

PACS numbers: 42.72.Ai, 78.55.Ap, 78.67.Pt, 81.16.Mk, 81.65.Rv, 85.60.Dw, 85.60.Jb

Пассивация поверхности германиевых диодных структур наночастицами

С. С. Болгов, Э. Г. Манойлов, Э. Б. Каганович

*Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарева НАН Украины,
просп. Науки, 41,
03028 Киев, Украина*

Исследуются условия подавления поверхностной рекомбинации неравновесных носителей заряда германиевых $p-n$ -диодов путем пассивации наночастицами. На поверхность германия методом импульсного лазерного осаждения при низких температурах наносили пленки оксида германия, содержащие германиевые нанокристаллы. Показано, что пассивация приводит к повышению теплового излучения прямо смещенного диода в спектральной области 3–12 мкм на 40–50% за счет увеличения эффективного времени жизни носителей в базе диода.

Досліджуються умови пригнічення поверхневої рекомбінації нерівноважних носіїв заряду германійових $p-n$ -діод шляхом пасивації наночастинок. На поверхню германію методом імпульсного лазерного осадження за низьких температур наносили плівки оксиду германію, що містять германійові нанокристали. Показано, що пасивація призводить до підвищення теплового випромінювання прямо зміщеної діоди в спектральній області 3–12 мкм на 40–50% за рахунок збільшення ефективного часу життя носіїв в базі діоди.

We study the conditions for suppression of surface recombination of non-equilibrium charge carriers in germanium $p-n$ diodes by passivation with nanoparticles. The germanium oxide films containing germanium nanocrystals are deposited at low temperatures onto germanium surface using the pulsed-laser deposition technique. As shown, the passivation results in 40–50% growth of thermal radiation from a forward-biased diode in the 3–12 μm spectral range due to increase of the effective charge-carrier lifetime in the diode base.

Ключевые слова: скорость поверхностной рекомбинации, нанокристаллы германия, пассивация поверхности монокристаллического германия, импульсное лазерное осаждение.

(Получено 23 ноября 2007 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Проблема подавления поверхностной рекомбинации носителей заряда была и остается одной из основных при улучшении свойств транзисторов, солнечных элементов, светодиодов, для уменьшения предельно малых размеров элементов, для наблюдения краевой фотолюминесценции непрямозонных полупроводников, электролюминесценции в структурах на их основе и пр. Природа центров поверхностной рекомбинации в кремнии и германии в значительной мере связана с ненасыщенными оборванными связями (ОС). Разработаны многие принципы и методы их исключения из рекомбинационных процессов, такие как насыщение ОС атомами водорода, кислорода, фтора, хлора, серы, селена, пассивация поверхности органическими соединениями, создание потенциальных барьеров на поверхности полупроводника и др. Уникальные свойства границы раздела кремний/оксид кремния с малой плотностью граничных электронных состояний достигнуты при высокой температуре и низкой влажности окисления кремния. Но при этом ограничиваются и пределы микроминиатюризации. Дальнейшее уменьшение размеров элементов требует использования «high- k » диэлектриков со значениями диэлектрической проницаемости большими, чем у оксида кремния. Это возобновило интерес к германию, у которого объемные свойства лучше, чем у кремния, но дефектность границы раздела Ge/GeO₂ с термически выращенным оксидом больше. Разработке способов пассивации поверхности германия уделено меньше внимания, чем для кремния.

По данным монографии [1] значения скорости поверхностной рекомбинации (s) высокоомного германия в наиболее подходящих травителях колеблется в пределах от 50 до нескольких сот см/с. В [2] сообщалось, что заключительное травление p - n -германиевых светодиодов лучше всего проводить в кипящей перекиси водорода, т.к. минимальные величины s составляли 100–200 см/с. Важным фактором при выборе травителя является воспроизводимость результатов. В одной из последних работ [3] был предложен воспроизводимый способ пассивации (100)Ge водородом без образования оксида путем последовательных обработок в деионизованной воде, H₂O₂ и HF. Хотя H-пассивация оставалась стабильной в чистом азоте в течение 12 часов, после пребывания на воздухе в течение даже нескольких минут не оставалось и следов водорода на поверхности.

Сегодня развиваются способы подавления поверхностной рекомбинации кремния при низких температурах путем пассивации их наночастицами. Для пассивации поверхности высоковольтных

транзисторов успешно использовали плазмохимически осажденный полуизолирующий поликристаллический кремний (SIPOS). Это были нанокompозитные пленки, содержащие кремниевые частицы в диэлектрике SiO_2 или SiN . При этом была достигнута скорость поверхностной рекомбинации до 200 см/с [4].

В наших предыдущих работах [5, 6] было показано, что при нанесении на кремний пленок оксида кремния, содержащих Si нанокристаллы, методом импульсного лазерного осаждения возможно уменьшение плотности локальных состояний на границе их раздела от более чем 10^{12} до $10^{11}-5 \cdot 10^{10}$ см⁻²·эВ⁻¹ [5], наблюдение краевой фотoluminesценции кремния с максимумом при 1,09 эВ как результат снижения скорости поверхностной рекомбинации [6] и увеличения эффективного времени жизни неравновесных носителей заряда в несколько раз [7].

Этот принцип подавления поверхностной рекомбинации работает и для других полупроводников. В работе [8] при изучении фотоэлектрохимических процессов в GaAs и InP, на их поверхности были осаждены наночастицы CdS химически из водного раствора, что привело к снижению поверхностных рекомбинационных потерь.

Насколько нам известно, не была проведена пассивация поверхности германия наночастицами. Цель данной работы — исследовать возможности улучшения характеристик германиевых диодов за счет уменьшения скорости поверхностной рекомбинации путем нанесения на боковые грани пленок оксида германия, содержащих германиевые наночастицы.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования являются германиевые диоды для инфракрасной (ИК) области спектра, работающие на принципе концентрационной модуляции теплового излучения [9–12]. Увеличение мощности теплового излучения обусловлено инжекцией носителей заряда при прямом смещении диода. До инжекции носителей база диода в ИК-области оптически прозрачна $k_0 d < 1$, где k_0 — коэффициент поглощения; d — толщина, и мощность теплового излучения дается выражением $P_{\min} = \varepsilon P_{bb} = k_0 d P_{bb}$, где ε — излучательная способность; P_{bb} — плотность излучения абсолютно черного тела. Инжекция носителей делает базу диода непрозрачной ($kd > 1$), мощность теплового излучения P_{\max} увеличивается за счет поглощения инжектированными носителями почти до значения P_{bb} , $P_{\max} = (1-R)P_{bb}$, где R — коэффициент отражения. При этом глубина модуляции теплового излучения составляет $M = (P_{\max} - P_{\min})/P_{\max} = 1 - k_0 d / (1 - R)$. В данной работе эффективность пассивации наночастицами поверхности германиевого диода демонстрируется, в конечном счете, по увеличению интенсивности его теплового излучения.

Германиевые диоды с размерами $5 \times 5 \times 5$ мм³ были изготовлены из n -Ge с удельным сопротивлением 0,30 Ом·см. На одной из граней сплавлением индия с галлием (0,5%) создавали p - n -переход и p^+ -контакт. На противоположной грани формировали n^+ -контакт сплавлением олова с сурьмой (1%). Перед сплавлением контактов образец травил в кипящей перекиси водорода. На четыре боковые грани свободные от контактов наносили пассивирующее покрытие в виде пленки оксида германия, содержащей Ge наночастицы, методом импульсного лазерного осаждения [13, 14]. Мишень из германия, содержащую около 1% по площади поверхности золота, сканировали лучом ИАГ:Nd³⁺-лазера, работающего в режиме модулированной добротности с длиной волны 1,06 мкм, энергией в импульсе 0,2 Дж, длительностью импульса 10 нс и частотой их повторения 25 Гц. Подложкой служили боковые грани диода, которые располагали в плоскости мишени. Осаждение пленки проводили при давлении аргона в 10–20 Па. В таких условиях пленка формируется из обратного низкоэнергетического потока частиц эрозионного факела. В факеле присутствуют кластеры германия, его оксид, частицы золота. После адиабатического расширения факела происходит рассеяние кинетической энергии горячих частиц в атмосфере рабочего газа, они охлаждаются и конденсируются на гранях диода. Толщины пленок составляли от десятков до 200 нм.

Пленки содержат Ge нанокристаллы с размерами 1–5 нм, которые погружены в диэлектрическую матрицу GeO_{*x*} ($x \leq 2$). С увеличением давления аргона, а следовательно, примесей кислорода и с введением золота стехиометричность состава оксида германия возрастала. Вследствие большого значения электронного сродства атомов золота они не только выступают катализаторами процесса окисления, но и, отбирая электрон с нейтральной оборванной связи германия, исключают последние из рекомбинационных процессов [13, 14].

Измеряли спектры фотолюминесценции (ФЛ) с временным разрешением пленок GeO_{*x*}, содержащих Ge нанокристаллы, в диапазоне энергий излучения 1,4–3,2 эВ. Их возбуждали излучением азотного лазера (длина волны 337 нм, длительностью импульса 8 нс), а регистрировали в режиме счета фотонов.

Измерение эффективного времени жизни неравновесных носителей заряда $\tau_{\text{эф}}$ при $T = 60^\circ\text{C}$ проводили по кинетике спада сигнала теплового излучения в области 3–12 мкм при возбуждении импульсами света из области фундаментального поглощения германия [15] для тонких (0,5 мм) и толстых (5 мм) пластин. Это позволило оценить скорость поверхностной рекомбинации, соответствующее полученным значениям $\tau_{\text{эф}}$, методом двух толщин [16]. Измерение $\tau_{\text{эф}}$ диодных структур выполняли также по сигналу теплового излучения, но при возбуждении импульсами тока [15].

Вольт-амперные характеристики измеряли в импульсном режиме для исключения Джоулевого разогрева. Электрическое смеще-

ние подавали в виде прямоугольных импульсов напряжения до 3 В длительностью 0,5 мс и частотой повторения 20 Гц. Измерение интегральной мощности теплового излучения выполняли с помощью фотоприемника CdHgTe, охлаждаемого жидким азотом.

Распределение мощности ИК-излучения по поверхности источников регистрировали тепловизионной сканирующей камерой в спектральном диапазоне 3–5 мкм и представляли в виде термограмм. Градуировка тепловизора осуществлялась с помощью черного тела в том же спектральном диапазоне, что давало возможность определять эффективную температуру $T_{эф}$, имитируемую источниками. При исследовании распределения излучения изображение получалось путем вычитания кадра при выключенном источнике (значение $T_{эф}(0)$) из кадра в момент модуляции теплового излучения при включении питания (значение $T_{эф}(j)$). Нулевой уровень соответствовал уровню фонового излучения, от которого производился отсчет изменения эффективной температуры $\Delta T_{эф} = T_{эф}(j) - T_{эф}(0)$. Тепловизионная камера была синхронизирована с импульсным источником питания, и один кадр снимался за 40 мс. Результаты измерений представляли в виде матрицы 140×140 элементов, что давало возможность построить полный кадр с трехмерным изображением всей светящейся поверхности активного элемента либо отдельной строки отражающей выбранный узкий участок изображения.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 даны спектры ФЛ с временным разрешением для Ge наночастиц в матрице GeO_x, осажденных на пластине германия для

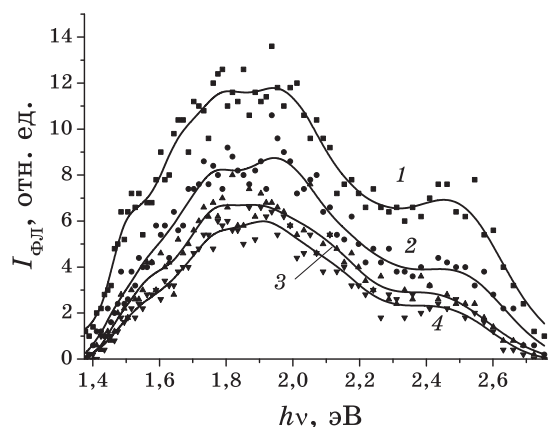


Рис. 1. Спектры экситонной фотолуминесценции с временным разрешением пленок GeO₂ с Ge-нанокристаллами, полученных методом ИЛО. Времена релаксации ФЛ τ , мкс: 1 — 0,25–0,5; 2 — 0,5–0,75; 3 — 0,75–1,0; 4 — 1–1,25.

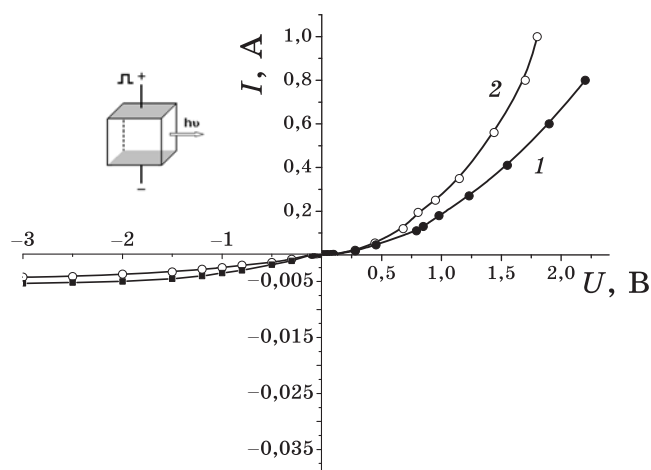


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики Ge диода при $T = 60^\circ\text{C}$ до (кр. 1) и после (кр. 2) пассивации боковых граней. На вставке — схема инжекционного излучателя.

четырёх интервалов времени релаксации ФЛ от 250 нс до 1,25 мкс. Излучение пленки в видимой области спектра с характерными временами релаксации свидетельствуют о формировании поверхностного потенциального барьера на германии, обусловленного квантово-размерным эффектом в Ge-нанокристаллах. В [14] было показано, что природа ФЛ связана с излучательной аннигиляцией экситонов в Ge квантовых точках.

Измерения эффективного времени жизни неравновесных носителей заряда по кинетике теплового излучения показали, что для данного образца после нанесения пассивирующей пленки оно увеличилось от 150 до 215 мкс. Для типичной тонкой пластины германия при пассивации значение $\tau_{\text{эф}}$ увеличилось от 37 до 55 мкс. Оценки показывают, что при этом скорость поверхностной рекомбинации уменьшилась от 700 до 400 см/с. За пять месяцев хранения на воздухе значения скорости поверхностной рекомбинации изменились не более чем на несколько процентов.

Уменьшение скорости поверхностной рекомбинации, очевидно, обусловлено как созданием потенциального барьера, так и тем, что наночастицы Ge осаждаются на активные центры поверхности германия, связанные с дефектами, которые являются центрами поверхностной рекомбинации носителей заряда, а тем самым нейтрализуют их.

На рисунке 2 приведены вольт-амперные характеристики диода, измеренные до (кр. 1) и после нанесения пассивирующего покрытия (кр. 2). Видно, что после пассивации боковых граней активного элемента прямой ток возрастает, а обратный уменьшается. Такое поведение вольт-амперных характеристик свидетельствует об увеличе-

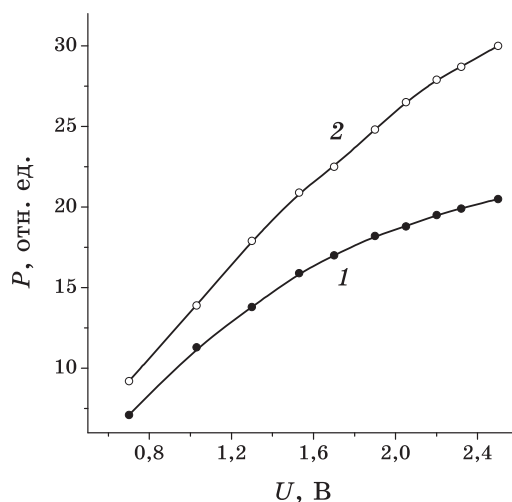


Рис. 3. Полевые зависимости мощности теплового излучения Ge диода при $T = 60^\circ\text{C}$ до (кр. 1) и после (кр. 2) пассивации боковых граней.

нии времени жизни неравновесных инжектированных носителей заряда, об уменьшении темпа генерационно-рекомбинационных процессов на свободных боковых поверхностях активного элемента.

На рисунке 3 показаны полевые зависимости мощности теплового излучения $P(U)$, измеренные при 60°C до (кр. 1) и после (кр. 2) пассивации боковых граней источника излучения. Из рисунка 3 следует, что пассивация свободных от контактов поверхностей активного элемента приводит к росту мощности теплового излучению на 46% при $U = 2,5\text{ В}$.

Распределение мощности ИК излучения по поверхности источников, исследованных с помощью тепловизора, показано на рис. 4. Рисунок 4, а соответствует распределению мощности излучения в активном элементе до, а рис. 4, б — после пассивации граней. После пассивации мощность излучения возрастает. Для большей наглядности этого эффекта на рис. 4, в показаны профили распределения эффективной температуры, соответствующие максимуму мощности излучения, наблюдаемого в центре активного элемента. Рост эффективного времени жизни приводит к увеличению диффузионной длины неравновесных носителей заряда, в результате чего их распределение по толщине базы диода становится более плавным и большее число носителей достигает n^+ контакта, где наблюдается их аккумуляция.

Таким образом установлен эффект увеличения мощности теплового излучения при пассивации боковых граней диода, работающего на принципе увеличения поглощения свободных инжектированных носителей заряда. Увеличение концентрации носителей свя-

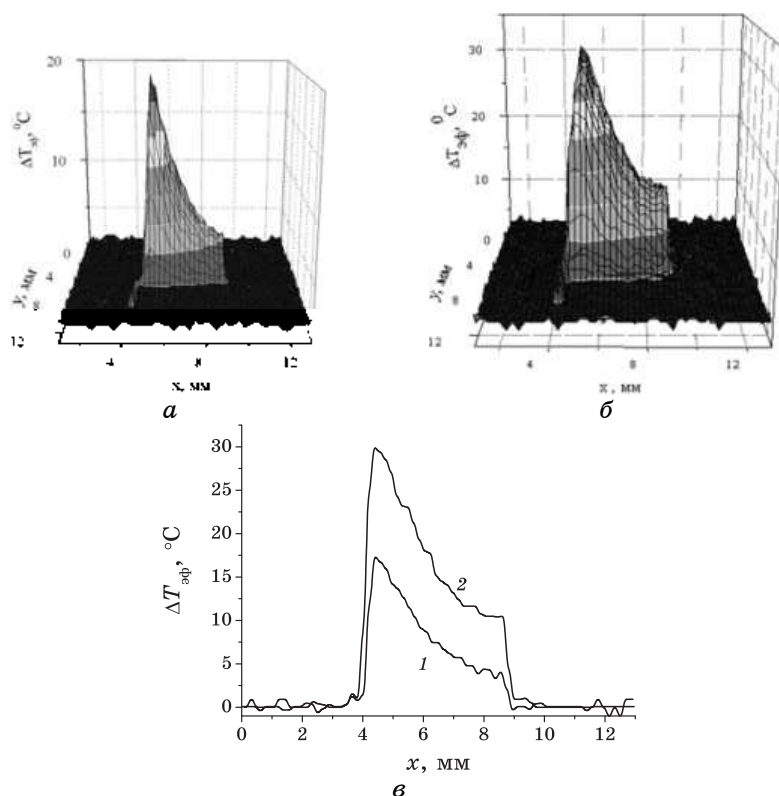


Рис. 4. Распределение мощности излучения Ge диода по площади излучающей грани при $T = 60^\circ\text{C}$ и $U = 1,7 \text{ В}$: до (а) и после (б) пассивации. Профили распределения мощности излучения Ge диода: до (1) и после (2) пассивации (в).

зывается с уменьшением скорости поверхностной рекомбинации, определяемой пассивацией наночастицами германия. Рассматриваемый способ пассивации поверхности Ge наночастицами обеспечивает увеличение эффективного времени жизни неосновных носителей заряда на 50% во времени хранения на воздухе, нестабильность значения скорости поверхностной рекомбинации не хуже нескольких процентов. При этом способ обладает преимуществами низкотемпературности, вакуумной чистоты, отсутствия вредных веществ и дорогостоящего оборудования.

Насколько нам известно, в данной работе приведены первые результаты по пассивации германия наночастицами. И хотя механизм пассивации должен быть еще изучен, но уже полученные результаты свидетельствуют о роли поверхностного потенциального барьера, обусловленного низкоразмерным германием, адсорбции наночастиц на активные дефекты поверхности — центры поверхностной рекомбинации.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность улучшения характеристик германиевых диодов для ИК области спектра за счет уменьшения скорости поверхностной рекомбинации путем нанесения на боковые грани германия наночастиц. Исследованы условия пассивации германия при низких температурах при формировании на его поверхности пленок оксида с германиевыми нанокристаллами методом импульсного лазерного осаждения. Показано по кинетике спада сигнала теплового излучения и вольт-амперной характеристике увеличение эффективного времени жизни неравновесных носителей заряда до 50%, что привело к соответствующему повышению мощности теплового излучения диода.

Авторы выражают благодарность О. Ю. Малютенко за проведение тепловизионных измерений.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Травление полупроводников* (Москва: Мир: 1965).
2. А. Амброзьяк, *Конструкция и технология полупроводниковых фотоэлектрических приборов* (Москва: Советское радио: 1970).
3. S. Rivillon, Y. J. Chabal, and F. Amy Akahn, *Appl. Phys. Lett.*, **87**: 253101 (2005).
4. T. Matsushita, T. Aoki, and T. Ohtsu, *IEEE Trans. on Electron Devices*, **23**, No. 8: 826 (1976).
5. Э. Б. Каганович, И. М. Кизяк, С. И. Кириллова, Э. Г. Манойлов, В. Е. Примаченко, С. В. Свечников, Е. Ф. Венгер, *ФТП*, **36**, № 9: 1105 (2002).
6. Е. Г. Гуле, Э. Б. Каганович, И. М. Кизяк, Э. Г. Манойлов, С. В. Свечников, *ФТП*, **39**, № 4: 430 (2005).
7. Е. Б. Каганович, Е. Г. Манойлов, Е. В. Бегун, С. В. Чирчик, *Укр. физ. ж.*, **51**: № 7: 715 (2006).
8. Г. А. Колбасов, С. В. Волков, В. С. Воробец, И. Д. Русецкий, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **2**, вып. 1: 169 (2004).
9. V. K. Malyutenko, *Infrared Phys.*, **32**, No. 2: 291 (1991).
10. В. К. Малютенко, Г. И. Тесленко, *ФТП*, **23**, № 8: 1452 (1989).
11. V. Malyutenko, A. Melnik, and O. Malyutenko, *Infrared Physics and Technology*, **41**: 373 (2000).
12. V. K. Malyutenko, S. S. Bolgov, and O. Yu. Malyutenko, *Appl. Phys. Lett.*, **88**: 211113 (2006).
13. Э. Б. Каганович, Э. Г. Манойлов, Е. В. Бегун, *ФТП*, **41**, № 2: 177 (2007).
14. E. B. Kaganovich, D. V. Korbutyak, Yu. V. Kryuchenko, I. M. Kupchak, E. G. Manoilo, and A. V. Sachenko, *Nanotechnology*, **18**: 295401 (2007).
15. V. K. Malyutenko and G. I. Teslenko, *Electron Technology*, **24**, No. 3–4: 97 (1991).
16. Г. П. Пека, *Физика поверхности полупроводников* (Киев: Изд. Киевского университета: 1967).