

07.2;13.3

Низкочастотные шумы и сопротивление фотодиодов с незащищенной поверхностью на основе InAsSbP/InAs в атмосфере паров этанола

© М.Е. Левинштейн¹, Б.А. Матвеев¹, Н. Дьяконова²¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия² Laboratoire Charles Coulomb (L2C), University of Montpellier, CNRS, Montpellier, France

E-mail: melev@nimis.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 8 февраля 2023 г.

В окончательной редакции 6 апреля 2023 г.

Принято к публикации 11 апреля 2023 г.

Исследованы электрические и низкочастотные шумовые характеристики одиночных фотодиодных гетероструктур p -InAsSbP/ n -InAs, выращенных на подложках n^+ -InAs и помещенных в атмосферу, содержащую пары этанола. Выявлены взаимосвязи значения сопротивления гетероструктур и спектральной плотности токового шума с насыщенностью воздуха парами этанола и рассмотрены возможные причины такой взаимосвязи.

Ключевые слова: InAs-фотодиоды, датчики углеводородов, низкочастотный шум, природный окисел на поверхности InAs, поверхностно-чувствительные структуры.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.11.55533.19524

Свойство поверхности окислов менять электрическое сопротивление при изменении состава окружающего ее газа широко используется для создания газовых датчиков различного назначения. Для изготовления таких датчиков применяются многие материалы, например оксиды как n -типа проводимости (SnO_2 , ZnO , TiO_2 , α - Fe_2O_3 , WO_3), так и p -типа (CuO , NiO , Cr_2O_3 , Co_3O_4), а также пленки твердого раствора In_2O_3 - Ga_2O_3 . Датчики на основе оксидов и их твердых растворов чувствительны ко многим газам (аналитам), например к H_2 , NH_3 , CO , NO_2 и CH_4 , однако для достижения низких порогов обнаружения газов требуется использование высоких температур (до 500°C) и высоких рабочих напряжений (до 2 В) [1–3]. Это приводит к значительному усложнению конструкции датчика как за счет создания дополнительного нагревательного элемента [4], так и из-за необходимости создания условий для эффективного отвода тепла, что плохо сочетается с задачей получения миниатюрных приборов.

Снижение рабочих температур поверхностно-активных датчиков может быть достигнуто при использовании естественного окисла, образующегося на поверхности большинства изученных полупроводников; толщина такого окисла варьируется от нескольких нанометров до нескольких микрометров. В InAs наличие окисной пленки сопровождается закреплением уровня Ферми и загибом энергетических зон на поверхности с формированием узкого канала проводимости для электронов, шунтирующего объемную проводимость полупроводника [5]. При комнатной температуре при замене сухого синтезированного воздуха смесью, содержащей посторонние примеси, сопротивле-

ние окисной пленки на поверхности нанопроволок из InAs возрастает, что дает основу для создания датчиков паров воды/влажности воздуха, этанола и других газов [6]. Следует отметить, что, согласно данным, приведенным в обзоре [5], окисный слой после травления InAs в любом травителе после экспозиции на воздухе уже через несколько минут имеет толщину 3–6 нм. Такой слой является нестехиометрическим, состоит из смеси окислов индия и мышьяка, содержит также элементный мышьяк и другие примеси и служит причиной полевой нестабильности электрофизических параметров МДП-структур (МДП — металл–диэлектрик–полупроводник).

В фотодиодах (ФД) из InAs или близких к нему по составу полупроводников наличие такого „электронного“ канала приводит к уменьшению сопротивления ФД и снижению их обнаружительной способности (D^*). В связи с этим разработки методов пассивации поверхности и защитных покрытий для ФД на основе InAs и близких к нему по составу полупроводников и полупроводниковых гетероструктур являются по-прежнему актуальными [5,7]. Альтернативным (но не исключаящим отмеченное выше) способом борьбы с поверхностными токами (токами утечек) в фоточувствительных структурах с активной областью из InAs является создание гетероструктур, содержащих дополнительные „блокирующие“ слои с большей, чем у InAs, шириной запрещенной зоны, например слои AlAsSb [8] или InAsSbP [9–13].

С другой стороны, изменение проводимости электронного канала в ФД из InAs в атмосфере, содержащей примеси, можно использовать и для детектирования

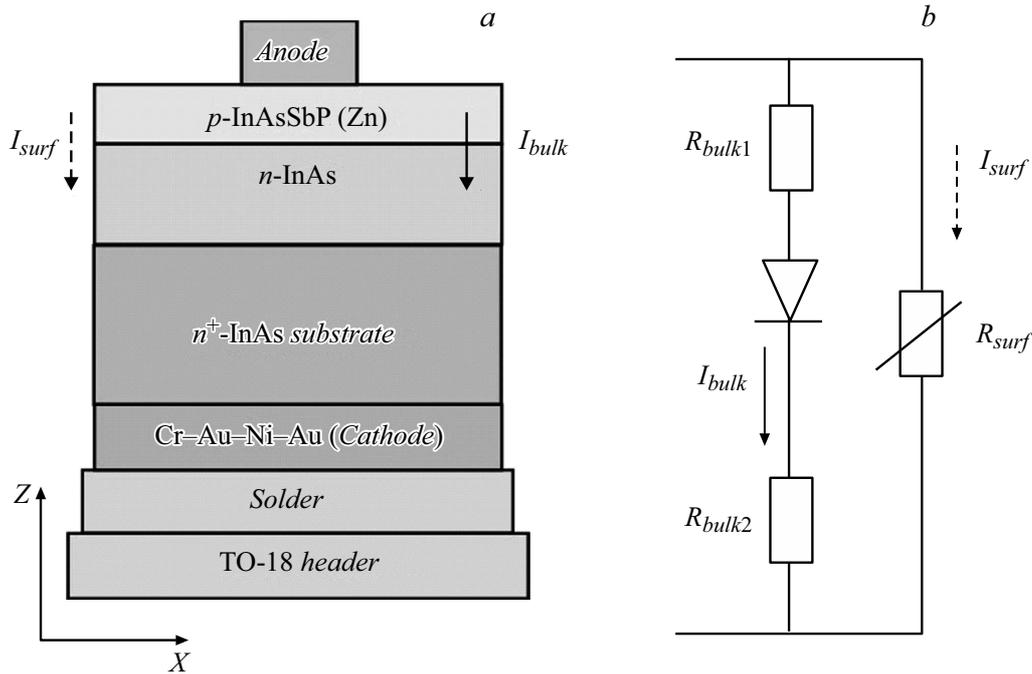


Рис. 1. Схема сечения образца на основе p -InAsSbP/ n -InAs (*a*) и его упрощенная эквивалентная схема (*b*). Ось Z — направление роста эпитаксиальных слоев, R_{bulk1} — контактное сопротивление со стороны анода и объемное сопротивление слоя p -InAsSbP, R_{bulk2} — контактное сопротивление со стороны катода и объемное сопротивление слоев n -типа проводимости, R_{surf} , I_{surf} — поверхностное сопротивление и ток по поверхности структуры, I_{bulk} — объемный ток.

самых этих примесей, измеряя изменение сопротивления, появляющееся под влиянием контактирующей с поверхностью примеси. Принято считать, что проводимость по поверхности ФД является одним из основных источников его шума [7]. Поэтому исследование шумовых характеристик ФД может быть дополнительным источником информации об исследуемом образце воздушной среды, контактирующей с ФД. Подобный анализ шумов проводился применительно к датчикам на основе различных материалов [3], но нам неизвестны работы по изучению влияния газовых компонентов на шумы и сопротивление в диодах на основе InAs.

В данном исследовании изучались изопериодные с InAs эпитаксиальные структуры, аналогичные описанным нами ранее [10], которые содержали сильнолегированную подложку n^+ -InAs ($n^+ \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), специально нелегированный активный слой n -InAs толщиной $4\text{--}6 \mu\text{m}$ и широкозонный слой твердого раствора p -InAsSbP_{0.18} толщиной $2\text{--}3 \mu\text{m}$, легированный Zn в процессе роста (рис. 1, *a*). Разрывы зон на гетерогранице составил $\Delta E_c = 119 \text{ meV}$ и $\Delta E_v = -30 \text{ meV}$ (300 K). Чувствительность в максимуме спектральной кривой при освещении со стороны p -InAsSbP ($3 \mu\text{m}$ при 77 K и $3.4 \mu\text{m}$ при 300 K) составляла $\sim 1 \text{ A/W}$.

Чипы ФД имели квадратную мезу площадью $330 \times 330 \mu\text{m}^2$, полученную с помощью стандартной фотолитографии и „мокрого“ химического травления.

Дисковый металлический контакт к слою p -InAsSbP (анод) диаметром $D_a = 80 \mu\text{m}$ создавался методом термического испарения металлов в вакууме и располагался в центре мезы. Контакт к подложке (катод) был сплошным, занимающим всю площадь тыльной стороны чипа. Образцы монтировались подложкой на корпус TO-18, как показано на рис. 1, *a*, при этом не предпринималось никаких мер по защите боковых поверхностей чипов от соприкосновения с окружающим воздухом.

Упрощенная эквивалентная схема образца приведена на рис. 1, *b*, на котором общий ток имеет две составляющие: объемную, протекающую через последовательные сопротивления R_{bulk1} , R_{bulk2} и p - n -переход (ток I_{bulk}), и поверхностную, протекающую через сопротивление R_{surf} (ток I_{surf}). Поверхностный ток I_{surf} , как будет показано далее, меняет свое значение при воздействии окружающей среды.

Низкочастотный шум исследовался в частотном интервале $1\text{--}10^4 \text{ Hz}$. Спектральная плотность шума измерялась в цепи, состоящей из фотодиода, низкошумящего нагрузочного сопротивления R_L и источника питания, соединенных последовательно. Создаваемые прямосмещенным ФД флуктуации тока δI преобразовывались на нагрузочном сопротивлении во флуктуации напряжения $\delta U = \delta I R_L$ и подавались на предусилитель 5113 EG&G, а затем на анализатор спектра Photon+. После вычитания фонового шума спектральная плотность шума тока S_I определялась как $S_I = S_U [(R_L + R_0)/(R_L R_0)]^2$,

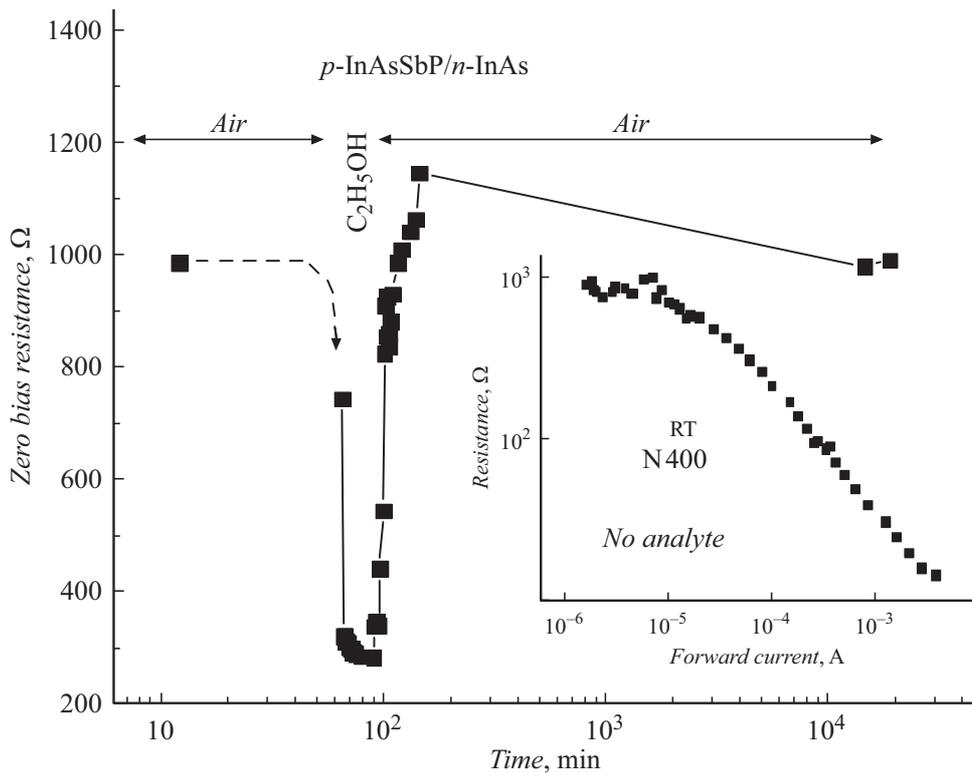


Рис. 2. Зависимость сопротивления R_0 в нуле смещения от времени t при погружении ФД в этанол и после прекращения контакта ФД с этанолом. На вставке — зависимость исходного дифференциального сопротивления диода от тока в прямом направлении [10]. Эта зависимость с высокой точностью воспроизводится после достаточно длительного пребывания структуры на воздухе после извлечения из этанола.

где S_U — спектральная плотность шума напряжения, измеренная на нагрузочном сопротивлении, R_0 — сопротивление фотодиода при нулевом смещении. Прямое смещение, подаваемое на ФД, было достаточно мало, так что дифференциальное сопротивление диода всегда оставалось равным R_0 (см. вставку к рис. 2).

Измерения электрических характеристик ФД проводились при комнатной температуре (RT). При этом ФД устанавливался над открытой кюветой („ванной“) размером 30×40 mm, заполненной абсолютным этанолом. Расстояние h между поверхностью жидкости и ФД/поверхностью p -InAsSbP изменялось от 20 до 1 mm. Характеристики ФД измерялись также вне паров этанола и при погружении в жидкий этанол.

На рис. 2 представлены значения сопротивления в нуле смещения R_0 в зависимости от времени измерений t при погружении ФД в этанол ($60 < t < 100$ min) и после извлечения его оттуда, т.е. в воздушной среде ($t > 100$ min).

Как видно из рис. 2, присутствие этанола на поверхности образца существенным образом уменьшало сопротивление ФД вследствие возрастания поверхностных токов утечки в присутствии аналита, обозначенных на рис. 1 как I_{surf} . Очевидно, что нет видимых причин

для изменения объемных составляющих сопротивления R_{bulk1} и R_{bulk2} .

После извлечения образца из этанола следовала фаза относительно быстрого изменения R_0 ($100 < t \leq 110$ min), связанного, очевидно, с испарением этанола с поверхности. За ней наступала фаза относительно медленного ($110 \leq t \leq 200$ min) возрастания сопротивления, после чего значение сопротивления очень медленно уменьшалось, возвращаясь к исходной величине R_0 . Очевидно, что эти медленные процессы обусловлены перестройкой спектра поверхностных состояний, возникших вследствие контакта ФД с этанолом.

Характеристики ФД менялись также и под воздействием на его поверхность паров этанола. На рис. 3 представлены зависимости шумовых характеристик и сопротивления R_0 от расстояния h между ФД и поверхностью жидкости. При каждом значении h измерения проводились по истечении ~ 15 min, когда величина R_0 более не зависела от времени.

Согласно измерениям, аналогичным описанным в [14,15], проведенным с помощью диодов с иммерсионными линзами, установленными на расстоянии $L = 45$ mm друг от друга, не снабженных узкополосными фильтрами, оптическое пропускание пути T , расположенного параллельно поверхности этанола,

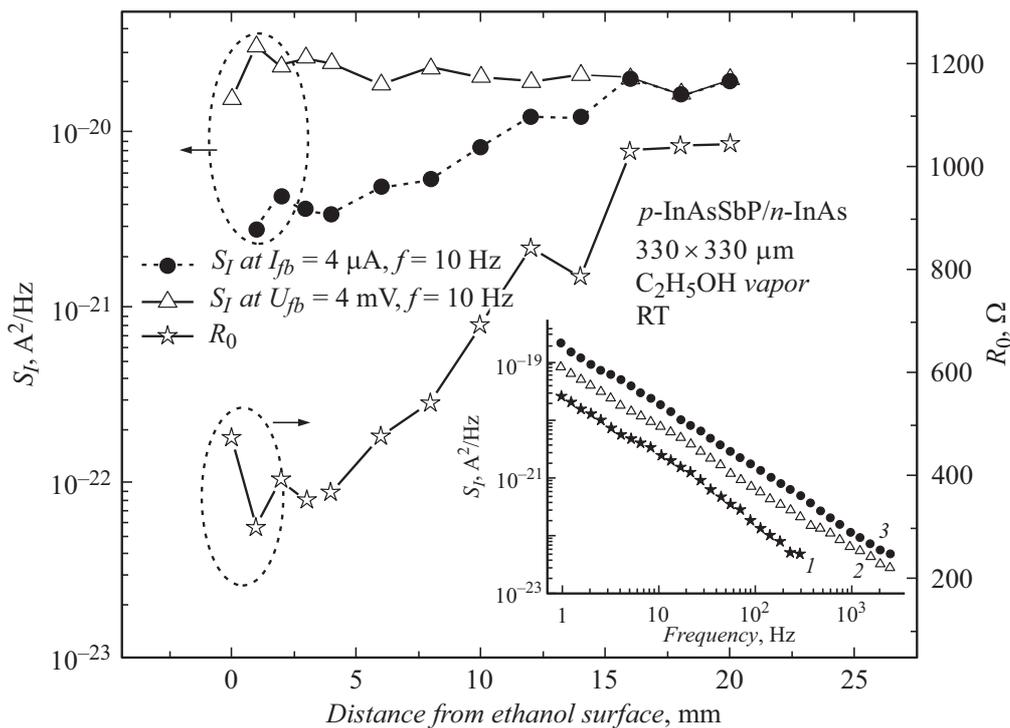


Рис. 3. Зависимости спектральной плотности низкочастотного токового шума S_I на референтной частоте анализа $f = 10$ Hz при постоянном прямом токе через образец $I_{fb} = 4 \mu\text{A}$ (кружки) и при постоянном напряжении на образце $U_{fb} = 4 \text{ mV}$ (треугольники), а также сопротивления в нуле смещения R_0 (звездочки) от расстояния между ФД и поверхностью этанола h . На вставке показаны частотные зависимости S_I при значении прямого тока $I_{fb} = 4 \mu\text{A}$ для значений $h = 1$ (1), 10 (2) и 20 мм (3).

в области длин волн $\lambda = 3.4 \mu\text{m}$ изменялось в зависимости от расстояния до поверхности жидкости как $T \propto \exp(-\chi/h)$ ($\chi = 0.25 \text{ mm}$), что указывает на существенное изменение количества молекул этанола в воздухе при изменении h . При этом в случае $h = 20 \text{ mm}$ концентрация этанола по данным бытового алкотестера составляла 0.04 vol.%. Для той же оптопары, проградуированной с помощью сухих смесей азота и этана, полученных во ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, изменение ее фототока I_{ph} на расстоянии $h = 20 \text{ mm}$ от кюветы эквивалентно изменению I_{ph} , вызванному присутствием на оптическом пути этана с концентрацией 0.05 vol.%.

При расстояниях $h \geq 16 \text{ mm}$ шум и сопротивление образца оставались практически неизменными. При уменьшении расстояния (увеличении концентрации паров этанола) сопротивление R_0 уменьшалось и при минимальном зазоре 1 mm между ФД и жидкостью практически совпадало с величиной для ФД, погруженного в этанол. Можно предположить, что под воздействием адсорбированных на поверхности молекул происходит модификация зонной структуры вблизи поверхности, приводящая к изменению проводимости приповерхностного слоя [16]. При этом из-за большой толщины слоя $p\text{-InAsSbP}$ влиянием возможного проникновения молекул в направлении к объемному p - n -переходу (параллельно оси Z на рис. 1, а) мож-

но пренебречь. Таким образом, изменение сопротивления происходило вследствие возникновения и возрастания поверхностного тока утечки при уменьшении h .

Подтверждением этого предположения является зависимость шума прямого тока диода при фиксированном напряжении $U_{fb} = 4 \text{ mV}$ от высоты над поверхностью этанола (треугольники на рис. 3). Поскольку при изменении концентрации паров этанола объемное сопротивление ФД не меняется, спектральная плотность объемного токового шума также должна оставаться постоянной. Тот факт, что наблюдаемая экспериментально зависимость S_I при постоянном значении U_{fb} практически не зависит от h , указывает на то, что шум тока поверхностной утечки мал на всем интервале концентрации паров этанола, и наблюдаемый шум имеет объемную природу.

В режиме постоянного тока спектральная плотность шума прямого тока уменьшалась при приближении образца к поверхности этанола (кружки на рис. 3). По-видимому, это связано с тем, что по мере увеличения концентрации паров этанола все большая часть тока течет по поверхности образца, а его объемная составляющая, ответственная за флуктуации тока, уменьшается. Это свойство ФД можно использовать для определения состава анализата с помощью шумовых измерений, поскольку шум может оказаться более

чувствительным к аналиту, чем сопротивление, так как спектральная плотность шума S_I пропорциональна квадрату R_0 : $S_I \sim R_0^2$. Действительно, как видно из рис. 3, изменению сопротивления R_0 в 3.5 раза соответствует изменение спектральной плотности токового шума в режиме постоянного тока на порядок. Заметим, что частотные зависимости спектральной плотности шума во всех случаях имеют вид $S_I \sim 1/f$ (вставка к рис. 3).

Несмотря на то что модель, объясняющая полученные экспериментальные результаты, в настоящее время отсутствует, последовательные измерения шума и сопротивления позволяют, по-видимому, расширить функциональные возможности датчика за счет построения двумерной или даже трехмерной модели „образца“ аналита (в данном случае этанола или его паров), основанного на совокупности параметров R_0 , $S_I(I)$ и $S_I(U)$.

На наш взгляд, использование ФД на основе InAs с незащищенной поверхностью в качестве датчиков этанола и его паров имеет ряд преимуществ перед датчиками на основе нанопроволок из InAs. В пользу такого суждения служит прежде всего высокая надежность образца, не подверженного опасности разрушения при всплесках тока, нагреве или при контакте с потоком жидкости. Подобные образцы имеют многолетнюю наработку на отказ, подтвержденную их практическим использованием в ряде аналитических устройств [14,15]. Отличием диодов на основе InAsSbP/InAs от датчика на основе нанопроволок является также „обратная“ по отношению к нанопроволокам чувствительность, а именно убывание сопротивления в присутствии паров этанола (см. рис. 1–3) вместо возрастания. Исходя из этого нельзя с полной уверенностью утверждать, что конкретные причины изменения сопротивления в обоих случаях одинаковы, однако можно утверждать, что предлагаемый датчик на основе p -InAsSbP/ n -InAs, так же как и датчик, исследованный в [6], не будет селективным только к одному этанолу.

Не следует также забывать, что ФД по-прежнему в состоянии выполнять его исходные („классические“) функции и в атмосфере паров этанола, а именно детектировать или генерировать инфракрасное излучение на длине волны $3.4 \mu\text{m}$, что можно применять для создания части датчика/информационного канала, использующего традиционные оптические способы измерения концентрации углеводородов [14,15].

Благодарности

Авторы выражают благодарность А.А. Капралову, С.А. Карандашеву, А.А. Лаврову, М.А. Ременному и Г.Ю. Сотниковой, а также ООО „ИюффелеД“ за помощь при проведении данного исследования.

Финансирование работы

Часть работы, выполненная в University of Montpellier, CNRS, поддержана грантом CNRS IRP TeraMIR.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] В.И. Николаев, А.В. Алмаев, Б.О. Кушнарв, А.И. Печников, С.И. Степанов, А.В. Чикиряка, Р.Б. Тимашов, М.П. Щеглов, П.Н. Бутенко, Е.В. Черников, Письма в ЖТФ, **48** (14), 37 (2022). DOI: 10.21883/PJTF.2022.14.52869.19211 [V.I. Nikolaev, A.V. Almaev, B.O. Kushnarev, A.I. Pechnikov, S.I. Stepanov, A.V. Chikiryaka, R.B. Timashov, M.P. Scheglov, P.N. Butenko, E.V. Chernikov, Tech. Phys. Lett., **48** (7), 76 (2022). DOI: 10.21883/TPL.2022.07.54046.19211].
- [2] Л.Ю. Федоров, А.В. Ушаков, И.В. Карпов, Письма в ЖТФ, **48** (14), 18 (2022). DOI: 10.21883/PJTF.2022.14.52864.19197 [L.Yu. Fedorov, A.V. Ushakov, I.V. Karpov, Tech. Phys. Lett., **48** (7), 58 (2022). DOI: 10.21883/TPL.2022.07.54041.19197].
- [3] G. Scandurra, J. Smulko, L.B. Kish, Appl. Sci., **10** (17), 5818 (2020). DOI: 10.3390/app10175818
- [4] Y.-C. Lee, P.-L. Yang, Ch.I. Chang, W. Fang, Proceedings, **2** (13), 772 (2018). DOI: 10.3390/proceedings2130772
- [5] М.В. Лебедев, ФТП, **54** (7), 589 (2020). DOI: 10.21883/FTP.2020.07.49502.9390 [M.V. Lebedev, Semiconductors, **54** (7), 699 (2020). DOI: 10.1134/S1063782620070064].
- [6] V. Demontis, M. Rocci, M. Donarelli, R. Maiti, V. Zannier, F. Beltram, L. Sorba, S. Roddaro, F. Rossella, C. Baratto, Sensors, **19** (13), 2994 (2019). DOI: 10.3390/s19132994
- [7] M.A. Kinch, *State-of-the-art infrared detector technology* (SPIE, Bellingham—Washington, 2014), p. 280.
- [8] X. Du, B.T. Marozas, G.R. Savich, G.W. Wicks, J. Appl. Phys., **123** (21), 214504 (2018). DOI: 10.1063/1.5027637
- [9] А.В. Пенцов, С.В. Слободчиков, Н.М. Стусь, Г.М. Филаретова, *Способ получения фотодиодов*, авторское свидетельство 1840979, заявка № 3207490/28 (приоритет от 15.08.1988, опубл. 20.11.2014), бюл. № 32.
- [10] N. Dyakonova, S.A. Karandashev, M.E. Levinshtein, B.A. Matveev, M.A. Remennyi, Semicond. Sci. Technol., **33** (6), 065016 (2018). DOI: 10.1088/1361-6641/aac15d
- [11] G.P. Forcade, Ch.E. Valdivia, S. Molesky, S. Lu, A.W. Rodriguez, J.J. Krich, R. St-Gelais, K. Hinzer, Appl. Phys. Lett., **121** (19), 193903 (2022). DOI: 10.1063/5.0116806
- [12] H. Lin, Z. Zhou, H. Xie, Y. Sun, X. Chen, J. Hao, S. Hu, N. Dai, Phys. Status Solidi A, **218** (18), 2100281 (2021). DOI: 10.1002/pssa.202100281
- [13] A. Tkachuk, V. Tetyorkin, A. Sukach, in *2021 Int. Semiconductor Conf. (CAS)* (Romania, 2021), p. 279–282. DOI: 10.1109/CAS52836.2021.9604182

- [14] Б.А. Матвеев, Г.Ю. Сотникова, *Оптика и спектроскопия*, **127** (2), 300 (2019). DOI: 10.21883/OS.2019.08.48046.357-18 [B.A. Matveev, G.Yu. Sotnikova, *Opt. Spectrosc.*, **127** (2), 322 (2019). DOI: 10.1134/S0030400X19080198].
- [15] А.В. Загнитько, И.Д. Мацуков, В.В. Пименов, С.Е. Сальников, Д.Ю. Федин, В.И. Алексеев, С.М. Вельмакин, *ЖТФ*, **92** (6), 783 (2022). DOI: 10.21883/JTF.2022.06.52505.325-21 [A.V. Zagnit'ko, I.D. Matsukov, V.V. Pimenov, S.E. Sal'nikov, D.Yu. Fedin, V.I. Alekseev, S.M. Vel'makin, *Tech. Phys.*, **92** (6), 664 (2022). DOI: 10.21883/TP.2022.06.54410.325-21].
- [16] A. Tseng, D. Lynall, I. Savelyev, M. Blumin, S. Wang, H.E. Ruda, *Sensors*, **17** (7), 1640 (2017). DOI: 10.3390/s17071640