

Пассивация фотодиодов для инфракрасной области спектра спиртовым сульфидным раствором

© М.В. Лебедев¹, В.В. Шерстнев, Е.В. Куницына, И.А. Андреев, Ю.П. Яковлев

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

(Получена 30 сентября 2010 г. Принята к печати 22 октября 2010 г.)

Исследуется влияние обработки раствором сульфида натрия (Na_2S) в изопропиловом спирте на характеристики фотодиодов GaInAsSb/GaAlAsSb и InAs/InAsSbP , измеряемые при комнатной температуре. В результате обработки спиртовым сульфидным раствором плотность темнового тока фотодиодов GaInAsSb/GaAlAsSb при обратном смещении 0.1 В уменьшилась более чем в 25 раз, а фотодиодов InAs/InAsSbP — в 1.7 раза. При этом произведение сопротивления при нулевом смещении и площади устройства (R_0A) увеличивалось для фотодиодов GaInAsSb/GaAlAsSb от 1.0 до $25.6 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$, а для фотодиодов InAs/InAsSbP от $4.4 \cdot 10^{-2}$ до $7.3 \cdot 10^{-2} \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$. Данный метод пассивации обеспечивает долговременную стабильность характеристик фотодиодов.

1. Введение

В последние годы ведутся активные исследования фотодиодов для инфракрасной области спектра, выполненных на основе узкозонных полупроводников $A^{III}B^V$, таких, например, как GaSb и InAs [1,2]. Такие приборы представляют большой интерес для лазерной спектроскопии высокого разрешения, оптоволоконной связи, экологического мониторинга, медицины и других применений. Для повышения быстродействия размеры фотодиодов уменьшаются, вследствие чего темновой ток начинает определяться утечками через поверхностные состояния. Чтобы уменьшить поверхностные утечки, необходимо снизить плотность поверхностных состояний, обусловленных наличием на поверхности слоя естественного окисла и других дефектов. Наличие высокой плотности поверхностных состояний в запрещенной зоне вызывает закрепление (пиннинг) уровня Ферми вблизи середины запрещенной зоны, что приводит к существенному увеличению токов утечки. Поэтому пассивация поверхности таких полупроводников является одной из важнейших проблем оптоэлектронной технологии [3].

Пассивация в сульфидных растворах — это перспективная технология модификации электронных свойств поверхности узкозонных полупроводников $A^{III}B^V$ и улучшения характеристик полупроводниковых приборов. Было показано, что пассивация фотодиодов на основе GaSb в водных растворах сульфида аммония, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, позволяет уменьшить темновые токи на порядок [4]. Обработка в водных сульфидных растворах приводит к существенному снижению темнового тока мезодиодов на основе твердых растворов InAsSb [5], а также к существенному возрастанию фоточувствительности и внутренней квантовой эффективности фотодиодов InAsSbP/InAs [6]. В последнее время пассивация в водных растворах $(\text{NH}_2)_4\text{S}$ или Na_2S была успешно

применена для улучшения характеристик фотодиодов, выполненных на основе сверхрешеток InAs/GaAs [7–10]. В частности, после обработки в водном растворе сульфида аммония плотность темнового тока при обратном смещении при температуре жидкого азота была снижена более чем на 2 порядка, а сопротивление при нулевом смещении R_0 было увеличено почти на 2 порядка [7]. Фотодиоды на основе сверхрешеток InAs/GaSb после пассивации в водном растворе сульфида натрия и нанесения защитного покрытия из оксида кремния SiO_2 имели более высокое значение произведения R_0A из-за более высокого сопротивления боковых стенок прибора и при этом не деградировали [9]. Заметное улучшение характеристик GaInAsSb -фотодиодов наблюдалось и после пассивации в водном растворе тиацетамида [11].

Развиваются также и другие подходы к пассивации поверхности полупроводников $A^{III}B^V$, например, пассивация с использованием безводных растворов. В частности, была предложена пассивация поверхности $\text{GaSb}(100)$ в растворе сульфида натрия в бензоле, в котором присутствовали окислительные и комплексообразующие агенты [12]. Кроме того, было показано, что спиртовые сульфидные растворы обеспечивают более эффективную электронную пассивацию поверхности GaAs , чем водные растворы. При этом обеспечивается долговременная стабильность электронных свойств интерфейса полупроводник/сульфидное покрытие при выдержке в атмосфере даже при воздействии мощного лазерного излучения [13,14]. Обработка в спиртовых сульфидных растворах использовалась для улучшения характеристик различных полупроводниковых лазеров и оптических усилителей [15–18], а также для пассивации поверхности GaN [19,20].

В данной работе пассивация раствором сульфида натрия в изопропиловом спирте используется для улучшения измеряемых при комнатной температуре характеристик фотодиодов GaInAsSb/GaAlAsSb и InAs/InAsSbP для инфракрасной области спектра.

¹ E-mail: mlebv@triati.ioffe.ru

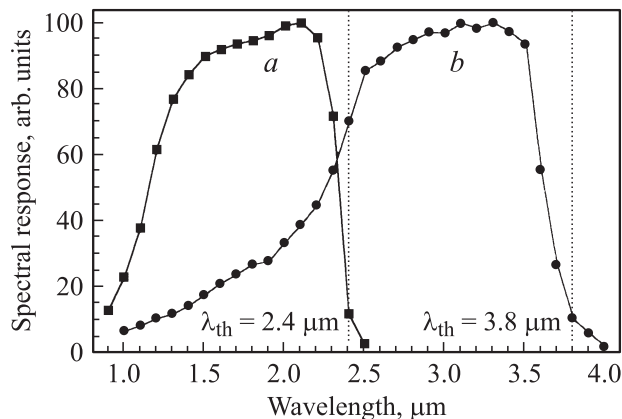


Рис. 1. Спектры фоточувствительности фотодиодов GaInAsSb/GaAlAsSb (a) и InAs/InAsSbP (b) при комнатной температуре.

2. Методика эксперимента

Фотодиодные структуры выращивались методом жидкофазной эпитаксии. Гетероструктуры, выращиваемые на подложке n -GaSb(100), состояли из активного слоя $\text{Ga}_{0.78}\text{In}_{0.22}\text{As}_{0.18}\text{Sb}_{0.82}$ толщиной 2.0 мкм и широкозонного слоя $\text{Ga}_{0.66}\text{Al}_{0.34}\text{As}_{0.025}\text{Sb}_{0.975}$ толщиной 1.5 мкм. Активный слой был легирован теллуrom до концентрации электронов $n = (1-5) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, а широкозонный слой — германием до концентрации дырок $p = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Рассогласование параметров решетки между слоями и подложкой GaSb при комнатной температуре не превышало $\Delta a/a = (2-5) \cdot 10^{-4}$. Гетероструктуры, выращиваемые на подложке n -InAs(100), состояли из активного слоя n -InAs толщиной 2 мкм, а также легированного цинком широкозонного слоя p -InAs $_{0.53}\text{Sb}_{0.16}\text{P}_{0.31}$ толщиной 1.5 мкм. Несоответствие параметров решетки слоя InAsSbP и подложки InAs при комнатной температуре не превышало $\Delta a/a = 5 \cdot 10^{-4}$. Фотодиоды в виде мезоструктур с чувствительной областью диаметром 300 мкм создавались посредством химического травления и последующего нанесения омических контактов.

Спектральное распределение фоточувствительности фотодиодов GaInAsSb/GaAlAsSb и InAs/InAsSbP при комнатной температуре показано на рис. 1. Как видно из рисунка, граничная длина волны фотодиодов GaInAsSb/GaAlAsSb, определяемая шириной запрещенной зоны активного слоя GaInAsSb ($E_g = 0.53 \text{ эВ}$), составила $\lambda_{\text{th}} = 2.4 \text{ мкм}$ при температуре $T = 300 \text{ К}$. Температурный коэффициент смещения длинноволнового края спектра фоточувствительности был равен 1.6 нм/К. Токовая монохроматическая чувствительность в максимуме спектра (на длине волны 2.0–2.1 мкм) достигала 0.8–1.0 А/Вт, что соответствует квантовой чувствительности 0.6–0.7. Для фотодиодов InAs/InAsSbP длинноволновый порог фоточувствительности был равен

$\lambda_{\text{th}} = 3.8 \text{ мкм}$ при $T = 300 \text{ К}$. Коэффициент сдвига длинноволнового края спектра при изменении температуры имел значение 3.0 нм/К. Токовая монохроматическая чувствительность в максимуме спектра (на длине волны 3.1–3.4 мкм) составляла 1.4–1.6 А/Вт, что соответствует квантовой эффективности 0.5–0.6.

Фотодиоды погружались в растворы сульфида натрия ($\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$). После обработки в течение 2 мин приборы высушивались на воздухе. В качестве спиртового раствора использовался насыщенный раствор Na_2S в изопропиловом спирте ($i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$) [13]. Для сравнения аналогичные фотодиоды обрабатывались в насыщенном водном растворе сульфида натрия [21].

3. Результаты

Вольт-амперные характеристики неактивированных и активированных фотодиодов, измеренные при комнатной температуре при низких обратных напряжениях сме-

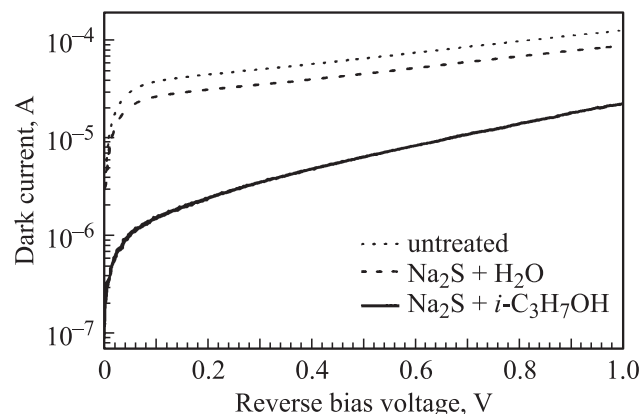


Рис. 2. Обратные ветви вольт-амперных характеристик при 300 К фотодиодов GaInAsSb/GaAlAsSb до сульфидной обработки, а также после обработки растворами $\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ или $\text{Na}_2\text{S} + i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$.

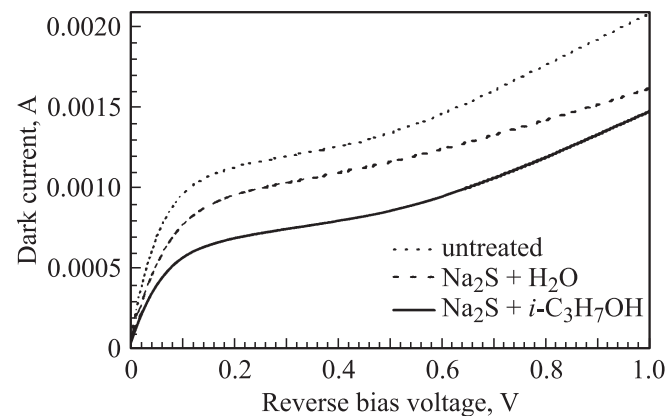


Рис. 3. Обратные ветви вольт-амперных характеристик при 300 К фотодиодов InAs/InAsSbP до сульфидной обработки, а также после обработки растворами $\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ или $\text{Na}_2\text{S} + i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$.

шения, до 1.0 В, представлены на рис. 2 и 3. До сульфидной обработки темновой ток довольно высок и включает в себя сильный ток поверхностных утечек, что характерно для всех приборов, созданных на основе узкозонных полупроводников $A^{III}B^V$. В частности, при обратном смещении 0.1 В для фотодиодов GaInAsSb/GaAlAsSb и InAs/InAsSbP величины темнового тока составляли соответственно $3.9 \cdot 10^{-5}$ и $9.5 \cdot 10^{-4}$ А. После обработки водным раствором сульфида натрия темновой ток фотодиодов GaInAsSb/GaAlAsSb при обратном напряжении $U = 0.1$ В уменьшился до $2.7 \cdot 10^{-5}$ А (рис. 2), а для фотодиодов InAs/InAsSbP — до $7.6 \cdot 10^{-4}$ А (рис. 3). Однако более низкие значения темнового тока были получены после обработки фотодиодов раствором Na_2S в $i-C_3H_7OH$ (рис. 2, 3). В частности, при обратном напряжении смещения $U = 0.1$ В темновой ток фотодиодов GaInAsSb/GaAlAsSb уменьшился до $1.5 \cdot 10^{-6}$ А, а темновой ток фотодиодов InAs/InAsSbP — до $5.7 \cdot 10^{-4}$ А. Таким образом, после обработки фотодиодов GaInAsSb/GaAlAsSb раствором Na_2S в $i-C_3H_7OH$ плотность темнового тока при обратном смещении 0.1 В снизилась с $5.5 \cdot 10^{-2}$ до $2.1 \cdot 10^{-3}$ А/см². После обработки фотодиодов InAs/InAsSbP раствором сульфида натрия в изопропиловом спирте плотность темнового тока при обратном смещении $U = 0.1$ В уменьшилась с 1.34 до $8.1 \cdot 10^{-1}$ А/см². При этом улучшенные вольт-амперные характеристики пассивированных приборов не деградируют в течение 4 лет.

Сульфидная пассивация оказывает заметное влияние на дифференциальное сопротивление фотодиодов при нулевом смещении (R_0) и соответственно на произведение сопротивления при нулевом смещении и площади активной поверхности фотодиода (R_0A). При комнатной температуре после пассивации водным раствором сульфида натрия ($Na_2S + H_2O$) значения произведения R_0A составили 1.5 Ом · см² для фотодиодов GaInAsSb/GaAlAsSb и $5.3 \cdot 10^{-2}$ Ом · см² для фотодиодов InAs/InAsSbP. Соответствующие значения для непассивированных фотодиодов составили 1.0 и $4.4 \cdot 10^{-2}$ Ом · см². После пассивации спиртовым сульфидным раствором ($Na_2S + i-C_3H_7OH$) значения произведения R_0A возросли до 25.6 и $7.3 \cdot 10^{-2}$ Ом · см² для фотодиодов GaInAsSb/GaAlAsSb и InAs/InAsSbP соответственно.

4. Обсуждение результатов

Как известно, для фотодиодов GaInAsSb/GaAlAsSb и InAs/InAsSbP с малой фоточувствительной поверхностью ($A \leq (7-9) \cdot 10^{-4}$ см², что соответствует диаметру мезы $d \leq 300-350$ мкм) значения обратного темнового тока в существенной степени определяются поверхностными токами утечки, обусловленными высокой плотностью поверхностных состояний [4]. Сульфидная пассивация вызывает существенное снижение поверхностных

токов утечки за счет снижения плотности поверхностных состояний и скорости поверхностной рекомбинации. В результате полный обратный темновой ток фотодиодов уменьшается без изменения объемных характеристик. Было установлено, что обработка насыщенным спиртовым сульфидным раствором ($Na_2S + i-C_3H_7OH$) снижает темновой ток при комнатной температуре как фотодиодов GaInAsSb/GaAlAsSb, так и фотодиодов InAs/InAsSbP при низких обратных смещениях в большей степени, чем обработка водным сульфидным раствором ($Na_2S + H_2O$). Это можно объяснить следующим образом.

В ходе обработки полупроводника сульфидными растворами на поверхности адсорбируются в основном ионы HS^- . При нахождении ионов в водном или спиртовом растворе их химические свойства и реакционная способность будут изменяться из-за электростатического взаимодействия и формирования водородных связей с полярными молекулами растворителя. Соответственно химические свойства ионов HS^- в водном или спиртовом растворе будут принципиально различными. Поэтому механизм взаимодействия таких сольватированных ионов с поверхностными атомами полупроводника должен зависеть от растворителя, как было показано на примере процессов, протекающих на границах GaAs(100)/сульфидные растворы [22–24].

Кроме того, было показано, что для обеспечения электронной пассивации поверхности полупроводника необходимо наличие акцепторов электронов в пассивирующем растворе [12]. Согласно квантово-химическим расчетам, выполненным в рамках теории функционала плотности [22,23], гидратированные сульфид-ионы HS^- (т.е. сольватированные молекулами воды в водном растворе) в одинаковой степени способны отдавать и принимать электроны в химических реакциях. При этом молекулы воды, формирующие гидратные оболочки вокруг ионов HS^- , не могут ни принимать, ни отдавать электроны. Поэтому при взаимодействии поверхности полупроводника с водным сульфидным раствором локализованный на поверхностных состояниях заряд может перейти только на атомы серы ионов HS^- , которые остаются на поверхности после адсорбции. Соответственно заряд поверхностных состояний остается неизменным после сульфидной пассивации. Некоторое снижение скорости поверхностной рекомбинации и темнового тока в данном случае связано со сдвигом уровня поверхностного состояния вследствие химического взаимодействия с гидратированным ионом HS^- . С другой стороны, ионы HS^- , сольватированные молекулами спирта, могут легко отдавать электроны, но совершенно не способны принимать их, в то время как молекулы спирта, образующие сольватные оболочки вокруг сульфид-ионов, могут легко принимать электроны [22,23]. Поэтому молекулы спирта из сольватных оболочек могут выступать в качестве акцепторов электронов и заряд с поверхностных состояний может переходить на молекулы растворителя, оставаясь после этого в растворе или

уходя в газовую фазу. В результате снижение скорости поверхностной рекомбинации и темнового тока при пассивации спиртовым сульфидным раствором будет более существенным, чем при пассивации водным сульфидным раствором.

Следует отметить, что сульфидная пассивация влияет сильнее на характеристики фотодиодов GaInAsSb/GaAlAsSb, чем фотодиодов InAs/InAsSbP. Как было показано выше, обработка раствором Na₂S в изопропиловом спирте приводит к снижению плотности обратного тока фотодиодов GaInAsSb/GaAlAsSb при обратном смещении 0.1 В более чем в 25 раз, в то время как фотодиодов InAs/InAsSbP — только в 1.7 раза. При этом и произведение R_0A фотодиодов GaInAsSb/GaAlAsSb возрастает после пассивации в большей степени, чем фотодиодов InAs/InAsSbP. Данный факт связан с фундаментальными физическими свойствами твердых растворов на основе GaSb и InAs. Ширина запрещенной зоны InAs меньше, чем GaSb. Поэтому в приборах, созданных из твердых растворов на основе InAs, объемная компонента темнового тока будет существенно выше, чем в устройствах, изготовленных из твердых растворов на основе GaSb. Сульфидная пассивация приводит к существенному снижению поверхностной компоненты темнового тока, но не влияет на объемную компоненту.

5. Заключение

Показана возможность пассивации фотодиодов GaInAsSb/GaAlAsSb и InAs/InAsSbP раствором сульфида натрия в изопропиловом спирте. Вследствие эффективного подавления поверхностных токов утечки в пассивированных приборах удалось существенно снизить величину темнового тока и увеличить произведение сопротивления при нулевом смещении на площадь активной поверхности фотодиодов R_0A , измеренные при комнатной температуре. Было показано, что пассивация насыщенным спиртовым раствором сульфида натрия обеспечивает более существенное улучшение характеристик, чем пассивация насыщенным водным раствором сульфида натрия. Обработка в сульфидных растворах оказывает более заметное влияние на характеристики фотодиодов GaInAsSb/GaAlAsSb, чем фотодиодов InAs/InAsSbP.

Работа частично поддержана программой президиума РАН № 27 „Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов“, грантами РФФИ № 10-02-93110-НЦНИЛ_а, 10-02-00548_а, 09-08-91224-СТ_а, 11-02-00650_а, 11-03-00387_а, 11-07-00691_а, а также государственными контрактами № 02.740.11.0445 и № 7757p/11304.

Список литературы

- [1] M.H.M. Reddy, J.T. Olesberg, C. Cao, J.P. Prineas. *Semicond. Sci. Technol.*, **21**, 267 (2006).

- [2] Yu.P. Yakovlev, I.A. Andreev, S.S. Kizhayevev, E.V. Kunitsyna, M.P. Mikhailova. *Proc. SPIE*, **6636**, 66360D (2007).
- [3] I. Shafir, M. Katz, A. Sher, A. Raizman, A. Zussman, M. Nathan. *Semicond. Sci. Technol.*, **24**, 045 004 (2010).
- [4] И.А. Андреев, Е.В. Куницына, В.М. Лантратов, Т.В. Львова, М.П. Михайлова, Ю.П. Яковлев. *ФТП*, **31**, 653 (1997).
- [5] X.Y. Gong, T. Yamaguchi, H. Kan, T. Makino, K. Oshimo, M. Aoyama, M. Kumagawa, N.L. Rowell. *Appl. Surf. Sci.*, **113–114**, 388 (1997).
- [6] X.Y. Gong, T. Yamaguchi, H. Kan, T. Makino, T. Iida, T. Kato, M. Aoyama, Y. Suzuki, N. Sanada, Y. Fukuda, M. Kumagawa. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 55 (1998).
- [7] A. Gin, Y. Wei, A. Hood, A. Bajowala, V. Yazdanpanah, M. Razeghi, M. Tidrow. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 2037 (2004).
- [8] E. Plis, J.-B. Rodriguez, S.J. Lee S. Krishna. *Electron. Lett.*, **42**, 1248 (2006).
- [9] P.Y. Delaunay, A. Hood, B.M. Nguyen, D. Hoffman, Y. Wei, M. Razeghi. *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 091 112 (2007).
- [10] J. Hoffmann, T. Lehnert, D. Hoffmann, H. Fouckhardt. *Semicond. Sci. Technol.*, **24**, 065 008 (2008).
- [11] A. Salesse, A. Joulie, P. Calas, J. Neito, F. Chevrier, Y. Cuminal, G. Ferblantier, P. Christol. *Phys. Status Solidi C*, **4**, 1508 (2007).
- [12] Z.Y. Liu, T.F. Kuech, D.A. Saulys. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 2587 (2003).
- [13] V.N. Bessolov, E.V. Konenkova, M.V. Lebedev. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **14**, 2761 (1996).
- [14] V.N. Bessolov, M.V. Lebedev, A.F. Ivankov, W. Bauhofer, D.R.T. Zahn. *Appl. Surf. Sci.*, **133**, 17 (1998).
- [15] V.N. Bessolov, M.V. Lebedev, Yu.M. Shernyakov, B.V. Tsarenkov. *Mater. Sci. Engin. B*, **44**, 380 (1997).
- [16] R. Hakimi, M.C. Amann. *Semicond. Sci. Technol.*, **12**, 778 (1997).
- [17] K. Amarnath, R. Grover, S. Kanakaraju, P.-T. Ho. *IEEE Phot. Technol. Lett.*, **17**, 2280 (2005).
- [18] R.W. Lambert, T. Ayling, A.F. Hendry, J.M. Carson, D.A. Barrow, S. McHendry, C.J. Scott, A. McKee, W. Meredith. *J. Lightwave Technol.*, **24**, 956 (2006).
- [19] C. Huh, S.-W. Kim, H.-S. Kim, I.-H. Lee, S.-J. Park. *J. Appl. Phys.*, **87**, 4591 (2000).
- [20] G.L. Martinez, M.R. Curiel, B.J. Skromme, R.J. Molnar. *J. Electron. Mater.*, **29**, 325 (2000).
- [21] C.J. Sandroff, R.N. Nottenburg, J.C. Bischoff, R. Bhat. *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 33 (1987).
- [22] M.V. Lebedev. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 5427 (2001).
- [23] M.V. Lebedev. *Chem. Phys. Lett.*, **419**, 96 (2006).
- [24] M.V. Lebedev. *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 8016 (2008).

Редактор Л.В. Шаронова

Passivation of infrared photodiodes with alcoholic sulfide solution

*M.V. Lebedev, V.V. Sherstnev, E.V. Kunitsyna,
I.A. Andreev, Yu.P. Yakovlev*

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The effect of passivation with the solution of Na_2S in isopropyl alcohol on the roomtemperature characteristics of the GaInAsSb/GaAlAsSb and InAs/InAsSbP photodiodes is investigated. After such a treatment the dark current density of the GaSb-based devices at the reverse bias of 0.1 V is reduced from $5.5 \cdot 10^{-2}$ to $2.1 \cdot 10^{-3}$ A/cm² and a zero-bias resistance–area product (R_0A) is improved from 1.0 to $25.6 \Omega \cdot \text{cm}^2$. For the InAs-based photodiodes the dark current density at the reverse bias 0.1 V is decreased from 1.34 to $8.1 \cdot 10^{-1}$ A/cm², while the R_0A value increases from $4.4 \cdot 10^{-2}$ to $7.3 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}^2$. The method offers a long-term stability of the photodiode performance.