глибоких центрів чи за участю дислокацій з домішковою атмосферою) потребує додаткових досліджень.

Температурні залежності зворотного струму за різних напруг зміщення наведено на рис.3. Для всіх кривих спостерігається подібна закономірність їх поведінки. В інтервалі температур 77—150 К залежність $I(10^3 / T)$ має активаційний характер (криві 1, 2), причому енергія активації ΔE для напруг зміщення 15, 150 та 600 мВ становить $\sim 0,1$ еВ. За $T > 150$ К також спостерігається активаційна залежність $I(10^3 / T)$, але з енергією активації $\sim 0,16$ еВ. Зі збільшенням температури $T > 220$ К експериментальні результати відхиляються від експоненціальної залежності з тенденцією до насичення (див, рис.3, криві 1, 2). Зазначимо, що для напруги зворотного зміщення 600 мВ (див. рис. 3, крива 3), залежність $I(10^3 / T)$ не є експоненціальною за $T < 90$ К, що може обумовлюватись впливом тунельної складової струму на загальний струм структури (див. рис. 1, крива 1). Значення енергії активації $\sim 0,1$ еВ в інтервалі темпера-

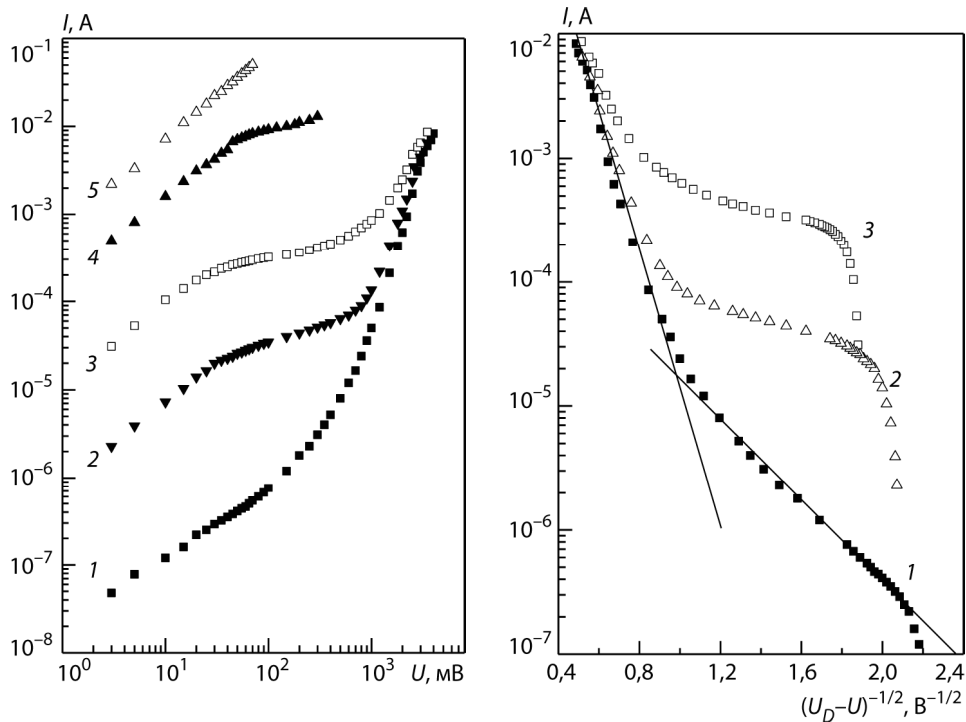


Рис. 1. Зворотні ВАХ структури In/p-PbTe за температур, К: 1 – 77; 2 – 100; 3 – 123; 4 – 182; 5 – 293

Рис. 2. Зворотні ВАХ у координатах $\lg I - (U_D - U)^{-1/2}$ за температур, К: 1 – 77; 2 – 100; 3 – 123

тур 77–150 К відповідає умові реалізації генераційно-рекомбінаційного механізму струмопроходження, згідно з якою $\Delta E = E_g / 2$ [14]. Друга експоненціальна ділянка залежності $I(10^3 / T)$ з $\Delta E \approx 0,16$ еВ може бути пов'язана з переважним внеском у загальний темновий струм структури термоемісійної або дифузійної компоненти, для реалізації якої повинна виконуватися умова $\Delta E = E_g$ [14].

Результати вимірювання ВФХ в інтервалі температур 77–130 К наведено на рис. 4, криві 1–3. Як бачимо, експериментальні результати вимірювання бар'єрної ємності лінеаризуються в координатах $C^{-2} - U$, що вказує на різкий характер розподілу легувальної домішки в квазінейтральній області досліджуваних структур. За нахилом лінійних ділянок кривих оцінено концентрацію основних носіїв заряду в квазінейтральній області, при цьому приймалося, що значення діелектричної сталої для PbTe $\epsilon = 400$ [15]. Концентрації основних носіїв заряду в квазінейтральній області структур для температур 77, 100 та 123 К становили відповідно $1,2 \cdot 10^{14}$; $2,1 \cdot 10^{14}$ та $4,8 \cdot 10^{14}$ см^{-3} , тобто з підвищенням температури концентрація дірок у квазінейтральній області структур збільшується. Унаслідок екстраполяції лінійних ділянок залежності $C^{-2}(U)$ до перетину з віссю U , значення ємнісної напруги відсічки U_C для температур 77, 100 та 123 К відповідно дорівнювали 0,23, 0,25 та 0,27 В. Як бачимо, зберігається тенденція, аналогічна залежності $E_g(T)$ в PbTe. Розбіжність в значеннях U_C та E_g за однакових температур вимірювання може обумовлюватися як впливом послідовного опору на ВФХ [16], так і впливом на ємність глибоких центрів [17]. Використав-

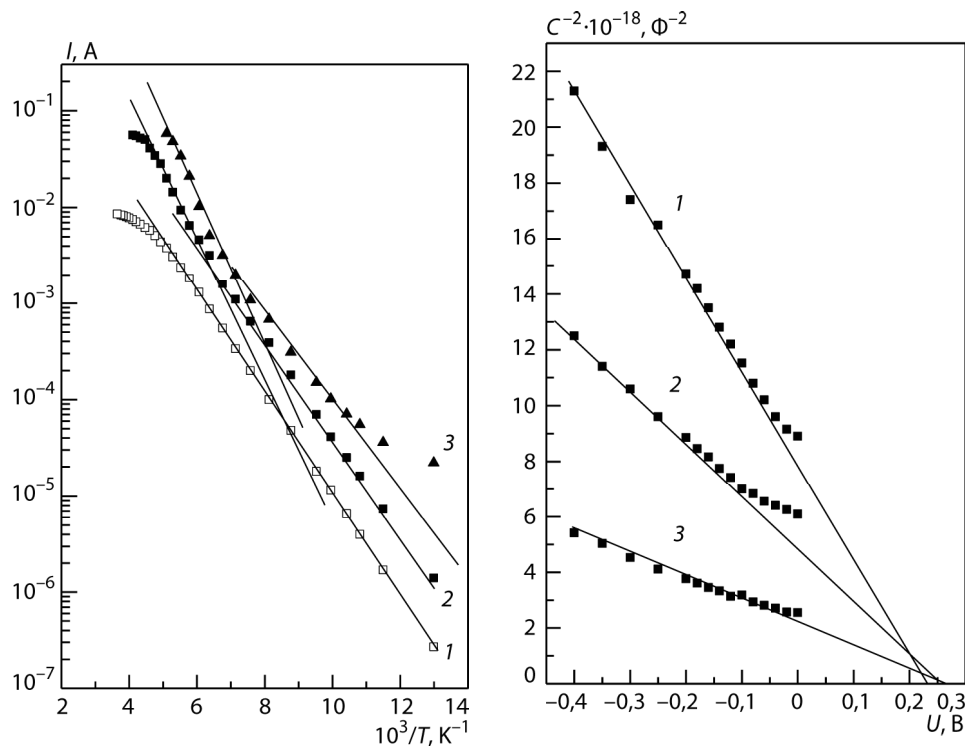


Рис. 3. Температурні залежності зворотного струму для напруг зміщення, мВ: 1 — 15; 2 — 150; 3 — 600

Рис. 4. Вольт-фарадні характеристики за температур, К: 1 — 77; 2 — 100; 3 — 123

ши значення бар'єрної ємності при нульовій напрузі зміщення, було оцінена товщина ОПЗ за формулою $W_0 = \epsilon \epsilon_0 s / C_0$. Для температур 77, 100 та 123 К відповідні значення W_0 становили 9,7, 7,7 та 5,0 мкм.

Наведені на рис. 1—4 електричні характеристики структур In/p-PbTe однозначно свідчать про наявність в приконтактній області потенціального бар'єра, природа якого може зумовлюватися формуванням контакту Шоттки типу In/p⁰-p-PbTe, де p⁰ — компенсована індієм високоомна область p-типу провідності, або мілкого переходу типу n⁰-p-PbTe, де n⁰ — компенсована індієм високоомна область n-типу провідності. Для з'ясування природи потенціального бар'єра з торців зразків було знято шар індію за допомогою хімічного травлення в HCl. Вимірювання полярності термоЕРС на торцях зразків виявило n-тип провідності. Отже, результатом термообробки зразків In/p-PbTe за $T = 520$ К упродовж 10 хв є формування приконтактного n⁰-шару. Найбільш імовірною причиною формування n⁰-шару є термічна дифузія донорної домішки індію в сильно легований нестехіометричний PbTe. Остаточне з'ясування природи утворення n⁰-шару в приконтактній області структур потребує додаткового дослідження. За струмом насичення I_0 зворотних ВАХ, визначених при $U = 50$ мВ (див. рис. 1, криві 1—3), оцінено ефективний час генерації носіїв заряду в ОПЗ структур за виразом $\tau_0 = e \cdot n_i W_0 s / I_0$, де n_i — власна концентрація носіїв заряду, $s = 9,6 \cdot 10^{-3}$ см² [14]. З розрахунку значення τ_0 становлять: $1,5 \cdot 10^{-7}$, $7,1 \cdot 10^{-8}$, $4,6 \cdot 10^{-8}$ с відповідно для температур 77, 100, 123 К. Тут використано такі значення n_i [15, 18]: $4 \cdot 10^{10}$ см⁻³ (77 К); $1,8 \cdot 10^{12}$ см⁻³ (100 К); $1,8 \cdot 10^{13}$ см⁻³ (123 К). Розрахункові значення

τ_0 за порядком величини є реалістичними для процесів рекомбінації нерівноважних носіїв заряду в PbTe при відповідних концентраціях основних носіїв заряду [18], що підтверджує коректність виконаного оцінювання.

Таким чином, термообробка структур In/*p*-PbTe за $T \approx 520 \pm 1$ К упродовж 10 хв спричинює конверсію типу провідності приконтактної області внаслідок її легування донорною домішкою індію і формування сильно компенсованої n^0 -області. Потенціальний бар'єр структури після термообробки є n^0 -*p*-переходом, який і визначає електричні властивості структур In/ n^0 -*p*-PbTe в інтервалі температур 77–293 К. Зауважимо, що електричні властивості аналогічних структур In/*p*-PbTe, виготовлених термовакуумним нанесенням індію на підкладинки *p*-PbTe за кімнатної температури без додаткової термообробки, обумовлюються бар'єром Шоттки In/*p*-PbTe, і їх ВАХ є нелінійними [5]. Тобто, при формуванні контактів до *p*-PbTe з використанням індію необхідно враховувати можливість формування високоомного приконтактного шару внаслідок термічної дифузії домішки при короткотерміновій термообробці. Під час нанесення металу за кімнатної або більш низької температури формується бар'єр Шоттки [5].

ВИСНОВКИ

1. Виявлено, що термообробка структур In/*p*-PbTe за температури $T = 520 \pm 1$ К упродовж 10 хв обумовлює конверсію типу провідності приконтактного шару внаслідок дифузії індію. Визначено електрофізичні параметри шару за $T \approx 77$ К і показано, що він сильно компенсований, а з підвищенням температури ($T > 77$ К) концентрація основних носіїв заряду в цьому шарі збільшується.

2. Встановлено, що зворотні ВАХ структур In/ n^0 -*p*-PbTe в інтервалі температур 77–150 К за напруг зміщення ≤ 150 мВ обумовлюються процесами генерації носіїв заряду в області просторового заряду з енергією активації $\sim 0,1$ еВ. В інтервалі температур 150–220 К та діапазоні напруг зміщення 150–600 мВ зворотні ВАХ визначаються дифузійним механізмом струмопроходження. В інтервалі температур 77–123 К при великих напругах зміщення реалізується тунельний механізм струмопроходження.

3. Розроблено бромвиділяючий полірувальний протравлювач поверхні PbTe на основі розчину H_2O_2 в НВг. Завдяки його використанню у досліджених структурах вплив поверхневої провідності в інтервалі температур 77–293 К на зворотні ВАХ був незначним. Протравлювач може використовуватись при виготовленні мезаструктурних охолоджуваних PbTe-фотодіодів.

**G.P. Malanych, A.V. Sukach, V.V. Tetyorkin,
A.T. Voroschenko, M.Yu. Kravetskii, I.I. Pavlovych**

ELECTRICAL PROPERTIES OF In/*p*-PbTe STRUCTURES

The mechanisms of the barrier formation in In/*p*-PbTe contacts are investigated. It is established that during the short low-temperature processing of contacts the shallow *p*-*n*-junction is formed due to diffusion of indium in the undersurface layer which determines the dark current mechanisms. It is shown that in the temperature range 77–146 K for reverse bias voltages ≤ 150 mV the dark current is dominated by generation-recombination mechanism, and in the temperature range 150–200 K — by diffusion. For large reverse bias and liquid nitrogen temperatures the tunnel breakdown is realized. Parameters of a layer which is formed under contact's metal is estimated and it is found that in this layer intrinsic defects are compensated by doped indium. The results obtained in this investigation should be taken into account when making ohmic contacts to *p*-PbTe.

Keywords: lead telluride, formation of contacts, dark current.

1. Розмірні ефекти у полікристалічних плівках PbTe / Я.П. Салій, П.І. Мельник, О.Я. Довгий, М.В. Калинюк // Фізика і хімія твердого тіла. — 2001. — 2, №1. — С. 161—163.
2. Рогачова О.І., Григоров С.М., Федоров О.Г. Приготування, дослідження структури та властивостей тонких плівок PbTe, легованого натрієм // Нові технології. — 2010. — 28, № 2. — С. 16—21.
3. Nugraha O., Tamura W., Itoh O. The vapor pressure dependence of the *p-n*-junction properties of PbTe liquid phase epitaxial layers // J. Electron. Materials. — 1998. — 27, N 5. — P. 438—441.
4. Исследование барьерных структур In/PbTe с промежуточным тонким диэлектрическим слоем / О.А. Александрова, А.Т. Ахмеджанов, Р.Ц. Бондоков и др. // ФТП. — 2000. — 34, №12. — С. 1420—1425.
5. Граница раздела и свойства выпрямляющих контактов In(Cu)/PbTe / Ф.Ф. Сизов, А.А. Сава, В.В. Тетеркин и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. — 1990. — 24, № 6. — С. 1193—1198.
6. Vaars J., Bassett D., Schulz M. Metal-semiconductor barrier studies of PbTe // Phys. Stat. Sol. (a). — 1978. — 49, N 2. — P. 483—488.
7. Берченко Н.Н., Гейман К.И., Матвеев А.В. Методы получения *p-n*-переходов и барьеров Шоттки в халькогенидах свинца и твердых растворах на их основе // Зарубежная электронная техника. — 1977. — №14. — С. 3—70.
8. Томашик В.М., Грыцив В.И. Физико-химическое взаимодействие металлов с полупроводниковыми соединениями типа A^{IV}B^{VI} // Неорганические материалы. РАН. — 1995. — 31, № 8. — С. 1027—1029.
9. Кудрявцева С.М., Кузнецова Т.А., Зломанов В.П. Выращивание кристаллов PbTe, легированных индием // Там же. — 1997. — 33, №3. — С. 305—309.
10. Поведение примеси индия в монокристаллах теллурида свинца / С.А. Белоконов, С.Д. Дарчук, С.В. Пляцко и др. // Там же. — 1988. — 24, №10. — С. 1618—1622.
11. Хімічне розчинення монокристалів PbTe та твердих розчинів Pb_{1-x}Sn_xTe в травильних композиціях H₂O₂—HBr—ацетатна кислота / Г.П. Маланич, З.Ф. Томашик, В.М. Томашик та ін. // Наук. вісн. Чернівецького ун-ту. Хімія. — 2011. — Вип. 581. — С. 63—69.
12. Анатъчук Л.И., Семенов В.А. Оптимальное управление свойствами термоэлектрических материалов. — Черновцы: Прут, 1992. — 264 с.
13. Кучис Е.В. Методы исследования эффекта Холла. — М.: Сов. радио, 1974. — 328 с.
14. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. — М.: Мир, 1984. — Т.1. — 456 с.
15. Любченко А.В., Сальков Е.А., Сизов Ф.Ф. Физические основы полупроводниковой инфракрасной фотоэлектроники. — Киев: Наук. думка, 1984. — 256 с.
16. Константинов О.В., Мезрин О.А. Влияние последовательного сопротивления диода Шоттки на его эффективную емкость // ФТП. — 1983. — 17, №2. — С. 305—311.
17. Берман Л.С., Лебедев А.А. Емкостная спектроскопия глубоких центров в полупроводниках. — Л.: Наука, 1981. — 176 с.
18. Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. — М.: Наука, 1968. — 383 с.

Інститут фізики напівпровідників
ім. В.Є. Лашкарьова
НАН України
Прспект Науки, 41
03028 Київ
¹Інститут термоелектрики
НАН України
Вул. Науки, 1
58002 Чернівці

Отримано 15.04.2011