

06;12

МПМ-фотодиоды на основе широкозонных гетероструктур ZnCdS/GaP

© С.В. Аверин,¹ П.И. Кузнецов,¹ В.А. Житов,¹ Н.В. Алкеев,¹ В.М. Котов,¹ Л.Ю. Захаров,¹ Н.Б. Гладышева²

¹ Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, 141190 Фрязино, Московская область, Россия

² Федеральное государственное унитарное предприятие „Пульсар“, 105187 Москва, Россия

(Поступило в Редакцию 16 декабря 2011 г.)

Высококачественные эпитаксиальные слои ZnCdS выращены на полупроводниковых подложках GaP методом MOCVD и на их основе изготовлены и исследованы фотодиодные структуры в системе выпрямляющих контактов металл–полупроводник–металл (МПМ). Диодные структуры характеризуются низкими величинами темновых токов. Установлена зависимость характеристик спектрального отклика детекторов от напряжения смещения. Длинноволновая граница отклика ZnCdS/GaP МПМ-фотодиода может сдвигаться с 355 до 440 nm при измерении напряжения смещения с 40 до 80 V. На длине волны максимальной фоточувствительности (355 nm) ампер-ваттная чувствительность детектора составила 0.1 A/W.

Введение

Интенсивные исследования широкозонных полупроводниковых материалов в последние годы привели к бурному развитию ультрафиолетовой (УФ) фотоники [1]. Различные типы фотодетекторов УФ части спектра были созданы и исследованы, включая диоды на основе PN-перехода [2], PIN-фотодиоды [3,4], детекторы с барьером Шоттки [5], детекторы на основе барьера Шоттки в системе контактов металл–полупроводник–металл (МПМ-диоды) [6,7]. МПМ-фотодиоды являются перспективными фотодетекторами УФ-излучения вследствие их структурной простоты и возможности использования полупроводникового материала только одного типа проводимости. Барьер Шоттки на AlGaIn является основой современной фотоэлектроники солнечно-слепых детекторов ($\lambda < 300$ nm), поскольку путем изменения содержания алюминия в твердом растворе AlGaIn можно сдвигать длинноволновую границу фоточувствительности в широком диапазоне УФ-области спектра [1,6,7]. Следует заметить, что при прохождении УФ-излучения через атмосферу значительная его часть, вызывающая разрушение ДНК ($\lambda = 200–300$ nm) поглощается озоновым слоем, однако излучение с $\lambda = 300–450$ nm (пигментационное, эритемное, витаминообразующее, бактерицидное, канцерогенное) почти свободно проходит сквозь атмосферу Земли. Эта часть спектра УФ-излучения очень важна для обеспечения жизнедеятельности человека. Поэтому наряду с созданием солнечно-слепых детекторов ($\lambda < 300$ nm) специальной задачей является разработка фотодиодов для области длин волн 300–450 nm, так называемых нечувствительных к видимому свету детекторов (visible blind sensors) [8]. Очень желательным является фотодетектор со спектральной чувствительностью, совпадающей с эритемным спектром чувствительности кожи человека к УФ-излучению [9].

Характеристики фотодетекторов существенно зависят от структурных свойств исходных полупроводниковых материалов, в частности, от величины рассогласования постоянных решеток активного эпитаксиального слоя и материала подложки. Обычно слои GaN, AlGaIn выращиваются на сапфире ($\Delta a/a = 16\%$) [1,6,7]. Следствием большого рассогласования постоянных решеток является высокая плотность дислокаций, она составляет $10^9–10^{11}$ cm⁻² [10]. Это отрицательно влияет на характеристики детекторов, приводя к низкой квантовой эффективности и увеличенному темновому току диодов [11]. В работах [12,13] были исследованы детекторы УФ-излучения на основе широкозонного ZnSe ($E_g = 2.7$ eV) на GaAs-подложках, однако рассогласование решеток ZnSe и GaAs также приводило к большому количеству дефектов, что существенно снижало чувствительность и эффективность таких детекторов.

Для реализации фотоотклика МПМ-детектора в области длин волн 300–450 nm могут быть использованы твердые растворы ZnCdS с кристаллической решеткой типа сфалерита. Они могут быть выращены изопериодно на промышленно освоенных подложках GaP, при этом плотность дислокаций в эпитаксиальном слое ZnCdS может быть снижена до уровня плотности дислокаций в подложке GaP и составлять $\sim 10^5$ cm⁻² [14]. Следует также заметить, что полупроводниковая подложка GaP может быть общей со схемами усиления и обработки принимаемого оптического сигнала, т.е. удовлетворять требованиям интеграции. Однако до настоящего времени практически не разработана технология выращивания полупроводниковых слоев A₂B₆ на GaP, наиболее приспособленная для массового производства полупроводниковых гетероструктур, имеется лишь одна публикация на эту тему [15], соответственно не были исследованы характеристики фотодетекторов на основе полупроводниковых гетероструктур ZnCdS/GaP, выращенных методом MOCVD.

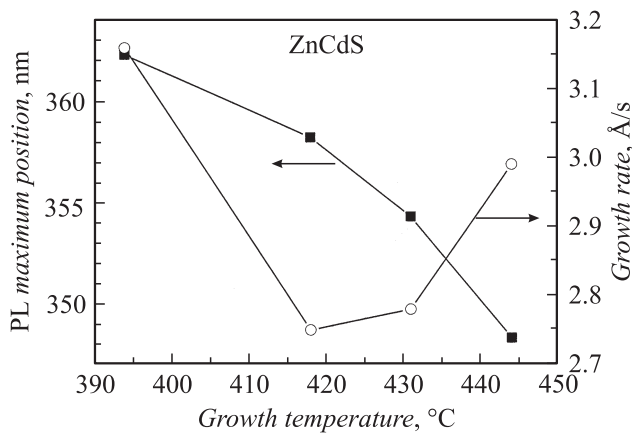


Рис. 1. Зависимость скорости роста и положения максимума фотолюминесценции от температуры роста пленок ZnCdS. Расход водорода 1.5 l/min, соотношение VI:II = 1.2; соотношение Zn: Cd = 0.05. В дальнейших экспериментах использовалась температура 415°C, вблизи которой скорость роста была минимальной.

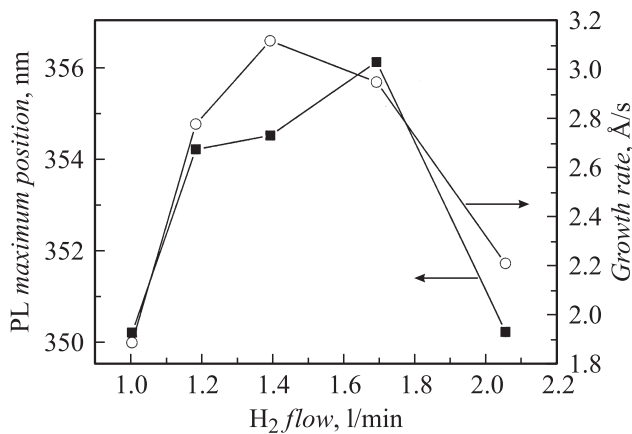


Рис. 2. Зависимость скорости роста и положения максимума фотолюминесценции пленок ZnCdS при комнатной температуре от расхода водорода.

В настоящей работе изготовлены и исследованы фотодиодные структуры в системе Шоттки-барьерных встречно-штыревых МПМ-контактов к ZnCdS/GaP. Гетероструктуры были выращены методом MOCVD на проводящих и полупроводящих подложках GaP, легированных соответственно серой и хромом, с 10-градусным отклонением базовой плоскости (100) по направлению к плоскости (111)A. Рост проводился при атмосферном давлении водорода в щелевидном кварцевом реакторе, обогреваемом снизу печью сопротивления, с оптическим окном для *in situ* рефлектометрического контроля толщины выращиваемой пленки и качества ее поверхности. Использовались следующие элементоорганические соединения: диэтилцинк, диметилкадмий и третбутилсульфид. Эпитаксии предшествовал 1-минутный отжиг подложки при температуре 600°C в атмосфере водорода с целью деоксидации ее поверхности. Качество

выращенных гетероэпитаксиальных слоев контролировалось методами фотоотражения, фотолюминесценции, рентгеновской дифракции, оптической и AFM-микроскопии. На рис. 1, 2 представлены зависимости скорости роста и положения максимума фотолюминесценции эпитаксиальных пленок ZnCdS от основных технологических параметров: температуры роста и расхода водорода. Температурная зависимость скорости роста имеет минимум при ~420°C, при которой происходит переход из кинетической области ограничения скорости роста в область ограничения по массопереносу. С увеличением температуры в интервале 390–450°C крайняя фотолюминесценция резко смещается в область более коротких длин волн. Это означает, что содержание кадмия в эпитаксиальном слое уменьшается. На кривых зависимости скорости роста и краевой ФЛ от расхода водорода обнаружены широкие максимумы (рис. 2). Комплексные исследования оптического и структурного совершенства многочисленной серии выращенных образцов (более 50) показали, что лучшие слои ZnCdS изопериодного состава с содержанием 10 mol.% кадмия и краевым излучением на 358 nm (рис. 3) получены при 415°C и расходе водорода 1.5 l/min. Такие образцы впоследствии были использованы для изготовления тестовых фотодетекторов. При этом установлено, что десятиградусный наклон плоскости (001) подложки в направлении (111)A и VI:II соотношение в правой фазе, близкое к 1:1, обеспечивают 2D-механизм роста и, как следствие, достаточно гладкую поверхность эпитаксиальных слоев ZnCdS вплоть до их толщины 5 μm. На рис. 4 дается фотография поверхности полупроводниковой гетероструктуры ZnCdS/GaP с толщиной слоя ZnCdS ~1 μm. Среднеквадратичная величина неровности на площадке 2 × 2 μm² составляет 41 nm. Следует отметить высокое совершенство кубической кристаллической структуры выращенных образцов. Для составов

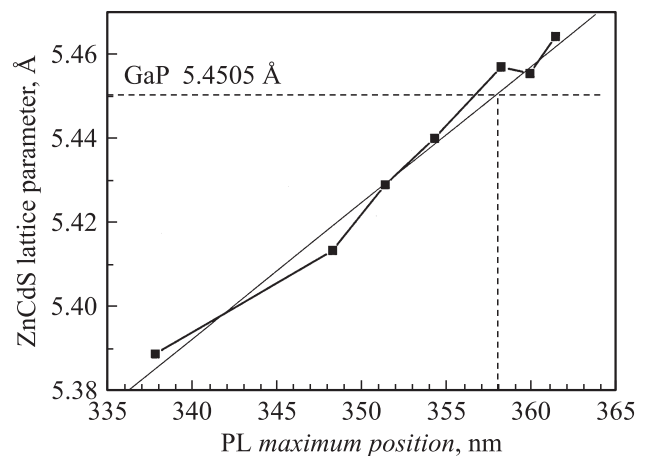


Рис. 3. Взаимосвязь положения максимума фотолюминесценции и постоянной кубической кристаллической решетки для эпитаксиальных слоев ZnCdS различного состава. Наклонной сплошной линией дается линейная экстраполяция экспериментальных данных.

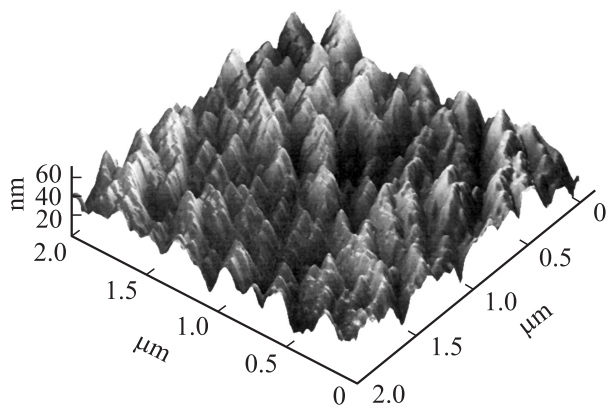


Рис. 4. AFM-фотография поверхности полупроводниковой гетероструктуры ZnCdS/GaP.

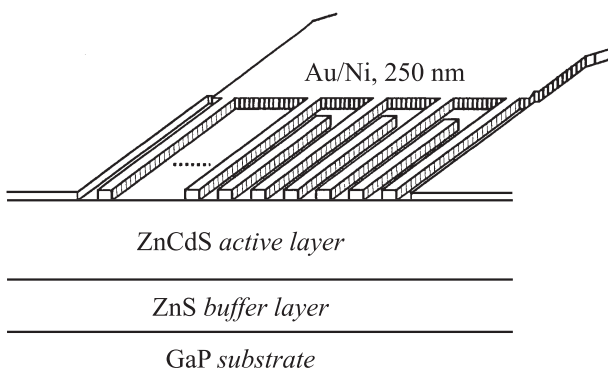


Рис. 5. Встречно-штыревые шоттки-барьерные контакты и структура слоев МПМ-диода. Толщина слоя ZnCdS ~ 1 μm, слоя ZnS — 2 nm.

слоев ZnCdS, близких к изопериодному, ширина рентгеновской кривой качания в окрестности отражения (400) не превышала 100 угловых секунд.

На выращенных гетероэпитаксиальных структурах методами фотолитографии были изготовлены МПМ-фотодиоды (рис. 5). Au/Ni осаждались на поверхность ZnCdS для формирования встречно-штыревых шоттки-барьерных контактов с шириной 2.8 μm и 2.8 μm зазором между ними. Активная площадь диодов составляла 90 × 90 μm². Расчеты показывают, что при такой геометрии системы контактов МПМ-диода обеспечивается эффективное проникновение электрического поля на глубину ~ 3 μm и время отклика детектора ~ 30 ns [16].

ВАХ изготовленных МПМ-фотодиодных структур были исследованы на измерителе параметров полупроводниковых приборов Agilent B 1500A и показывают возможность работы фотодиодов при больших напряжениях смещения с малыми токами утечки (рис. 6). Известно, что увеличение напряжения смещения увеличивает динамический диапазон фотодетектора, поскольку позволяет уйти от эффектов экранирования внутреннего поля диода при больших уровнях сигнала оптического

возбуждения детектора [17]. Ясно выраженное симметричное поведение зависимости тока от приложенного смещения демонстрирует присутствие встречно-включенных шоттки-барьеров Au/Ni на ZnCdS несплавленного типа. Темновой ток МПМ-диода слабо зависит от напряжения смещения и составляет $2 \cdot 10^{-12}$ А при напряжении смещения 40 В, что более чем на два порядка величины меньше, чем у МПМ-солнечно-слепых диодных структур, изготовленных на гетеробарьерных слоях AlGaIn/AlN [7]. Анализ ВАХ исследуемых диодов показал, что темновой ток описывается в рамках диодной теории выпрямления. Темновой ток в значительной степени определяет чувствительность фотодетектора и зависит от параметров барьера Шоттки. Его низкое значение подтверждает высокое качество выращенных эпитаксиальных слоев. Как известно, отношение сигнала фототока к темновому току фотодиода должно быть, по возможности, как можно больше для того, чтобы предотвратить детектирование ложного полезного сигнала в случаях, когда темновой ток флуктуирует, например, вследствие изменений температуры [18].

Для измерения спектральных зависимостей фоточувствительности детекторов использовалась Хе-лампа, излучение которой проходило через монохроматор и фокусировалось на исследуемую диодную структуру. Фоточувствительность детектора определялась при его освещении монохроматическим светом путем измерения фотопроводимости диода. Точность измерений повышалась за счет использования модуляции светового потока и синхронного детектирования сигнала. Мощность оптического излучения измерялась калиброванным кремниевым фотодиодом.

На рис. 7 представлены характеристики спектрального фотоотклика МПМ-фотодиода, изготовленного на эпитаксиальном слое ZnCdS, выращенном на полуизолирующей подложке GaP. Детектор демонстрирует сильную зависимость фотоотклика от напряжения смещения. При напряжениях смещения до ~ 60 В электрическое поле

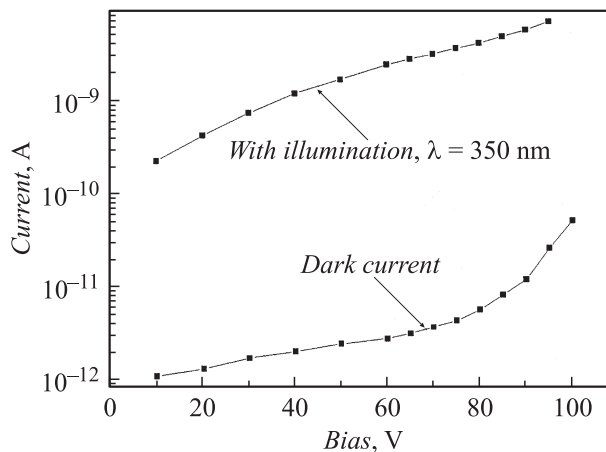


Рис. 6. ВАХ ZnCdS/GaP МПМ-фотодиодных структур — темновой ток и в условиях освещения оптическим излучением с мощностью 10⁻⁸ W.

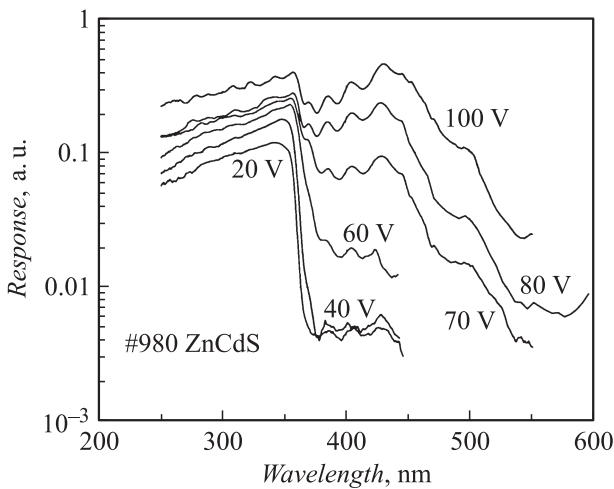


Рис. 7. Характеристики спектрального фотоотклика МПМ-фотодиода, изготовленного на эпитаксиальном слое ZnCdS, выращенном на полуизолирующей GaP-подложке.

сосредоточено в верхнем ZnCdS-слое и резкий спад сигнала фотоотклика диода относительно своего максимума на длине волны 360 nm хорошо согласуется с шириной запрещенной зоны ZnCdS, $E_g = 3.44$ eV. При этом увеличение напряжения смещения с 20 до 60 V дает некоторое приращение сигнала фотоотклика детектора без изменения формы его спектральной чувствительности, а при напряжениях смещения 80–100 V приводит к существенному увеличению широкополосности детектора и сдвигу его максимальной чувствительности на длину волны 440 nm с последующим резким спадом. Такое поведение детектора объясняется проникновением области обеднения МПМ-диода в ZnS-буферный слой и затем в GaP-подложку при смещениях более 80 V. GaP имеет проговую энергию прямых оптических переходов с высоким коэффициентом поглощения света $E_0 = 2.8$ eV ($\lambda = 443$ nm) [1]. Спад уровня сигнала детектора в области больших энергий оптического импульса объясняется ростом поверхностной рекомбинации фотогенерированных носителей заряда. В видимой области спектра уровень сигнала с детектора резко спадает. При напряжении смещения 40 V отношение сигнала фотоотклика на длине волны 355 nm к сигналу отклика на 440 nm $R_{355}/R_{440} = 190$. Величина этого отношения равна единице при напряжении смещения 100 V, на длине волны максимальной чувствительности (355 nm) амперваттная чувствительность детектора составила 0.1 A/W.

Таким образом, длинноволновая граница отклика исследуемого МПМ-фотодиода, изготовленного на гетероэпитаксиальной структуре ZnCdS/GaP, может сдвигаться с 355 до 440 nm при изменении напряжения смещения. В результате детектор обеспечивает избирательное измерение интенсивности оптических сигналов с разной длиной волны излучения. При напряжениях смещения до 20 V исследуемый фотодетектор является нечувствительным к видимому излучению. Такие детекторы мо-

гут быть использованы для регистрации УФ-излучения Солнца в космосе и на Земле [1,8]. При увеличении смещения до 60 V и выше детектор становится чувствительным в фиолетовой части видимого спектра. Одним из практических применений такого детектора может служить его использование для детектирования УФ-излучения, вредного для человека. Хорошо известно, что избыточная доза излучения Солнца может привести к болезненному эффекту и, в крайних случаях, к развитию раковых заболеваний. Чувствительность кожи человека к УФ-излучению характеризуется спектром эритемного (EAS) и пигментационного воздействий [1,9]. Сравнение кривой фотоотклика нашего МПМ-детектора с кривой EAS показывает их почти полное совпадение, при этом при увеличении напряжения смещения до 60–80 V детектор способен захватывать и область наибольшего воздействия пигментационного излучения (0.36–0.44 μm). Таким образом, исследуемый фотодетектор может служить своеобразным датчиком загара. Отклик детектора на длинах волн < 280 nm можно не принимать во внимание, поскольку эта часть спектра сильно поглощается озоновым слоем и не дает вклад в сигнал фотоотклика детектора в земных условиях.

Мы также изготовили МПМ-диоды на основе ZnCdS, выращенного на проводящей подложке GaP. В этом случае сдвиг спектральной чувствительности детектора в сторону меньших энергий при увеличении напряжения смещения не наблюдается, что связано с незначительным увеличением глубины проникновения электрического поля диода при большой концентрации свободных носителей заряда полупроводникового материала подложки МПМ-диода. Коэффициент режекции R_{355}/R_{440} в таких структурах при напряжениях смещения 30–40 V достигает ~ 1000 , что объясняется меньшим влиянием подложки на сигнал фотоотклика детектора в области длин волн 370–440 nm.

Выводы

1. Тщательный подбор условий роста полупроводниковых слоев ZnCdS позволяет выращивать эпитаксиальные слои, изопериодные полупроводниковой GaP-подложке. На основе выращенных гетероструктур созданы МПМ-фотодиоды, способные работать при больших напряжениях смещения с малыми токами утечки. Увеличение напряжения смещения увеличивает динамический диапазон фотодетектора, поскольку позволяет уйти от эффектов экранирования внутреннего поля диода при больших уровнях сигнала оптического возбуждения детектора.

2. Темновой ток ZnCdS/GaP МПМ-диодных структур составляет $2 \cdot 10^{-12}$ A при напряжении смещения 40 V, что более чем на два порядка величины меньше, чем у AlGaIn МПМ-диодов.

3. Изменяя напряжение смещения, можно менять полосу спектральной фоточувствительности МПМ-детектора. При увеличении напряжения смещения уве-

личивается сигнал фотоотклика детектора в видимой части спектра. Это уменьшает коэффициент режекции, но делает исследуемый фотодетектор широкополосным.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11-07-00195 и № 11-02-12190-ОФИ-м-2011).

Список литературы

- [1] Бланк Т.Б., Гольдберг Ю.А. // ФТП. 2003. Т. 37. Вып. 9. С. 1025–1055.
- [2] Monroy E., Munoz E., Sanchez F.J., Calle F., Calleja E. et al. // *Semicond. Sci. Technol.* 1998. Vol. 13. N 9. P. 1042–1046.
- [3] Parish G., Keller S., Kozodoy P., Ibbetson J.P. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 1999. Vol. 75. N 2. P. 247–249.
- [4] Monroy E., Hamilton M., Walker D., Kung P., Sanchez F.J., Razeghi M. // *Appl. Phys. Lett.* 1999. Vol. 74. N 8. P. 1171–1173.
- [5] Chen Q., Yang J.W., Osinsky A., Gangopadhyay S., Lim B., Anwar M.Z. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 1997. Vol. 70. N 17. P. 2277–2279.
- [6] Ozbay E., Biyikli N., Kimukin I., Kartaloglu T., Tut T., Aytur O. // *IEEE J. Selected Topics in Quant. Electron.* 2004. Vol. 10. N 4. P. 742–751.
- [7] Аверин С.В., Кузнецов П.И., Житов В.А., Захаров Л.Ю., Якуцева Г.Г., Дмитриев М.Д. // *Радиотехника и электроника.* 2005. Т. 50. N 3. P. 394–398.
- [8] Hochedez J.F., Alvarez J., Auret F.D., Bergonzo P. et al. // *Diamond Related Materials.* 2002. Vol. 11. N 3–6. P. 427–432.
- [9] Sou I.K., Wu M.C.W., Wong K.S., Wong G.K.L. // *J. of Crystal Growth.* 2001. Vol. 227–228. P. 705–709.
- [10] Seo S., Lee K.K., Kang S., Huang S., Doolittle W.A., Jokerst N.M., Brown A.S., Brook M.A. // *IEEE Photonics Technol. Lett.* 2002. Vol. 14. N 2. P. 185–187.
- [11] Sou I.K., Wu M.C.W., Sun T., Wong K.S., Wong G.K.L. // *J. of Electron. Mater.* 2001. Vol. 30. N 6. P. 673–676.
- [12] Vigue F., Tournie E., Faurie J.-P. // *Electron. Lett.* 2000. Vol. 36. N 4. P. 352–354.
- [13] Monroy E., Vigue F., Calle F., Izpura J.I., Monuz F., Faurie J.-P. // *Appl. Phys. Lett.* 2000. Vol. 77. N 17. P. 2761–2763.
- [14] www.elma-m.com, производитель подложек Элма Малахит.
- [15] Sallet V., Lusson A., Rommeluere M., Gorochoy O. // *J. Cryst. Growth.* 2000. Vol. 220. N 3. P. 209–215.
- [16] Averine S.V., Chan Y.C., Lam Y.L. // *Sol. Stat. Electron.* 2001. Vol. 45. N 3. P. 441–446.
- [17] Averine S.V., Sachot R. // *Sol. Stat. Electron.* 2000. V. 44. N 9. P. 1627–1634.
- [18] Pernot C., Hirano A., Iwaya M., Detchprohm Th., Amano H., Akasaki I. // *Japan J. Appl. Phys.* 1999. Vol. 38. Pt. 2. N 5A. P. L487–L489.