Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, Vol. 16, nº 2, 1997

ESTUDO DE MECANISMOS DE TRANSPORTE EM CONTATOS SCHOTTKY Pb/PbSe

O. Dos Santos, J.V. Bellini Departamento de Física / Universidade Estadual de Maringá

Avenida Colombo, 5790 - CEP 87020-900 - Maringá PR, BRASIL

C. Fau, S. Charar, M. Averous Groupe d'Etudes des Semiconducteurs / Université Montpellier II Place Eugéne Bataillon, F-34095 - Montpellier Cedex 5, FRANCE

RESUMO:

Contatos Schottky a base de semicondutores IV-VI, de banda proibida estreita, como, por exemplo, o PbSe ($E_g = 175$ meV a 77K), são empregados como detetores de infra-vermelho. Foram estudadas heteroestruturas do tipo Pb/PbSe-p/CaF₂/ Si(111). Características I(V) entre 4-300K e C(V) a 77K, foram obtidas experimentalmente e analizadas teoricamente. Os valores obtidos da altura da barreira foram superiores ao da banda proibida do PbSe, sugerindo a presença de uma camada de inversão na interface Pb/PbSe-p.

1. INTRODUÇÃO

Semicondutores de banda estreita são materiais apropriados para fabricação de detetores de infra-vermelho utilizados, por exemplo, em aplicações de imageamento térmico. Durante a década de 80, a otimização de técnicas de crescimento epitaxial de semicondutores IV-VI, sobre substratos de BaF₂, permitiu a elaboração de filmes de PbSe e a fabricação de fotodiodos Schottky [1,2].

O seleneto de chumbo (PbSe) pertence à família dos compostos binários IV-VI e é um semicondutor de banda proibida estreita (Eg $\approx 0,28$ eV a 300K) com bandas de energia nãoparabólicas. O valor da banda proibida do PbSe torna este material importante para ser empregado na detecção e na emissão no infra-vermelho entre 3 e 5,5 µm.

Nesta década, muitos esforços têm sido feitos no sentido de otimizar os métodos de crescimento de semicondutores IV-VI, sobre substratos de silicio[3-5], permitindo a elaboração de redes de detetores de infra-vermelho sobre silicio, abrindo uma janela para a integração monolítica[6,7]. O desempenho destes detetores tem sido estudado em função de sua resposta espectral[5-7] e de suas características elétricas básicas[8-10].

No presente trabalho foram investigadas características I(V) entre 4,2 -300 K e analizadas através da teoria de Padovani e Stratton[11]. Foram determinadas a barreira de potencial Schottky, a dopagem no filme PbSe tipo-p (PbSe-p) e a energia de ativação dos centros de captura superficiais. As características C(V) foram obtidas a 77 K. A barreira de potencial e a dopagem, determinadas a partir das características C(V), são comparadas com aquelas obtidas a partir das características I(V).

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os filmes de PbSe-p e os fotodiodos Schottky do tipo Pb/PbSe-p, foram fabricados no " Central Research Laboratory of Thomson-CSF (Orsay-França) ". A técnica empregada na fabricação dos filmes de PbSe foi a de Epitaxia por Feixe Molecular, (do inglês, Molecular Beam Epitaxy (MBE)). Esta técnica permite o crescimento de PbSe-p sobre substratos de Si (111) via um filme de adaptação de CaF₂, onde sua espessura é da ordem de centenas de Angstrons. O filme de CaF₂ é utilizado com a finalidade de solucionar o desacordo de parâmetro de rede entre o silício e o PbSe (~ 12%) e a diferença de coeficientes de expansão térmica $2,5x10^{-6}$ K⁻¹ para o Si e $19,4x10^{-6}$ K⁻¹ para o PbSe).

O dispositivo (detector de infra-vermelho) é obtido pelo depósito de chumbo (Pb) sobre o filme de PbSe-p. A área ativa do fotodiodo é definida por fotolitografia. Foi empregado ouro (Au) para o contato ôhmico, ZnSe para passivação e SiO₂ para isolação.

O sistema experimental empregado compreende: uma fonte de tensão programável Keithley 230; uma fonte de corrente programável Keithley 220; um analizador de capacitância programável Keithley 590 (frequência de 100 kHz); um voltímetro programável Keithley 199; um microcomputador do tipo PC que comanda estes aparelhos e um criostato que permite realizar medidas entre 4,2 e 300 K. Os resultados que serão apresentados são baseados em dois fotodiodos de diâmetros diferentes, com áreas ativas de 5×10^{-5} cm² (PD1) e de 8×10^{-4} cm² (PD2).

3. PROPRIEDADES ELÉTRICAS DO PbSe-p

A mobilidade de um filme de PbSe-p em função de 1/T é apresentada na figura 1. A saturação observada em baixas temperaturas indica que a difusão de portadores é limitada pelas impurezas ionizadas. Entre 90 e 250K a mobilidade apresenta uma dependência da ordem $T^{-2.6}$ este resultado mostra uma competição de dois efeitos: difusão via fônon-acústico e massa efetiva de condução dependente da temperatura. Para T>250K, a mobilidade apresenta um comportamento característico do regime intrínseco.

O valor da mobilidade em 4,2K, da ordem de $1,2x10^4$ cm²/V.s, é aproximadamente dez vezes inferior ao valor encontrado para cristais de PbSe-p ($1,0x10^5$ cm²/V.s). Isto indica que a densidade de defeitos no filme fino é superior ao do cristal PbSe. Neste caso, no filme a contribuição da mobilidade superficial é muito importante.



Fig. 1 - Mobilidade do PbSe-p em função de 1/T.

4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.1 Características I(V)

As características I(V) serão apresentadas na forma de J(V), onde J corresponde a densidade de corrente. As figuras 2a e 2b mostram as variações das densidades de corrente, $J(A/m^2)$, em função da tensão de polarização para os fotodiodos PD1 e PD2, para cinco temperaturas: 4; 30; 77; 183 e 293K.

As características J(V) apresentam comportamento retificador para temperaturas inferiores a 183K. Para temperaturas superiores a 183K, os fotodiodos apresentam um caráter quase ôhmico. Estas características mostram uma resistência em série R_s importante, e neste caso, uma correção destas características J(V) é necessária. A correção utilizada é da forma: $V=V_a$ -R_sI, onde I é a corrente experimental que passa através do dispositivo e V_s a tensão aplicada no dispositivo.





4.1.1 Modelização do Transporte - Parte 1

O diagrama banda-energia da junção metal/semicondutor (contato Schottky), para um semicondutor de tipo-p sob polarização direta, é apresentado na figura 3. Para uma junção Schottky ideal, existem três processos de transporte de corrente: difusão na região neutra; geração-recombinação na região de depleção; tunelamento através da barreira.



Fig. 3 - Diagrama banda-energia de um contato Schottky.

A partir destes processos, a corrente total através da junção sob polarização direta, V_a para uma junção real, é escrita da forma:

$$I(V) = I_d(e^{qV/kT} - 1) + I_{gr}(e^{qV/2kT} - 1) + I_p$$
(1)
onde V=V_a-R_aI, e

$$I_{d}(e^{qV/kT} - 1) = I_{th}(e^{qV/kT} - 1) + I_{tu}(e^{qV/E_{o}} - 1)$$
(2)

onde I_d, I_{gr}, I_{th}, I_{tu} e I_p são as correntes de difusão, geraçãorecombinação, emissão termoeletrônica, tunelamento e parasita, respectivamente. A corrente parasita é associada à geraçãorecombinação superficial e às bordas do contato. Na maior parte dos casos a corrente parasita é expressa da seguinte forma:

$$I_p = \frac{V}{R_p}$$
(3)

onde R_p é a resistência parasita do contato.

Para portadores de carga (buracos) próximos da região de depleção, a quantide e E, que aparece na equação 2, é igual a[11]:

$$E_{0} = E_{00} \operatorname{coth}\left(\frac{E_{00}}{kT}\right)$$
onde
$$E_{00} = \frac{\hbar}{2} \left(\frac{N_{a}}{m^{*} \varepsilon_{s}}\right)^{1/2}$$
(4)

sendo m^{*} a massa efetiva de tunelamento, ε_s a constante dielétrica estática do semicondutor e N_a a concentração de impurezas aceitadoras do semicondutor. A corrente de tunelamento se torna importante quando $E_{00} > kT$. Para filmes de PbSe-p, N_a é da ordem de 10¹⁸ cm⁻³, o que fornece valores $E_{00}/kT=1,2$ a 77K e 25 a 4,2 K. Neste caso, a contribuição da corrente de tunelamento não pode ser desprezada.

O esquema elétrico equivalente do fotodiodo Pb/PbSe-p é apresentado na figura 4.



Fig. 4 - Esquema elétrico do fotodiodo Pb/PbSe-p.

Todos estes mecanismos são dependentes da temperatura e da tensão aplicada. Para a análise das características J(V), em

função da temperatura, a tensão aplicada no dispositivo foi separada em três domínios: a) -35 mV < V < 35 mV; b) V > 35 mV; c) V < -35 mV.

a) -35 mV < V < 35 mV

O ajuste das características J(V) é obtida a partir da seguinte relação:

$$J = J_{s} \left(e^{\frac{qV}{nkT}} - 1 \right) + \frac{V}{R_{p}A}$$
(5)

n é o fator de idealidade que depende do mecanismo de condução. No intervalo de temperaturas entre 60 e 300K, foi obtido n entre 1 e 2, isto indica que o processo dominante de transporte de corrente através da barreira Pb/PbSe-p está relacionado à difusão (n=1) e à geração-recombinação (n=2). Os resultados mostram que a componente da densidade de corrente V/R_pA é preponderante. A explicação deste fato é dada por Collot [7], onde V/R_pA é devido à corrente superficial provocada pela passivação ineficiente na interface ZnSe/PbSe. O estudo de R_p, em função da temperatura, revelou um caráter termicamente ativado com uma energia de ativação de 30 meV. Este resultado indica que a corrente parasita é um mecanismo termicamente ativado. A medida que a temperatura aumenta, sua contribuição à corrente total torna-se mais importante.

b) V > 35 mV

A densidade de corrente direta varia exponencialmente com a tensão aplicada e as características J(V) podem ser ajustadas através da equação básica de Shockley:

$$J = J_{s} \left(e^{qV/nkT} - 1 \right)$$
(6)

No intervalo de temperaturas 100 - 300K, foi obtido n entre 2 e 1,5, indicando que: i) o processo dominante de transporte de corrente está relacionado à difusão e à emissão termoeletrônica á temperatura ambiente; ii) a contribuição da corrente de tunelamento aumenta com a diminuição da temperatura.

c) V < -35 mV

Para o estudo das características J(V) reversas, devido à ausência de saturação da densidade de corrente, utilizou-se a seguinte relação:

$$\mathbf{J} = \lambda \mathbf{V}^{\mathbf{\beta}} \tag{7}$$

A dependência do fator β em função da temperatura nos informa sobre a natureza do mecanismo de condução dominante. Em baixas temperaturas (T< 77K), β variou entre 1 e 2,5; estes valores correspondem em grande parte ao mecanismo de avalanche por tunelamento dos portadores minoritários capturados nos centros de captura superficiais na interface Pb/PbSe-p. Para T >77K, β variou entre 0,3 e 0,7. Esta variação é comparada àquela da zona de depleção do semicondutor que varia proporcionalmente com V^{1/2}, característico da geração-recombinação.

4.1.2 Modelização do Transporte - Parte 2

No dominio de tensão V>35 mV para temperaturas inferiores a 100 K, o fator de idealidade, n, assume valores grandes; por exemplo: n=35 (PD1) e n=51 (PD2) em 4,2K. Estes valores indicam que houve uma forte modificação do mecanismo de transporte através da junção Schottky Pb/PbSe-p, esta modificação é devida ao tunelamento de portadores.

Foi utilizada a teoria proposta por Padovani e Stratton [11] que descreve a corrente de tunelamento através da barreira, no contexto de uma distribuição Fermi-Dirac, de portadores de cargas incidentes na região de depleção do semicondutor. A partir desta teoria determina-se a altura da barreira de potencial ϕ_{Bp} (ver figura 3).

Quando a principal contribuição da corrente total é devido à corrente de tunelamento, a corrente através da junção é dada por:

$$J = J_{c} e^{qV/E_{o}}$$
(8)

onde \tilde{E}_0 é definido pela equação 4. Quando qV > kT, a comparação das equações 6 e 8 fornece a seguinte relação:

$$E_0 = nkT$$
(9)

Nas figuras 5a e 5b são apresentados o parâmetro Eo dado pela equação 4 e 9 como funções da temperatura para os fotodiodos PD1 e PD2. Os correspondentes valores de E₀₀ empregados foram: E00=nkT=12,26 meV (4,2K, PD1) e E00=nkT=17,67 meV (4,2K, PD2). Observa-se um acordo entre as equações 4 e 9 no dominio de baixas temperaturas: T < 30 K para o fotodiodo PD1 e T < 150K para o fotodiodo PD2. A diferenca observada de temperatura está ligada à área ativa do fotodiodo. O fotodiodo PD2 tem área ativa dezesseis vezes maior que a do fotodiodo PD1. Outro fato, é que o efeito de bordas torna-se importante quando a razão perímetro/área é grande; isto significa que, para fotodiodos extremamente pequenos, o efeito de bordas é considerável. Neste caso, a diferença é atribuída à uma concentração de impurezas em excesso devida aos centros de captura superficiais. Levando em conta este efeito, nós escrevemos:

$$nkT = E_{00} \operatorname{coth}\left(\frac{E_{00}}{kT}\right) + E_0^{cx}$$
(10)

onde E_0^{ex} é o parâmetro que descreve as impurezas em excesso. Na figura 6 é apresentado ln $[(E_0^{ex})^2]$ em função de 1/T. Observa-se um comportamento linear com energia de ativação de 19,7 meV. Este resultado mostra que a concentração de impurezas em excesso é termicamente ativada. O comportamento linear observado confirma que a equação descrevendo o parâmetro E_0^{ex} é semelhante ao parâmetro E_{00} , isto significa que E_0^{ex} é proporcional à raiz quadrada da concentração de impurezas em excesso. O baixo valor de energia de ativação é responsável pela corrente parasita observada no domínio das tensões baixas (-35mV< V < 35mV).



Fig. 5(a,b) - E₀ como função da temperatura.





Segundo a teoria de Padovani e Stratton para baixas temperaturas, as características J(V) podem ser escritas como:

$$J = J_s e^{qv/E_{\infty}}$$
(11)

onde J, é a densidade de corrente de saturação dada por:

$$J_{s} = \frac{A^{*}T^{2}}{(ckT)^{2}} \frac{\pi ckT}{sen(\pi ckT)} e^{-\phi_{n_{p}}/E_{\infty}}$$
(12)

$$c = \frac{\log[4(\phi_{Bp} - qV)/\phi_p]}{2E_{00}}$$
(13)

onde A' é a constante de Richardson, ϕ_p a diferença entre o nível de Fermi e a borda da banda de valência do semicondutor, φ_{Bp} a altura da barreira de potencial.

Se J, é determinado experimentalmente e op é conhecido, podese calcular a alture da barreira ϕ_{Bp} . Como para os dispositivos estudados não foram realizadas medidas de efeito Hall do filme de PbSe-p, a hipótese utilizada foi a de que p=Na, onde p é a concentração de buracos no semicondutor e Na foi obtido a partir de E00=nkT (4,2K). A partir da condição p=Na, op foi calculado para o caso de bandas parabólicas. Foi determinada a altura da barreira ϕ_{Bp} para baixas temperaturas, onde E_0^{ex} pode ser desprezado e $E_0 \cong E_{00}$.

Foi obtido um valor de ϕ_{Bp} de 204 meV para o fotodiodo PD1 e de 285 meV para o fotodiodo PD2. A diferença de ϕ_{Bp} observada entre os fotodiodos é atribuída à presença da corrente parasita no dispositivo, onde o seu efeito foi mais superiores à banda proibida do PbSe, que é de 145 meV a 4,2K e de 175 meV a 77K. Neste caso, sugere-se a presença de uma camada de inversão constituída de elétrons livres na interface PbSe-p/Pb. A verificação da hipótese, p=Na, apresentou um erro máximo de 5% na determinação da altura da barreira \$Bo.

4.2 Caracteristicas C(V)

A determinação da altura da barreira ϕ_{Bp} , a partir da características I(V), inclui os efeitos de força imagem e de dipolo. I(V) é também influenciada pelo tunelamento e pela corrente parasita. Portanto, medidas de capacitância-tensão podem ser usadas diretamente afim de obter a altura da barreira. No entanto, estas medidas podem ser fortemente influenciadas se o tempo de vida dos portadores nos centros de captura superficiais na interface são da mesma ordem que o período do sinal AC aplicado durante as medidas.

No caso de um contato Schottky, onde o semicondutor tem uma dopagem uniforme, a relação que descreve a capacitância

por unidade de área em função da tensão (dada na forma $C^{-2}(V)) \acute{e}:$

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2(\phi_{Bp} - qV)}{q^2 \epsilon_0 \epsilon_s N_p}$$
(14)

As figuras 7a e 7b mostram a evolução de 1/C⁻² em função da tensão a 77K, para os fotodiodos PD1 e PD2, respectivamente. Observa-se um comportamento linear satisfazendo a equação prescedente. Os resultados de Na e ϕ_{Bp} são apresentados na tabela abaixo:

Tabela 1. ϕ_{Bp}	e Na determinado:	s a partir	de medid	as de
ca	pacitância.	- 1		

de potadores de	φ _{Bp} (meV)	$N_{a}(cm^{-3})$
PD1 (A=5.10 ⁻⁵ cm ²)	192	3,4.1017
PD2 (A=8.10 ⁻⁴ cm ²)	351	9,2.10 ¹⁶

Os resultados da tabela 1 mostram claramente uma altura da barreira de potencial superior à da banda proibida do PbSe. confirmando assim os resultados obtidos a partir da características J(V). Sugerindo, então, a presença de uma camada de inversão na interface Pb/PbSe-p. O efeito desta camada de inversão foi analizado por Walpole e Nill[12], onde foi demonstrado que a presença de portadores minoritarios (életrons) na região invertida, modifica a capacitância na junção.



Fig. 7a - 1/C² em função da tensão aplicada.



Fig. 7b - $1/C^2$ em função da tensão aplicada.

5. ESTRUTURA FÔNON

Os fônons têm um papel importante no processo de difusão dos portadores. Para temperaturas baixas T < θ , onde θ é a temperatura de Debye, a difusão é limitada pelos fônons opticos. A interação dos portadores de carga com um fônon provoca um aumento da condutância (dI/dV) por causa do acoplamento ressonante. Na figura 8 é mostrado (d²I/dV²) para o fotodiodo PD2. Observa-se na vizinhança de V=0 a presença de uma estrutura fônon LO simétrico da ordem de 15 meV. Este valor está de acordo com aquele reportado na literatura para cristais de PbSe-p[13]. Esta estrutura não foi observada para o fotodiodo PD1 por causa da grande quantidade de defeitos superficiais.





6. CONCLUSÃO

A partir da análise das características I(V) constatou-se que as propriedades de transporte dos filmes de PbSe dependem essencialmente dos centros de captura superficiais. Foi colocado em evidência as diferentes contribuições à corrente total; em particular, uma corrente parasita importante associada a uma passivação ineficaz da superficie do PbSe.

A corrente de tunelamento é dominante entre 4 e 200K. Para T > 200K, a corrente total é limitada pela resistência em série R_s. A altura da barreira, ϕ_{Bp} , obtida a partir das características I(V) e C(V), sugerem a presença de uma camada de inversão na interface Pb/PbSe-p.

7. REFERÊNCIAS

[1] Jensen, J.D. and Schoolar, R.B., J. Electron. Mater., 7, 237 (1978).

[2] Chu,T.K., Bouley, A.C. and Black, G.M., SPIE, 286, 33 (1981).

[3] Zogg, H. and Hüppi, M., Appl. Phys. Letter., 47(2), 133 (1985).

[4] Zogg, H., Blunier, S., Fach, A., Maissen, C., Müller, P., Theodoropol, S., Meyer, V., Kostorz, G., Domman, A., Richmond, T., Phys. Rev., B50, 10801 (1994).

[5] Nguyen-Van-Dau, F., Mathet, V., Galtier, P., Padeletti, G., Olivier, J., Crété, D.G. and Collot, P., Mater. Sci. Eng., B21, 317 (1993).

[6] Zogg, H., Fach, A., Maissen, C., Masek, J. and Blunier, S., Optical Engineering, 33, 1440 (1994).

[7] Collot, P., Nguyen-Van-Dau, F. and Mathet, V., Semicond. Sci. Technol. 9, 1133 (1994).

[8] Freik, D.M., Chobanyuk, V.M., Pavlyuk, M.F. and Tkachuk, R.Z., Sov. Phys. Semicond., 21(4), 408 (1987).

[9] Rogalski, A. and Rutkowski, J., Infrared Phys., 21, 191 (1991).

[10] Xu, J. and Tacke, M., Infrared Phys., 33, 151 (1992).

[11] Padovani, F.A and Stratton, R., Solid State Electronics, 9, 965 (1966).

[12] Walpole, J. N. and Nill, K. W., J. Appl. Phys., 42, 5609 (1971).

[13] Hall, R.N. and Racette, J.H., J. Appl. Phys., 32, 10 (1961)