

ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ПОВЕРХНОСТНО-БАРЬЕРНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ InP С МИКРОРЕЛЬЕФНОЙ ГРАНИЦЕЙ РАЗДЕЛА

Е. В. Басюк, Н. Л. Дмитрук, О. И. Маева

Институт полупроводников Академии наук Украины, 252650, Киев, Украина
(Получена 28.05.1992. Принята к печати 6.08.1992)

Исследована фоточувствительность поверхностно-барьерных структур (ПБС) на основе InP с промежуточным тонким слоем собственного окисла ($d \approx 50+60$ Å). Повышение рентабельности использования падающего излучения осуществлялось путем применения текстурированной (микрорельефной) границы раздела ПБС, а оптимизация рекомбинационных и транспортных свойств (увеличение эффективной высоты барьера, уменьшение обратных темновых токов и плотности поверхностных электронных состояний (ПЭС)) достигалось пассивацией границы раздела путем введения между металлом и полупроводником тонких промежуточных слоев собственных гидротермальных окислов и сульфидирования в водном 2*N*-растворе $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Достигнуто увеличение фоточувствительности ПБС в 3+5 раз в актуальной области длин волн ($\lambda = 0.3+1.0$ мкм) и резкое возрастание фототока в коротковолновой области спектра ($\lambda < 0.5$ мкм). Последнее обстоятельство связано с уменьшением рекомбинационных потерь в области пространственного заряда и на границе раздела из-за улучшения ее структуры и электронных свойств в результате анизотропного травления и пассивации ПЭС.

Введение. Повышение фоточувствительности поверхностно-барьерных структур (ПБС), изготовленных на основе полупроводников $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ и, в частности, InP, является актуальным в опто- и фотоэлектронике. Для достижения поставленной задачи нами использовались два пути: 1) повышение рентабельности использования падающего излучения из-за уменьшения потерь, связанных с отражением, путем применения полупроводника с текстурированными (микрорельефными) поверхностями [1, 2]; 2) оптимизация рекомбинационных и транспортных свойств барьеров Шоттки за счет увеличения эффективной высоты барьера, уменьшения обратных темновых токов, плотности поверхностных электронных состояний (ПЭС) на границе раздела и скорости поверхностной рекомбинации.

Проблема увеличения эффективной высоты барьера и уменьшения обратных темновых токов ПБС на основе InP решалась введением между металлом и полупроводником тонких промежуточных слоев собственного окислов (СО) толщиной $d \approx 50+60$ Å. Известны способы химического [3, 4], фотохимического [5, 6] окисления полупроводника, которые позволяют получить окисный слой однородного состава, а диоды Шоттки, полученные последующим напылением металла, обладают большей эффективной высотой барьера и меньшими токами утечки по сравнению с диодами без промежуточного слоя.

Улучшение электронных свойств границы раздела (снижение плотности ПЭС и скорости поверхностной рекомбинации) достигалось пассивированием поверхности InP в водном растворе сульфидов по методике, близкой к [7-9] для GaAs и [10-12] для InP.

1. Методика эксперимента и образцы

Изготовление барьеров Шоттки Au—InP базировалось на технологии, обеспечивающей воспроизводимость, временную и термическую стабильность пара-

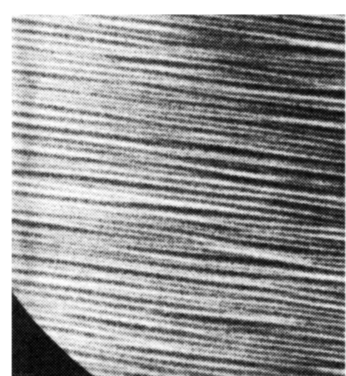


Рис. 1. Поверхность InP (100) после анизотропного травления в концентрированной HCl. Время травления 4 мин.

метров формируемых структур, к которым относятся плотность ПЭС на границе раздела, высота потенциального барьера, параметр неидеальности и др. Она заключалась в предварительной отмывке образцов в органических растворителях, снятия нарушенного слоя и химической полировке в растворе $\text{HNO}_3 : \text{HCl} = 1 : 1$. Последующее травление в концентрированной HCl использовалось для получения микрорельефных поверхностей. Последовательные стадии зарождения и развития микрорельефа осуществлялись путем увеличения времени травления. Морфология полученного микрорельефа изучалась с помощью растрового электронного микроскопа. Фигуры травления представляют собой систему практически параллельных канавок высотой $1.0 \div 1.5$ мкм и периодом $15 \div 20$ мкм. Увеличение времени травления приводит к углублению канавок и к увеличению их протяженности (рис. 1). Стравливание естественного окисла и последующее гидротермальное окисление микрорельефных поверхно-

стей осуществлялось по методике [13]. Пассивация InP с помощью сульфидирования производилась путем погружения структур в 2 N-водный раствор $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ на $10 - 20$ с при комнатной температуре. После сульфидирования структуры промывались в деионизованной воде и высушивались [9]. Поверхностно-барьерные структуры создавались вакуумным напылением Au на подогретую до $\approx +110^\circ\text{C}$ подложку через маску с диаметром отверстий 1.2 мм. Омические контакты получали вплавлением In на тыльную сторону структур. Параметры барьеров Шоттки контролировались по вольт-амперным (ВАХ) и вольт-фарадным (ВФХ) характеристикам. Освещение ПБС проводилось лампой ДКСШ-1000 через монохроматор ДМР-4. Спектральные характеристики фототока короткого замыкания измерялись в диапазоне длин волн $0.3 \div 1.0$ мкм, когда коэффициент поглощения света в InP изменялся от $7 \cdot 10^5$ до $1 \cdot 10^2 \text{ см}^{-1}$ [14].

2. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 2 представлены измеренные зависимости коэффициента отражения для химически полированной (кривая 1) и микрорельефной границы раздела (кривая 2, см. рис. 1), а также рассчитанный нами коэффициент отражения для плоской системы «пленка Au—CO—n-InP» (кривая 3) и пропускание T_1 (кривая 4) плоской пленки Au на n-InP из работы [15]. Экспресс-контроль качества микрорельефа осуществлялся по спектру отражения света в широком диапазоне длин волн $\lambda = 2 \div 20$ мкм [2]. Наличие рельефа приводит к монотонному уменьшению коэффициента зеркального отражения в области спектра, где длина волны падающего излучения сравнима или меньше среднего размера микрорельефа. Приготовленная по описанной выше методике микрорельефная поверхность уменьшает коэффициент отражения до $\approx 3\%$. Снижение же коэффициента отражения для химически полированной поверхности по сравнению с коэффициентом отражения механически полированной можно объяснить влиянием пленки CO толщиной $d \approx 50 \div 60$ Å на фронтальной стороне структуры, играющей роль просветляющего покрытия.

На рис. 3 представлены спектральные характеристики фототока короткого замыкания ПБС, приведенные к постоянному количеству квантов света, падающих на барьер Au—CO—n-InP, для разных стадий развития рельефа. Отличительным свойством спектров фототока микрорельефных ПБС по сравнению

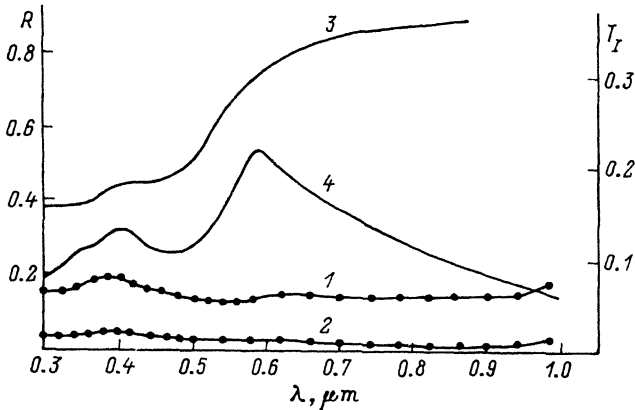


Рис. 2. Спектральная зависимость коэффициента отражения для химически полированной (1) и микрорельефной (2) (см. рис. 1) границы раздела n -InP—CO, рассчитанная зависимость $R(\lambda)$ для плоской системы «пленка Au—Co— n -InP» (3) и пропускание T_T для плоской границы «пленка Au— n -InP» (4), взятое из [15].

с плоскими является: 1) увеличение фоточувствительности в $3 \div 5$ раз; 2) резкое возрастание фототока в коротковолновой области спектра ($\lambda < 0.5$ мкм) для определенной стадии развития микрорельефа. Увеличение i_{ph} ПБС по мере развития рельефа во всей области длин волн можно прежде всего объяснить влиянием профилирования поверхности за счет эффекта многократного отражения от фронтальных поверхностей Au и InP.

Длинноволновый край спектра фототока i_{ph} определяется зависимостью $T_T(\lambda)$, уровнем легирования полупроводника, диффузионной длиной L_p и скоростью поверхностной рекомбинации на обеих поверхностях. Нами был выбран оптимальный уровень легирования монокристаллического n -InP ($4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$) во избежание потерь за счет уменьшения эффективности сбора фотогенерируемых носителей в красной области спектра ($N_d > 10^{16} \text{ см}^{-3}$) или увеличения последовательного сопротивления ПБС ($N_d < 10^{16} \text{ см}^{-3}$). На самом краю спектральной зависимости ($0.9 \div 1.0$ мкм) могут проявляться эффекты многократного полного внутреннего

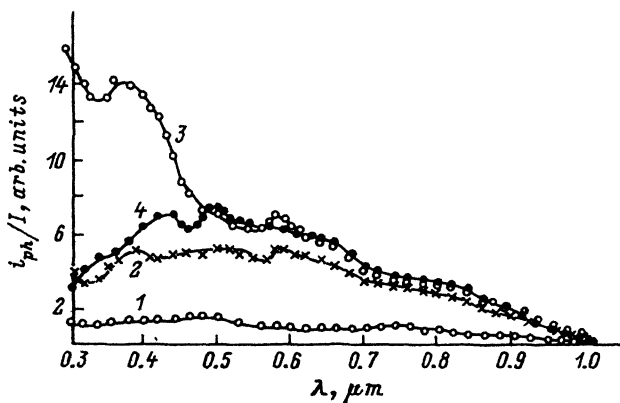


Рис. 3. Спектральные характеристики фототока i_{ph} ПБС Au—CO— n -InP (100) ($N_d = 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$) с химически полированной (1) и микрорельефной границей раздела; время постадийного микропрофилирования, мин: 2—3, 3—4 (см. фото), 4—5.

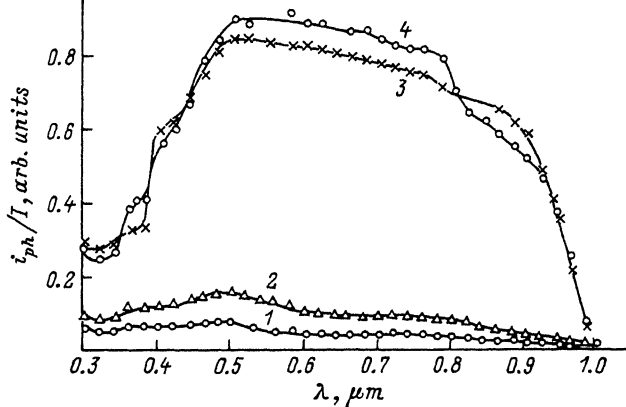


Рис. 4. Спектральные характеристики фототока i_{ph} ПБС с химически полированной поверхностью, окисленной гидротермальным способом (1, 2) и поверхностью, подвергнутой после окисления сульфидированию (3, 4).

отражения от тыльной и боковой поверхностей («захват» света полупроводником), увеличивающие долю поглощенного в полупроводнике света. Наличие диэлектрической пленки и рельефа и на тыльной поверхности усиливает эти эффекты [16]. Все это в сочетании с уменьшением плотности ПЭС увеличивает фоточувствительность в ИК области. Наиболее эффективной в этом смысле является пассивация сульфидированием (рис. 4, 5).

Известно, что коротковолновый спад спектральной чувствительности ПБС в значительной степени связан с рекомбинационными потерями, обусловленными рекомбинацией в ОПЗ, на границе раздела, и особенно переносом горячих основных носителей тока в металл [17–18]. В коротковолновой области, где коэффициент поглощения достигает значения $K = 7 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$, поведение i_{ph} различно для разных стадий развития микрорельефа (рис. 3, кривая 3) и разных способов пассивации (рис. 4, 5).

Резкое увеличение фоточувствительности, наблюдаемое в коротковолновой области спектра ($\lambda < 0.5 \text{ мкм}$), для промежуточной стадии профилирования (рис. 3, кривая 3) связано, по-видимому, с улучшением структуры из-за удаления в процессе анизотропного травления дефектных областей полупроводника, что

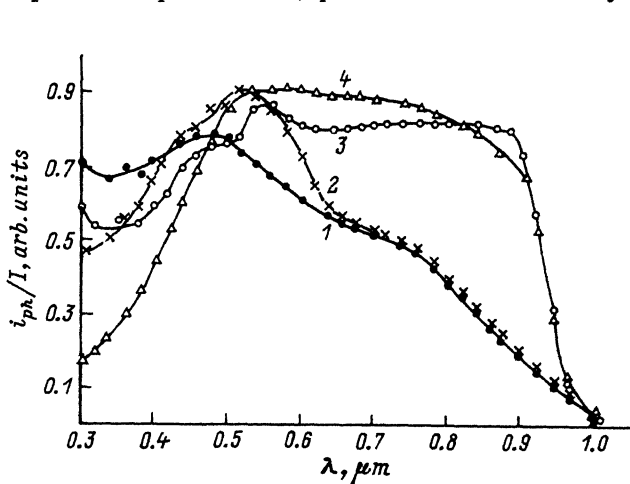


Рис. 5. То же, что и на рис. 4 для микрорельефной границы раздела.

Вид обработки	$\varphi_B^{ФХ}$, В	$\varphi_B^{ВХ}$, В	<i>n</i>	N_{ss} , 10^{12} см ⁻² · В ⁻¹
Плоская граница раздела, химическая полировка, гидротермальное окисление	0.68 ± 0.06	0.63 ± 0.04	1.9	5.0 ± 0.6
То же и сульфидирование	0.66 ± 0.06	0.58 ± 0.04	1.5	2.9 ± 0.6
Микрополированная граница раздела, гидротермальное окисление	0.62 ± 0.06	0.61 ± 0.04	2.2	6.8 ± 0.8
То же и сульфидирование	0.60 ± 0.06	0.53 ± 0.04	2.3	6.6 ± 0.8

способствует снижению рекомбинационных потерь [19, 20]. Электронные свойства ПБС с границей раздела, подвергнутой гидротермальному окислению и сульфидированию, представлены в таблице.

Основываясь на данных по электронным свойствам исследуемых ПБС, можно утверждать, что вид спектральных зависимостей i_{ph} существенно зависит от толщины диэлектрического слоя, высоты потенциального барьера для основных и неосновных носителей заряда и концентрации ПЭС и ловушек в окисле, участвующих в переносе фототока. Увеличение толщины зазора приводит к уменьшению коэффициента прозрачности для носителей тока и, следовательно, к увеличению эффективной высоты барьера для основных носителей, уменьшая тем самым потери в ОПЗ. Кроме того, для увеличения фототока благоприятным является уменьшение толщины слоя диэлектрика до оптимальной величины $\approx 50 \div 60$ Å. Особенно заметна эта тенденция в спектрах фоточувствительности для сульфидированной плоской (рис. 4) и микрорельефной границы раздела (рис. 5) в коротковолновой области ($\lambda < 0.5$ мкм).

В процессе сульфидирования поверхности InP в растворе $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, имеющем слабощелочную реакцию, происходит выщелачивание фосфат-анионов из поверхностного слоя InP, состоящего (для используемых нами предварительных обработок) из оксидной фазы, имеющей в своем составе преимущественно InPO_4 [21]. Освободившиеся валентности In внутри приповерхностного слоя связываются, благодаря действию сульфид-ионов, серными мостиками $\text{In} - \text{S} - \text{In}$, а свободные валентности крайних поверхностных атомов In блокируются атомами серы по схеме: $\text{In} - \text{S} - \text{H}$ или $-\text{In} - \text{S}$, что приводит к уплотнению рыхлого поверхностного слоя. Можно предположить реакцию $2\text{InPO}_4 + 3\text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{In}_2\text{S}_3 + 2\text{Na}_3\text{PO}_4$ как конечный результат действия сульфидирования. Замена оксидной фазы InPO_4 на In_2S_3 в поверхностном слое, по-видимому, приводит к насыщению свободных валентностей атомов In и образованию более совершенной границы раздела. Заметим, что важность ковалентно связанной серы (сильная связь) в механизме пассивации была подтверждена оже-анализом для GaAs-подложки, пассивированной в растворе $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [8]. Это эффективный путь уменьшить количество активных центров на поверхности и тем самым снизить скорость поверхностной рекомбинации. Оба фактора — уменьшение толщины промежуточного оксидного слоя и насыщение поверхностных связей отчетливо проявляются в спектральной зависимости i_{ph} для плоской границы раздела соответственно в коротковолновой ее части и в средней длинноволновой (см. рис. 4 и таблицу). Для того чтобы достигнуть стабильного эффекта поверхностной пассивации, необходимо, чтобы образовался химически стойкий поверхностный слой, устойчивый к реокислению на воздухе или в воде. Рис. 5 иллюстрирует стабильность эффекта сульфидирования, несмотря на реокисление при промывке в деонизованной воде (увеличение *n* и N_{ss} , см. таблицу).

Эффект многократного полного внутреннего отражения света от боковых, фронтальной и тыльной поверхностей в области 0.9—1.0 мкм наиболее отчетливо проявляется на сульфидированных ПБС (рис. 4, 5), обладающих меньшей плотностью граничных ПЭС и меньшей скоростью поверхностной рекомбинации.

Выводы. 1. Использование микрорельефной границы раздела с туннельно-тонким промежуточным оксидным слоем позволяет увеличить в 3÷5 раз фоточувствительность ПБС на основе n -InP и Au и расширить ее в УФ области.

2. Увеличение спектральной чувствительности во всей области спектра вследствие микропрофилирования и сульфидирования происходит за счет уменьшения отражения и увеличения поглощенного света в полупроводнике в результате суммарного действия эффектов многократного отражения от фронтальной поверхности и многократного полного внутреннего отражения от тыльной и боковой поверхностей, а также пассивации поверхностных электронных состояний.

3. Увеличение эффективности преобразования коротковолнового света в фототок связано с уменьшением рекомбинационных потерь на границе раздела из-за улучшения ее структуры и электронных свойств вследствие анизотропного травления. Особенности спектра фототока микрорельефной сульфидированной границы раздела Au— n -InP обусловлены снижением скорости поверхностной рекомбинации и утонением промежуточного слоя.

В заключение авторы выражают благодарность Е. В. Пидлисному за экспресс-контроль качества микрорельефа по ИК спектрам отражения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] E. Yablonoich. J. Opt. Soc. Amer., 72, 899 (1982).
- [2] Е. В. Басюк, Т. Я. Горбач, Н. В. Котова, Е. В. Пидлисный, С. В. Свечников. Электрон. техн., сер. 6, вып. 3, 56 (1988).
- [3] O. Wada, A. Majerfeld, P. N. Robson. Sol. St. Electron, 25, 381 (1982).
- [4] Z. Q. Shi, W. A. Anderson. Sol. St. Electron, 31, 285 (1991).
- [5] H. Hasegawa, H. Ishii, T. Sawada, T. Saitoh, S. Konishi, Y. Liu, H. Ohno. J. Vac. Sci. Techn., 6, 1184 (1988).
- [6] C. W. Wilmsen, P. D. Kirchner, J. M. Baker, D. T. McInturf, G. D. Pettit, J. M. Woodall. J. Vac. Sci. Techn., 6, 1180 (1988).
- [7] L. Koendes, M. Blomacher, W. Monch. J. Vac. Sci. Techn., 6, 1416 (1988).
- [8] C. J. Sandroff, R. N. Nottenberg, J.-C. Bischoff, R. Bhat. Appl. Phys. Lett., 51, 33 (1987).
- [9] В. А. Берковиц, Л. Ф. Иванцов, И. В. Макаренко, Т. В. Львова, Р. В. Хасиева, В. И. Сафаров. ФТП, 25, 379 (1991).
- [10] R. Iyer, R. R. Chang, A. Dubey, D. L. Lile. J. Vac. Sci. Techn., B6, 1174 (1988).
- [11] T. Iyer, R. R. Chang, D. L. Lile. Appl. Phys. Lett., 53, 134 (1988).
- [12] M. Yamada, A. K. Wahi, T. Kendelewicz, W. E. Spicer. Appl. Phys. Lett., 58, 2701 (1991).
- [13] Y. S. Lee, W. A. Anderson. J. Appl. Phys., 65, 4051 (1989).
- [14] D. E. Aspnes, A. A. Studna. Phys. Rev. B, 27, 985 (1983).
- [15] Ю. А. Доброжанский, В. А. Преснов, Д. Д. Коноваленко. Гелиотехника, 5, 19 (1975).
- [16] M. G. Mauk, A. M. Barnett. XIX IEEE Photovolt. Spec. Conf. New Orleans, La, May 4—8, 1987; Conf. Rec., 392. N. Y. (1987).
- [17] А. А. Гуткин, В. Е. Седов. ФТП, 9, 1761 (1975).
- [18] Н. Л. Дмитрук, О. Ю. Борковская, А. Н. Зюганов. ОПТ, вып. 4, 82 (1979).
- [19] Н. Л. Дмитрук, О. Ю. Борковская, О. Н. Мишук. Письма ЖТФ, 17, 18 (1991).
- [20] Т. Я. Горбач, Л. А. Матвеева, П. В. Свиридов, В. Г. Чалая. Электрон. техн., сер. 6. Материалы, вып. 4, 53 (1991).
- [21] G. Hollinger, E. Bergignat, J. Joseph, Y. Robach. J. Vac. Sci. Techn., A3, 2082 (1985).