## 07.2;07.3

# Солнечно-слепые фотодиоды Шоттки на основе гетероструктур AIGaN:Si/AIN, выращенных методом плазменно-активированной молекулярно-пучковой эпитаксии

© А.Н. Семенов<sup>1</sup>, Д.В. Нечаев<sup>1</sup>, Д.С. Буренина<sup>1</sup>, И.П. Смирнова<sup>1</sup>, Ю.М. Задиранов<sup>1</sup>, М.М. Кулагина<sup>1</sup>, С.И. Трошков<sup>1</sup>, Н.М. Шмидт<sup>1</sup>, А.И. Лихачёв<sup>1</sup>, В.С. Калиновский<sup>1</sup>, Е.В. Контрош<sup>1</sup>, К.К. Прудченко<sup>1</sup>, А.В. Нагорный<sup>2</sup>, Е.В. Луценко<sup>2</sup>, В.Н. Жмерик<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия <sup>2</sup> Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь E-mail: semenov@beam.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 24 апреля 2024 г. В окончательной редакции 24 июня 2024 г. Принято к публикации 25 июня 2024 г.

Описываются солнечно-слепые фотодиоды Шоттки на основе гетероструктур AlN/Al<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>N/Al<sub>0.55</sub>Ga<sub>0.45</sub>N, выращенных методом плазменно-активированной молекулярно-пучковой эпитаксии на подложках *c*-сапфира с буферными слоями AlN. Для оценки концентраций прорастающих дислокаций, влияющих на токи утечки и спектральную чувствительность фотодиодов, использовались рентгенодифракционный анализ и химическое травление поверхности. Оптимизация конструкции фотодиодов позволила достигнуть фоточувствительности 51 mA/W в солнечно-слепом диапазоне ( $\lambda < 290$  nm) в фотовольтаическом режиме.

Ключевые слова: плазменно-активированная молекулярно-пучковая эпитаксия, солнечно-слепые фотодиоды Шоттки, AlGaN, прорастающие дислокации.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.20.58931.19972

Солнечно-слепые ультрафиолетовые (УФ) фотоприемники с чувствительностью в диапазоне длин волн меньше 290 nm необходимы для многих востребованных приложений, таких, например, как детектирование УФ-излучения в системах спектроскопии и от различных источников УФ-сигнала в атмосфере, а также в области физики высоких энергий при детектировании быстрой компоненты излучения кристаллов BaF<sub>2</sub> [1]. В солнечно-слепых фотоприемниках используются слои AlGaN с высоким содержанием алюминия (> 40 mol.%), для которых достижение р-типа проводимости весьма проблематично [2]. Поэтому фотодиоды с барьером Шоттки, в которых в отличие от p-i-n-фотодиодов используются лишь п-легированные слои, являются одним из наиболее перспективных типов солнечно-слепых фотоприемников [3]. Выходные характеристики фотоприемников во многом определяются токами утечки через эти приборы, уровень которых в AlGaN-фотодиодах может быть высоким из-за большой плотности прорастающих дислокаций (>  $10^9 \, \mathrm{cm}^{-2}$ ), возникающих при эпитаксиальном росте гетероструктур на подложках с-сапфира или кристаллического кремния [4]. Поэтому довольно большое внимание уделяется разработке методов подавления зарождения этих дислокаций, а также ограничения их распространения в направлении роста [5].

В настоящей работе исследуются фотодиоды Шоттки на основе гетероструктур *n*-AlGaN:Si/AlN, выращенных методом плазменно-активированной молекулярнопучковой эпитаксии (ПА МПЭ) на вицинальных подложках *с*-сапфира (разориентация  $0.2^{\circ}$  по отношению к плоскости *M*) с темплейтами и буферными слоями AlN. Темплейты выращивались как методом ПА МПЭ, так и методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (ГФЭ МО), что приводило к различным плотностям прорастающих дислокаций и, как следствие, к разным уровням токов утечки и спектральной чувствительности фотодиодов Шоттки.

Структура диода Шоттки схематически показана на рис. 1, а, параметры слоев приводятся в таблице. Особенности ПА МПЭ-роста зародышевых и буферных слоев AlN детально описаны в работе [6]. Верхние слои AlGaN: Si выращивались при температуре подложки  $T_{\rm S} = 700^{\circ}{\rm C}$  и различались толщиной, содержанием Al (55 и 70 mol.%) и уровнем легирования (см. таблицу). Номинально уровни легирования слоев с одинаковым содержанием алюминия были идентичны, разница в концентрациях электронов (см. таблицу) обусловлена, по-видимому, разными условиями встраивания Si из-за различий в буферных слоях. Рост слоев AlGaN проводился в металлобогащенных условиях с отношением потоков (Al+Ga)/N<sub>2</sub>=1.8 с периодическим прерыванием роста для испарения избыточного металла (Ga) [7]. После реактивного ионно-плазменного травления мезаструктур на нижний *n*-легированный слой Al<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>N:Si с помощью электронно-лучевого напыления осаждался *n*-контакт Ti (25 nm)/Al (80 nm)/Ti (60 nm)/Au (100 nm), который отжигался при температуре 900°С в течение 60 s, что обеспечивало получение омического контактного сопротивления  $\sim 8 \Omega \cdot \text{mm}$  [8]. Активные



Рис. 1. Схематическое изображение структуры диода Шоттки (а) и изменение концентрации электронов по глубине структуры (b).



**Рис. 2.** РЭМ-изображения поверхности структур, выращенных на буферном слое AlN(ПА МПЭ) (структуры A и B) (a) и буферном слое AlN(ГФЭ МО) (структура C) (b). На вставках приведены изображения после травления в H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

области представляли собой слаболегированные слои  $n-Al_{0.55}Ga_{0.45}N$ : Si толщиной 200 nm, на поверхность которых в качестве контактов Шоттки напылялись слои Ni (30 nm)/Au (100 nm) без вжигания. Диаметр этих контактов (активных областей фотодиодов) варьировался от 30 до 400  $\mu$ m.

Все структуры исследовались с использованием растровых электронных микроскопов (РЭМ) JSM 7001F (JEOL, Япония) и CamScan 4-88-DV-100 (Великобритания). Концентрации прорастающих дислокаций с винтовой и краевой компонентами, значения которых приведены в таблице, определялись соответственно на основе измерений полуширин ( $\omega$ ) симметричных (0002) и кососимметричных (10-15) рентгенодифракционных рефлексов [9]. Для оценки этих концентраций использовалась стандартная формула  $N = \omega^2/(4.35b^2)$  [10], где b — вектор Бюргерса либо винтовой, либо краевой дислокаций измерялись металлографическим методом, в котором гетероструктуры химически травились либо в H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> при температуре 160°C в течение 15 s, либо

в 20% растворе КОН при температуре  $90^{\circ}$ С в течение 5 min.

Концентрации носителей заряда в слоях AlGaN определялись с помощью ртутного зонда на тестовых структурах без контактов, для активной области Al<sub>0.55</sub>Ga<sub>0.45</sub>N дополнительно использовался C-V-метод на структурах с контактами (рис. 1, *b*). Спектры чувствительности фотодиодов измерялись при засветке структур перестраиваемым источником УФ-излучения со стороны подложки при нулевом внешнем напряжении (фотовольтаический режим).

На рис. 2 приведены РЭМ-изображения поверхностей эпитаксиальных гетероструктур фотодиодов Шоттки, демонстрирующие удовлетворительную планарную морфологию. При схожих чертах поверхности в гетероструктуре, выращенной на темплейте AlN(ГФЭ MO), наблюдались бо́льшие локальные неоднородности рельефа (провалы) (рис. 2, *b*), чем в гетероструктурах, выращенных на темплейтах AlN(ПА МПЭ) (рис. 2, *a*).

В таблице приводятся результаты оценок плотностей прорастающих дислокаций на основе данных рентгено-



**Рис. 3.** ВАХ исследуемых фотодиодов Шоттки (*a*) и их спектральные характеристики (*b*). *1* — структура *A* (фоточувствительность 24 mA/W), *2* — структура *B* (фоточувствительность 51 mA/W), *3* — структура *C* (фоточувствительность 40 mA/W). На вставке — зависимость спектральной фоточувствительности в логарифмическом масштабе.

Основные параметры структур диодов Шоттки

Структура	Буфер	Активная область		Широкозонное окно ( <i>n</i> -контактный слой)		Плотность дислокаций, ст <sup>-2</sup>	
		x	$n,  {\rm cm}^{-3}$	x	$n,  {\rm cm}^{-3}$	Краевые	Винтовые
Α	1 µm, ПА МПЭ	0.55	$\sim 5\cdot 10^{16}$	0.7	$> 5 \cdot 10^{17}$	$\sim 1\cdot 10^{10}$	$1\cdot 10^9$
В	2 µm, ПА МПЭ	0.55	$\sim 1\cdot 10^{16}$	0.7	$> 1 \cdot 10^{17}$	$7\cdot 10^9$	$6 \cdot 10^{8}$
С	2 µm, ГФЭ МО	0.55	$\sim 1\cdot 10^{16}$	0.7	$> 1 \cdot 10^{17}$	$1\cdot 10^9$	$5\cdot 10^8$

дифракционного анализа, которые показывают, что плотности краевых дислокаций в темплейте  $AlN(\Gamma\Phi\Im MO)$  почти на порядок ниже их плотностей в темплейте  $AlN(\Pi A M\Pi\Im)$ . При этом плотности винтовых дислокаций различаются лишь в 2 раза.

Для образцов с темплейтами AlN(ПА МПЭ) (образцы A и B) было обнаружено отсутствие признаков травления поверхности в ортофосфорной кислоте, несмотря на высокую плотность дислокаций. При использовании 20% раствора КОН, который обладает большей скоростью травления, наблюдалось заметное травление по всей поверхности образца. Однако селективность травления была недостаточной, что не позволило провести точный подсчет плотности ямок травления (дефектов). Лишь в структуре C, выращенной на темплейте AlN(Г $\Phi$ Э MO), металлографический метод в травителе Н<sub>3</sub>РО<sub>4</sub> позволил выявить винтовые и краевые дислокации, как показано на вставке к рис. 2, b. Винтовые и краевые прорастающие дислокации проявлялись в виде ямок травления, имеющих формы усеченных и остроконечных обратных пирамид соответственно (вставка к рис. 2, b). Оценки плотностей дислокаций совпали с оценками, полученными рентгенодифракционным методом.

Известно, что в случае темплейтов  $AlN(\Gamma \Phi \Theta MO)$  прорастающие дислокации имеют структуру открытого ядра (open core), что приводит к формированию *V*-образных дефектов в местах выхода дислокаций на поверхность, размеры которых увеличиваются при химическом травлении, что приводит к образованию наблюдаемых ямок травления [11]. Иной характер имеет поверхность слоев AlGaN, выращенных на темплейтах AlN(ПА МПЭ), что связано с более металлобогащенными стехиометрическими условиями, чем в случае ГФЭ МО, в которой используются, как правило, азотобогащенные условия. По-видимому, это является основной причиной формирования в этом случае прорастающих дислокаций с заполненным ядром (full core). Ранее дислокации с такой структурой были обнаружены с помощью просвечивающей электронной микроскопии в работе [12]. В результате планарность слоев AlGaN, выращенных на темплейтах AlN(ПА МПЭ), в местах выхода прорастающих дислокаций на поверхность не нарушается. Более того, эти места оказываются химически инертны к травлению в фосфорной кислоте.

На рис. 3 приведены темновые вольт-амперные характеристики (ВАХ) и спектральные характеристики для различных типов структур фотодиодов Шоттки. Как видно из рис. 3, a, разброс значений плотности темнового тока на обратной ветви ВАХ для структур превышает четыре порядка. Вопреки ожиданиям наименьшие значения плотности темнового тока (50 nA/cm<sup>2</sup> при -2 V) демонстрирует структура A с максимальной концентрацией дислокаций. Увеличение толщины буферного слоя и снижение плотности дислокаций в структуре B не привело к уменьшению плотности темнового тока. Наконец, структура C, показавшая минимальную

концентрацию прорастающих дислокаций, характеризуется максимальной плотностью темнового тока, который почти на два порядка выше, чем в остальных структурах. Это возрастание тока, скорее всего, связано с повышенной дефектностью межзеренных границ в слоях AlGaN, выращенных на темплейтах AlN(ГФЭ MO), что отчетливо наблюдается на РЭМ-изображении поверхности (рис. 2, *b*).

Из этих результатов следует отсутствие четкой корреляции между величинами плотностей темновых токов фотодиодов и прорастающих дислокаций в структуре. Это свидетельствует о сложной природе образования каналов проводимости в AlGaN с прорастающими дислокациями и их влияния на величины плотностей темновых токов, сопротивлений контактов в диодах Шоттки. Для дальнейших исследований этой взаимосвязи будут измерены пространственные карты токовых утечек с помощью атомно-силовой микроскопии.

На рис. 3, *b* показаны спектральные характеристики диодов Шоттки при нулевом смещении (на вставке приведены спектральные характеристики в логарифмическом масштабе). Все три диода демонстрируют максимум чувствительности на длине волны 272–274 nm, что соответствует ширине запрещенной зоны активного слоя Al<sub>0.55</sub>Ga<sub>0.45</sub>N.

Наименьшие значения фоточувствительности, несмотря на минимальные значения плотности темновых токов, продемонстрировала структура A (24 mA/W). По всей видимости, высокая плотность дислокаций в этой структуре привела к уменьшению диффузионной длины фотогенерированных носителей заряда, что снизило чувствительность фотодиода. Максимальное значение фоточувствительности (51 mA/W) было измерено в структуре B, чему способствовала относительно невысокая плотность дислокаций. Структура C показала чувствительность 40 mA/W.

Таким образом, в работе продемонстрирована возможность создания солнечно-слепых фотодиодов Шоттки на основе гетероперехода  $Al_{0.55}Ga_{0.45}N:Si/Al_{0.7}Ga_{0.3}N:Si$  с высокой спектральной чувствительностью (51 mA/W) на длине волны ~ 270 nm. Также установлено, что стандартный металлографический метод (травление в H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) по-разному выявляет прорастающие дислокации в темплейтах AlN/*c*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, выращенных с помощью ГФЭ МО и ПА МПЭ в металлобогащенных условиях. Если в первом случае применение этого метода не встречает проблем, то во втором случае поверхности темплейтов химически инертны, несмотря на наличие в них высокой плотности прорастающих дислокаций.

#### Благодарности

Электронно-микроскопические исследования частично выполнены с использованием оборудования Федерального центра коллективного пользования "Материаловедение и диагностика в передовых технологиях".

#### Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2022-1224 Био-Свет).

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- W. Fang, Q. Li, J. Li, Y. Li, Q. Zhang, R. Chen, M. Wang, F. Yun, T. Wang, Crystals, 13 (6), 915 (2023). DOI: 10.3390/cryst13060915
- [2] G. Namkoong, E. Trybus, K.K. Lee, M. Moseley,
  W.A. Doolittle, D.C. Look, Appl. Phys. Lett., 93 (17), 172112 (2008). DOI: 10.1063/1.3005640
- [3] N. Biyikli, O. Aytur, I. Kimukin, T. Tut, E. Ozbay, Appl. Phys. Lett., 81 (17), 3272 (2002). DOI: 10.1063/1.1516856
- [4] L. Gautam, J. Lee, G. Brown, M. Razeghi, IEEE J. Quantum Electron., 58 (3), 4000205 (2022).
   DOI: 10.1109/JQE.2022.3154475
- [5] S. Pharkphoumy, V. Janardhanam, T.-H. Jang, K.-H. Shim, C.-J. Choi, Electronics, **12** (4), 1049 (2023).
   DOI: 10.3390/electronics12041049
- [6] D.V. Nechaev, P.A. Aseev, V.N. Jmerik, P.N. Brunkov, Y.V. Kuznetsova, A.A. Sitnikova, V.V. Ratnikov, S.V. Ivanov, J. Cryst. Growth, **378**, 319 (2013). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2012.12.080
- [7] D.V. Nechaev, P.N. Brunkov, S.I. Troshkov, V.N. Jmerik, S.V. Ivanov, J. Cryst. Growth, 425, 9 (2015).
   DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2015.03.055
- [8] A.N. Semenov, D.V. Nechaev, D.S. Berezina, Yu.A. Guseva, M.M. Kulagina, I.P. Smirnova, Yu.M. Zadiranov, S.I. Troshkov, N.M. Shmidt, St. Petersburg Polytech. University J. Physics and Mathematic, 16 (1.3), 182 (2023). DOI: 10.18721/JPM.161.331
- [9] D. Hull, D.J. Bacon, *Introduction to dislocations*, 5th ed. (Elsevier, 2011).
- T. Metzger, R. Höpler, E. Born, O. Ambacher, M. Stutzmann, R. Stömmer, M. Schuster, H. Göbel, S. Christiansen, M. Albrecht, H.P. Strunk, Phil. Mag. A, 77 (4), 1013 (1998). DOI: 10.1080/01418619808221225
- [11] M.W. Moseley, A.A. Allerman, M.H. Crawford, J.J. Wierer, M.L. Smith, A.M. Armstrong, J. Appl. Phys., 117 (9), 095301 (2015). DOI: 10.1063/1.4908543
- [12] Z. Liliental-Weber, D. Zakharov, J. Jasinski, M.A. O'Keefe, H. Morkoc, Microsc. Microanal., 10 (1), 47 (2004). DOI: 10.1017/S1431927604040309