

Структурные, электрические и оптические свойства 4H-SiC для ультрафиолетовых фотоприемников

© Е.В. Калинина¹, А.А. Каташев^{1,2}, Г.Н. Виолина², А.М. Стрельчук¹, И.П. Никитина¹,
Е.В. Иванова¹, В.В. Забродский¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина),
197376 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Evk@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 3 августа 2020 г.

В окончательной редакции 10 августа 2020 г.

Принята к публикации 10 августа 2020 г.

Представлены результаты исследования различными методиками исходных структур *n*-4H-SiC, представляющих высоколегированную n^+ -подложку с выращенным химическим осаждением из газовой фазы эпитаксиальным слоем толщиной 5 мкм. Концентрация носителей заряда в эпитаксиальном слое в диапазоне $N_d - N_a = (1-50) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Привлекая результаты рентгеноструктурного анализа, было установлено, что для получения эффективных 4H-SiC ультрафиолетовых фотоприемников желательно иметь структуры эпитаксиальных слоев, в которых наблюдается эффект геттерирования точечных дефектов, что приводит к росту времени жизни носителей заряда и увеличению значений квантовой эффективности. Фоточувствительность исследованных образцов значительно зависит от степени дефектности в CVD эпитаксиальном слое, приводящей к изменению времени жизни носителей заряда и, как следствие, к изменению квантовой эффективности 4H-SiC ультрафиолетовых фотоприемников.

Ключевые слова: карбид кремния, рентгеноструктурный анализ, эффект геттерирования, квантовая эффективность.

DOI: 10.21883/FTP.2020.12.50239.9498

1. Введение

Ультрафиолетовое (УФ) излучение — электромагнитное излучение в интервале длин волн 10–400 нм. Большая часть УФ излучения поглощается атмосферой земли, поэтому для наиболее эффективного детектирования ультрафиолета необходимы приборы, работающие в открытом космосе. Такие приборы должны эффективно детектировать излучение с длиной волны < 400 нм, а также выдерживать высокий радиационный фон и резкие перепады температур, присущие космическому пространству.

Приборы с данными характеристиками не могут быть созданы на основе традиционных узкозонных полупроводниковых материалов. Они являются чувствительными к видимому и ИК излучению, что вынуждает использовать светофильтры, существенно снижающие эффективность детектирования [1,2]. К тому же, как правило, они имеют низкую теплопроводность, из-за чего приборы на их основе требуют высокогабаритную и энергозатратную систему принудительного охлаждения [3].

Для создания данного типа приборов подходят широкозонные материалы, такие как GaN, SiC, GaP. Их ширина запрещенной зоны делает их „видимо-слепыми“, а также они способны работать при более высоких температурах, чем узкозонные материалы [4]. Однако такие полупроводники имеют низкую теплопроводность и значительные темновые токи, что требует применения принудительного охлаждения при температурах

> 150°C, что существенно увеличивает габариты, вес аппаратуры и энергозатраты [5].

Одним из наиболее перспективных материалов на сегодняшний день является 4H-SiC. Ширина его запрещенной зоны составляет 3.23 эВ, что позволяет отказаться от использования светофильтров [6,7]. Этот материал обладает высокой теплопроводностью (3–5) Вт · см⁻¹ · К⁻¹ на уровне меди, что исключает необходимость использования мощных систем принудительного охлаждения. Высокое качество современного промышленного материала 4H-SiC позволяет достигнуть очень низких значений обратных токов, что обеспечивает создание высокочувствительных приборов, способных работать до 600°C [8]. Отличительной особенностью 4H-SiC различных приборных структур является его высокая радиационная стойкость к высокоэнергетичным облучениям электронами, нейтронами, легкими и тяжелыми ионами, подтвержденная многочисленными исследованиями [9–12]. В частности, фотоприемники на основе SiC-барьеров Шоттки выдерживают облучение высокими дозами электронов, протонов и тяжелых ионов (Xe) [13,14].

При этом чувствительность 4H-SiC УФ фотоприемника зависит в первую очередь от качества исходного материала, используемого для создания детектора: от концентрации легирующей примеси и степени её компенсации в активном слое, а также структурного совершенства материала. Кроме того, на фотоэлектрические характеристики детекторов сильное влияние оказывает технология создания приборов и качество получаемых

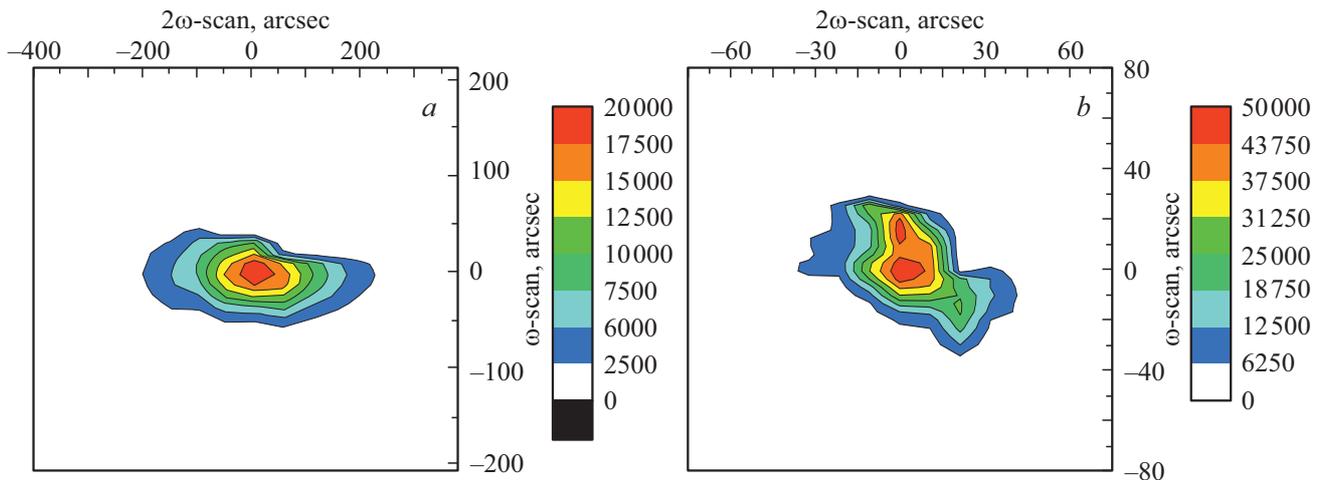


Рис. 1. Распределение интенсивности отражения вблизи узла обратной решетки на отражении (0008) в исходных образцах 4H-SiC с концентрациями $N_d - N_a = 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ (a) и $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (b) в CVD слое.

структур. В основном для детектирования УФ излучения применяются приборы на основе барьеров Шоттки, имеющие более высокий квантовый выход по сравнению с фотоприемниками на основе $p-n$ -переходов [15]. Они создаются, как правило, напылением Ni с последующим вжиганием, барьером служит силицид никеля Ni_2Si [16].

Цель данной работы — исследование структурных, электрических и спектральных характеристик 4H-SiC УФ фотоприемников с Сг-барьером Шоттки, сформированных на эпитаксиальных слоях с концентрациями нескомпенсированных доноров $N_d - N_a = (1-50) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$.

2. Методика эксперимента

Фотоприемники были сформированы на слоях n -4H-SiC толщиной 5 мкм и концентрацией нескомпенсированных доноров $N_d - N_a = (1-50) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, выращенных методом химического осаждения из газовой фазы (CVD метод) на коммерческих подложках n^+ -4H-SiC с концентрацией $N_d - N_a = 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (фирма Ascatron Швеция). Барьеры формировались термовакуумным напылением Сг диаметром 8 мм и толщиной 20 нм на CVD эпитаксиальные слои через маски. Базовые контакты также были сформированы термовакуумным напылением Сг и Al.

Исследования структурных особенностей в 4H-SiC CVD слое проводились рентгенодифракционной методикой [13], которая позволяет детально изучить изменения интенсивности отражения рентгеновских лучей на „хвостах“ двухкристалльных кривых качания, чувствительных к наличию точечных дефектов в структуре. Измерения на симметричном отражении (0008) проводились на двухкристалльном спектрометре, собранном на базе промышленного дифрактометра ДРОН-3. В качестве монохроматора использовался бездислокационный кристалл 6H-SiC, выращенный методом Лели.

Спектры катодлюминесценции (CL) пленок получены при температуре 77 К, энергии электронов 10 кэВ, токе электронного пучка 100 нА, диаметре электронного пучка 5 мкм и нормированы на интенсивность донорно-акцепторного перехода. Измерения проводились на электронно-зондовом микроанализаторе, оснащенный оптическими спектрометрами оригинальной конструкции [17].

Спектры квантовой эффективности образцов измерялись методом сравнения с помощью монохроматора на базе спектрофотометра СФ-16. Источником сплошного УФ излучения являлась дейтериевая лампа ДДС-30 с диапазоном длин волн 200–400 нм. В качестве вторичного стандарта чувствительности использовался фотодиод SPD-100UV, калиброванный в диапазоне 40–400 нм в Институте метрологии РТВ (г. Берлин) [18].

Для измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) использовался „Измеритель характеристик ППП Л2-56“, регистрация обратных токов проводилась с помощью пикоамперметра Keithley 6485.

Для измерения вольт-фарадных характеристик (ВФХ) образцов использовался прибор МНИПИ Е7-14. Напряжение обратного смещения изменялось в диапазоне от 0 до 20 В, частота подаваемого напряжения изменялась в диапазоне: 1, 10, 100, 1000 кГц.

Все измерения, кроме исследования CL, проводились при комнатной температуре.

3. Результаты эксперимента

3.1. Рентгеноструктурный анализ

Согласно рентгеновским исследованиям, было проведено сравнение распределений интенсивности вблизи узла обратной решетки на отражении (0008) в исходных структурах двух образцов 4H-SiC, отличающихся друг от друга концентрацией неравновесных носителей (рис. 1).

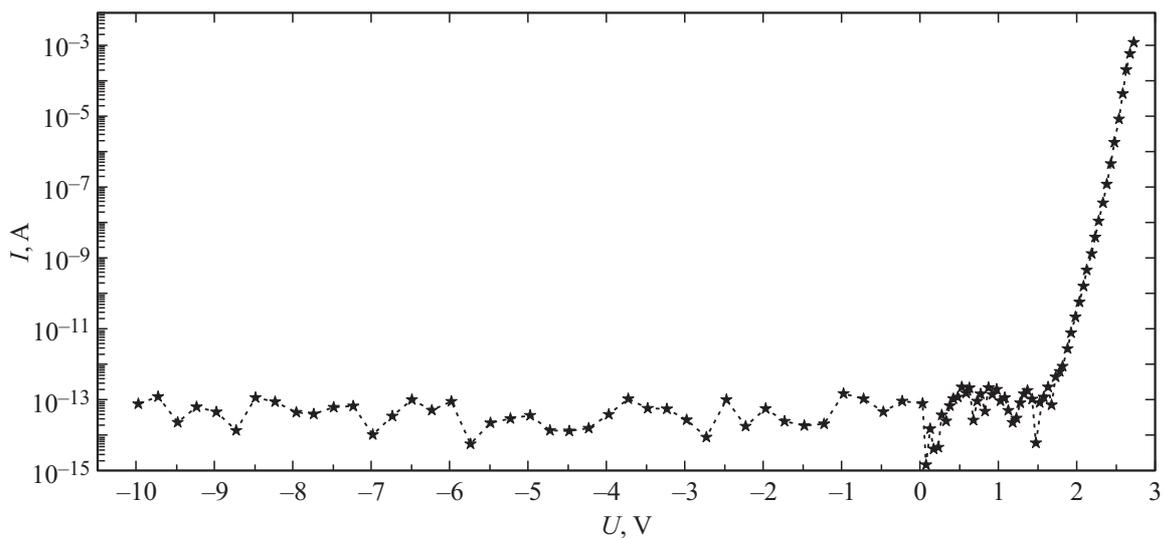


Рис. 2. Вольт-амперная характеристика Сг-диода Шоттки, сформированного на CVD эпитаксиальном слое с концентрацией некомпенсированных доноров $N_d - N_a = 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

В структуре с концентрацией некомпенсированных доноров $N_d - N_a = 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ в CVD слое (рис. 1, *a*) распределение интенсивности значительно растянуто в направлении 2ω -сканирования, что означает более высокую концентрацию точечных дефектов обоих типов, нежели в образце с $N_d - N_a = 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (рис. 1, *b*).

В то же время в структуре образца с $N_d - N_a = 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ в CVD слое обнаружены дополнительные максимумы в направлении ω сканирования, что означает наличие в структуре скоплений дефектов линейного типа. Дополнительные максимумы в этом направлении сканирования отсутствуют в образце с $N_d - N_a = 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$.

3.2. Электрические характеристики

Согласно ВАХ измерениям, исследуемые диоды имели типичный для структур с барьерами Шоттки характер (рис. 2). Значения обратных токов диодов на уровне 10^{-13} – 10^{-12} А, коэффициент идеальности при малых токах составлял 1.04–1.14, высота барьеров 1.1–1.3 эВ.

Изменения дифференциального сопротивления и емкости исследуемых диодных структур с барьерами Шоттки в зависимости от концентрации некомпенсированных доноров $N_d - N_a$ в CVD эпитаксиальных слоях представлены на рис. 3. Значения емкости получены при обратном напряжении $U_{rev} = 0$ В и частоте 10 кГц. Как видно, с возрастанием концентрации $N_d - N_a$ в CVD слоях емкости уменьшаются, а сопротивления образцов растут. Привлекая результаты рентгеноструктурного анализа (рис. 1), можно видеть, что степень дефектности коррелирует со степенью компенсации свободных носителей заряда. Чем выше степень компенсации, тем выше сопротивление образцов, а область пространственного заряда (ОПЗ) уменьшается.

С увеличением обратного напряжения при частоте 10 кГц значения емкости уменьшались с уменьшением $N_d - N_a$ в CVD слое (рис. 4).

При этом при достижении определенного значения напряжения, индивидуального для каждого образца, емкость перестает изменяться и остается постоянной при дальнейшем увеличении напряжения. Это происходит, когда область пространственного заряда достигает подложки, т.е. его ширина становится равной толщине CVD слоя — 5 мкм. Значения обратных напряжений, при которых ширина ОПЗ диодов Шоттки и толщина CVD эпитаксиальных слоев 5 мкм становятся соизмеримы, представлены в таблице. Здесь же указаны значения ОПЗ при обратном напряжении 5 В для различных концентраций $N_d - N_a$ в CVD слое.

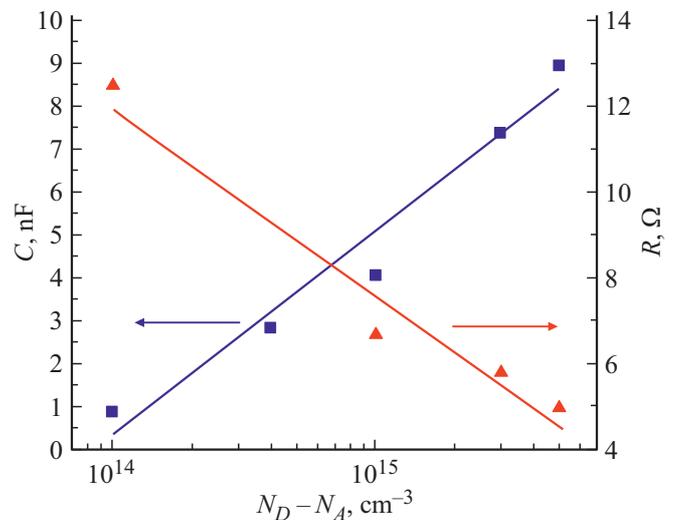


Рис. 3. Зависимость сопротивления и емкости Сг-диодов Шоттки, сформированных на CVD эпитаксиальных пленках, от концентрации некомпенсированных доноров $N_d - N_a$ в них.

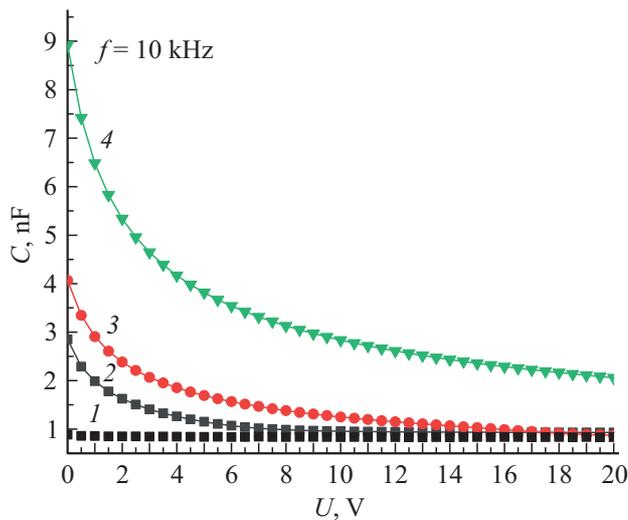


Рис. 4. Вольт-фарадные характеристики SiC -диодов Шоттки, сформированных на CVD эпитаксиальных слоях с различными $N_d - N_a$, (см^{-3}): 1 — $1 \cdot 10^{14}$, 2 — $4 \cdot 10^{14}$, 3 — $1 \cdot 10^{15}$, 4 — $5 \cdot 10^{15}$.

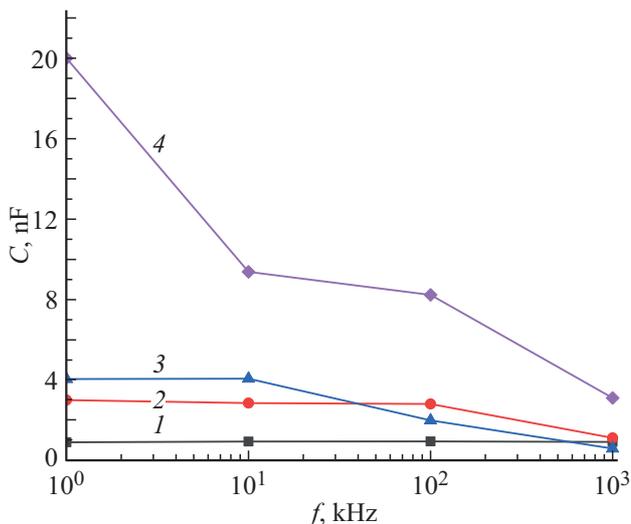


Рис. 5. Зависимость емкости от частоты образцов с различной концентрацией $N_d - N_a$ в CVD эпитаксиальном слое, (см^{-3}): 1 — $1 \cdot 10^{14}$, 2 — $4 \cdot 10^{14}$, 3 — $1 \cdot 10^{15}$, 4 — $5 \cdot 10^{15}$.

Исследования частотных вольт-фарадных характеристик соответствуют выше описанным результатам. Было обнаружено, что для всех образцов повышение частоты сопровождается уменьшением емкости (рис. 5). Это связано с уменьшением числа примесных центров, которые успевают перезарядиться. Характер изменения емкости с частотой различается у образцов с различными концентрациями некомпенсированных доноров $N_d - N_a$ в CVD слое.

Образец с концентрацией $N_d - N_a = 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, вероятно, является компенсированным за счет большого числа простых дефектов, обнаруженных при рентгеновских исследованиях (рис. 1,а) и емкость очень слабо

Значения обратных напряжений, при которых ширина ОПЗ равна 5 мкм, а также значения ОПЗ при обратных напряжениях 5 В для различных концентраций $N_d - N_a$ в CVD слое

$N_d - N_a, \text{см}^{-3}$	$U_{\text{rev}}, \text{В}$ (ОПЗ = 5 мкм)	ОПЗ, мкм ($U_{\text{rev}} = 5 \text{ В}$)
$1 \cdot 10^{14}$	2.27	10.28
$4 \cdot 10^{14}$	9.08	3.067
$1 \cdot 10^{15}$	22.7	2.362
$5 \cdot 10^{15}$	113.5	1.03

зависит от частоты (рис. 5, кривая 1). В образцах с концентрациями $N_d - N_a = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ присутствуют глубокие дефектные уровни, влияние которых на значения емкости проявляется при низких частотах порядка единиц кГц (рис. 5, кривая 4). Наличие мелких дефектных уровней определяет значения емкости при высоких частотах 100 кГц–1 МГц [19].

3.3. Катодолюминесценция

На спектрах катодолюминесценции (рис. 6) в исходных образцах наблюдается широкая дефектная полоса с максимумом 2.2 эВ, которая является типичной для SiC и обусловлена присутствием центров с глубокими уровнями в запрещенной зоне [20]. Также на спектрах наблюдается широкий спектр экситонов, характерный для непрямозонных полупроводников, имеющий линейчатый вид. Для образца с концентрацией $N_d - N_a = 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, где наряду с наиболее ярко выраженной линией свободного экситона 3.23 эВ заметна линия 3.14 эВ.

Остальные образцы, наряду со слабым экситонным пиком, имеют максимум при 3.18 эВ. Но поскольку

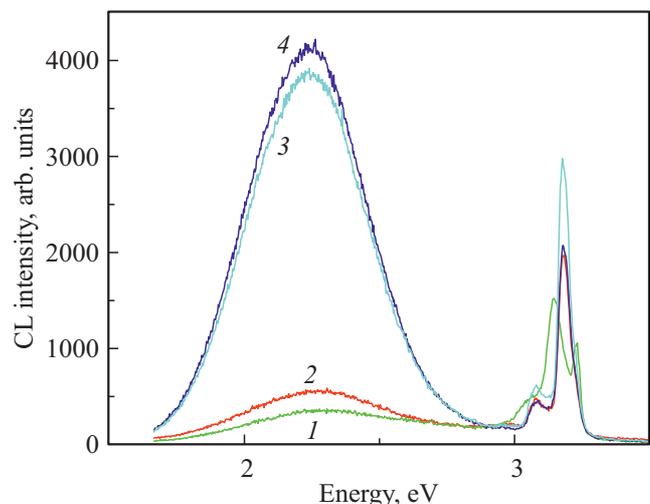


Рис. 6. Спектры катодолюминесценции образцов с концентрациями некомпенсированных доноров в CVD слое $N_d - N_a$, (см^{-3}): 1 — $1 \cdot 10^{14}$, 2 — $4 \cdot 10^{14}$, 3 — $1 \cdot 10^{15}$, 4 — $5 \cdot 10^{15}$.

подробно о степени компенсации таких „чистых“ образцов мы не располагаем, детально обсуждать природу наблюдаемых линий не считаем возможным.

3.4. Исследование спектральных характеристик

При анализе спектральных характеристик исходных образцов было выяснено, что квантовая эффективность возрастала с ростом $N_d - N_a$ в CVD эпитаксиальных слоях до концентрации $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, после чего начинала снижаться (рис. 7, кривая 4). Значение квантовой эффективности для образца с $N_d - N_a = 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ было наибольшим, вероятно, за счет наличия в структуре CVD слоя скоплений дефектов линейного типа, согласно рентгеновским измерениям (рис. 1, *b*). Как известно, такие скопления служат стоками для точечных дефектов, т. е. наблюдался эффект их геттерирования, который приводил к росту времени жизни носителей заряда и увеличению значений квантовой эффективности [21].

Для образца с концентрацией $N_d - N_a = 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ наблюдался сдвиг максимума фоточувствительности в длинноволновую область спектральных характеристик (рис. 7, кривая 1). Такой сдвиг можно объяснить наличием высокой концентрации точечных дефектов обоих типов в CVD слое, согласно рентгеновским измерениям (рис. 1, *a*). При нулевом обратном напряжении сбор фотоактивных носителей происходит в приповерхностной области, где велико влияние дефектных центров. С увеличением обратного напряжения сбор носителей заряда начинает происходить из ОПЗ полупроводника, влияние поверхностной рекомбинации уменьшается. Можно считать, что время жизни носителей заряда в ОПЗ коррелирует со степенью компенсации свободных носителей в CVD эпитаксиальном слое.

Значение квантовой эффективности (рис. 8) увеличивается и для указанной концентрации $N_d - N_a =$

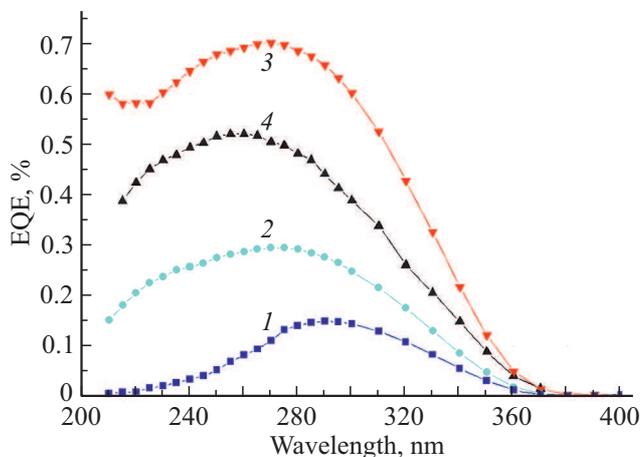


Рис. 7. Зависимость квантовой эффективности от концентрации некомпенсированных доноров в CVD эпитаксиальном слое $N_d - N_a$ при напряжении $U_{rev} = 0 \text{ В}$: 1 — $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, 2 — $4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, 3 — $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, 4 — $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

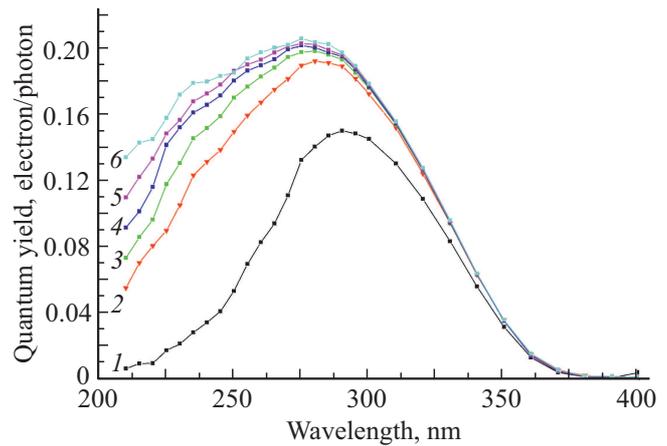


Рис. 8. Зависимость квантовой эффективности от приложенного обратного напряжения образца с концентрацией некомпенсированных доноров в CVD эпитаксиальном слое $N_d - N_a = 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. U_{rev} (В): 1 — 0, 2 — 1, 3 — 2, 4 — 4, 5 — 7, 6 — 12.

$= 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ при $U_{rev} = 2 \text{ В}$ ОПЗ равняется ширине CVD слоя (см. таблицу). Носители заряда собираются со всего объема ОПЗ слоя и дальнейшее увеличение обратного напряжения не приводит к увеличению квантовой эффективности и положению максимума.

4. Заключение

Из проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

— Для получения эффективных 4H-SiC УФ фотоприемников желательно иметь структуры CVD эпитаксиальных слоев, в которых наблюдается эффект геттерирования точечных дефектов, что приводит к росту времени жизни носителей заряда и увеличению значений квантовой эффективности.

— Сопротивления и емкости Сг-диодов Шоттки в зависимости от концентрации некомпенсированных доноров $N_d - N_a$ в CVD эпитаксиальных пленках изменяются в соответствии с теорией барьеров Шоттки.

— Фоточувствительность исследованных образцов значительно зависит от степени их дефектности, приводящей к изменению концентрации некомпенсированных доноров $N_d - N_a$ (степень компенсации) в CVD эпитаксиальном слое, влияющей на время жизни носителей заряда и, как следствие, приводящей к изменению квантовой эффективности 4H-SiC УФ фотоприемников.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 16-12-10106).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] E. Monroy, F. Omnes, F. Calle. *Semicond. Sci. Technol.*, **18**, R33 (2003).
- [2] D. Decoster, J. Harari. *Ultraviolet Photodetectors in Optoelectronic Sensors* (Hoboken—N.J., John Wiley & Sons, Inc., 2009) p. 181.
- [3] P.N. Aruev, M.M. Barysheva, B.Y. Ber, N.V. Zabrodskaya, V.V. Zabrodskii, A.Y. Lopatin, A.E. Pestov, M.V. Petrenko, V.N. Polkovnikov, N. N. Salashchenko, V.L. Sukhanov, N.I. Chkhalo. *Quant. Electron.*, **42**, 943 (2012).
- [4] Y.A. Goldberg. *Semicond. Sci. Technol.*, **14**, R41 (1999).
- [5] D. Prasai, W. John, L. Weixelbaum, O. Krüger, G. Wagner, P. Sperfeld, S. Nowy, D. Friedrich, S. Winter, T. Weiss. *J. Mater. Res.*, **28**, 33 (2013).
- [6] Chen, H. Zhu, J. Cai, Z. Wu. *J. Appl. Phys.*, **102**, 024505 (2007).
- [7] F. Yan, X. Xin, S. Aslam, Y. Zhao, D. Franz, J. Zhao, M. Weiner. *IEEE J. Quant. Electron.*, **40**, 1315 (2004).
- [8] Brown, E.T. Downey, M. Ghezzi, J.W. Kretchmer, R.J. Saia, Y.S. Liu, J.A. Edmond, G. Gati, J.M. Pimbley, W.E. Schneider. *IEEE Trans. Electron. Dev.*, **40**, 325 (1993).
- [9] A. Castaldini, A. Cavallini, L. Rigutti, F. Nava. *Appl. Phys. Lett.*, **85** (17), 3780 (2004).
- [10] Е.В. Калинина, Г.Ф. Холуянов, Д.В. Давыдов, А.М. Стрельчук, А. Hallén, А.О. Константинов, В.В. Лучинин, А.Ю. Никифоров. *ФТП*, **37** (10), 1260 (2003).
- [11] D.M. Martin, H. Kortegaard Nielsen, P. Leveque, A. Hallen. *Appl. Phys. Lett.*, **84** (10), 1704 (2004).
- [12] Е.В. Калинина, В.Г. Коссов, Р.Р. Яфаев, А.М. Стрельчук, Г.Н. Виолина. *ФТП*, **44** (6), 807 (2010).
- [13] Е.В. Калинина, Г.Н. Виолина, И.П. Никитина, М.А. Яговкина, Е.В. Иванова, В.В. Забродский. *ФТП*, **53** (6), 856 (2019).
- [14] Е.В. Калинина, А.А. Лебедев, Е.В. Богданова, В. Berenquier, L. Ottaviani, Г.Н. Виолина, В.А. Скуратов. *ФТП*, **49** (4), 550 (2015).
- [15] A. Sciuto, F. Rossaforte, S. Di Franco, V. Raineri, G. Bonanno. *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 081111 (2006).
- [16] J. Hu, X. Xin, J.H. Zhao, F. Yan, B. Guan, J. Seely. *Optics Lett.*, **31** (11), 1591 (2006).
- [17] М.В. Заморянская, С.Г. Конников, А.Н. Заморянский. *Приборы и техника эксперимента*, **4**, 62 (2004).
- [18] A. Gottwald, U. Kroth, M. Richter, H. Schorpe, G. Ulm. *Meas. Sci. Technol.*, **21**, 125101 (2010).
- [19] Л.С. Берман. *Емкостные методы исследования полупроводников* (Л., Наука, Ленингр. отд-ние, 1972, АН СССР ФТИ им. А.Ф. Иоффе).
- [20] Ю.А. Водаков, Г.А. Ломакина, Е.Н. Мохов, М.Г. Рамм, В.И. Соколов. *ФТП*, **20**, 2153 (1986).
- [21] В.А. Перевошиков, В.Д. Скупов. *Геттерирование примесей и дефектов в полупроводниках* (Н. Новгород, Изд-во Нижегород. ГУ, 2002) ч. 1, гл. 3.

Редактор Г.А. Оганесян

Structural, electrical and optical properties of 4H-SiC for ultraviolet photodetectors

E.V. Kalinina¹, A.A. Katashev^{1,2}, G.N. Violina²,
A.M. Strelchuk¹, I.P. Nikitina¹, E.V. Ivanova¹,
V.V. Zabrodsky¹

¹ Ioffe Institute,

194021 St. Petersburg, Russia

² St. Petersburg, State Electrotechnical University

„LETI“,

197376 St. Petersburg, Russia

Abstract The paper presents the results of studies by various methods of the initial *n*-4H-SiC structures, which represent a highly doped n^+ -substrates with a grown by chemical vapor deposition method the epitaxial layers 5 μm thick. Concentration of uncompensated donors in the epitaxial layer was in the range $N_d - N_a = (1-50) \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Using the results of X-ray diffraction analysis, it was found, that in order to obtain efficient 4H-SiC ultraviolet photodetectors, it is desirable to have structures of epitaxial layers in which the effect of gettering of point defects is observed, which leads to an increase in the lifetime of charge carriers and an increase in the values of quantum efficiency. The photosensitivity of the studied samples significantly depends on the degree of defectiveness in the chemical vapor deposition epitaxial layer, which leads to a change in the lifetime of charge carriers and, as a consequence, to a change in the quantum efficiency of 4H-SiC ultraviolet photodetectors.