

06.2;06.3;07;11

©1994

ПРОСВЕТЛЕНИЕ ДВУХФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ФОТОКАТОДОВ С ОТРИЦАТЕЛЬНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ РОДСТВОМ НА ОСНОВЕ $\text{GaAsSb}\langle\text{Ge}\rangle$

*Ю. Ф. Бирюлин, В. Н. Каряев, Т. Л. Макарова,
В. Д. Петриков, В. А. Шульбах*

Ранее сообщалось [1], что фотокатоды с отрицательным электронным родством (ФКОЭС) на основе полупроводникового твердого раствора $\text{GaAsSb}\langle\text{Ge}\rangle$ можно использовать в двух режимах: при работе на отражение и на просвет. В первом случае засветка осуществляется со стороны эмиттирующей фотоэлектроны поверхности и реализуется широкополосная спектральная характеристика фоточувствительности (коротковолновая граница от 200 до 350 нм определяется в основном материалом колбы прибора, а длинноволновая граница задается составом твердого раствора $\text{GaAsSb}\langle\text{Ge}\rangle$). Во втором случае, когда засветка осуществляется со стороны подложки структуры, имеет место узкополосная (селективная) спектральная характеристика, определяемая варизонным полупроводниковым эффектом в активном слое структуры и шириной запрещенной зоны твердого раствора. Пример реализации такого ФКОЭС, совмещенного по полосе чувствительности с арсенидгаллиевым лазерным диодом (ЛД), приведен на рис. 1 (схема структуры приведена там же на вставке). Из рисунка видно, что чувствительность ФКОЭС на длине волны генерации ЛД (910 нм) в широкой полосе (работа на отражение) примерно вдвое превышает чувствительность на той же длине волны в узкополосном режиме (работа на просвет). Падение чувствительности при работе на просвет вызвано в основном оптическим отражением от подложки, поскольку поглощение света в ней (полуизолирующий GaAs толщиной 400 мкм) не превышает 5–7 % от величины падающего потока.

По этой причине нами были проведены опыты по просветлению подложки для увеличения селективной чувствительности, о результатах которых и сообщается в данной работе.

Известны работы по просветлению различных оптических приборных структур на основе соединений A^3B^5 и их

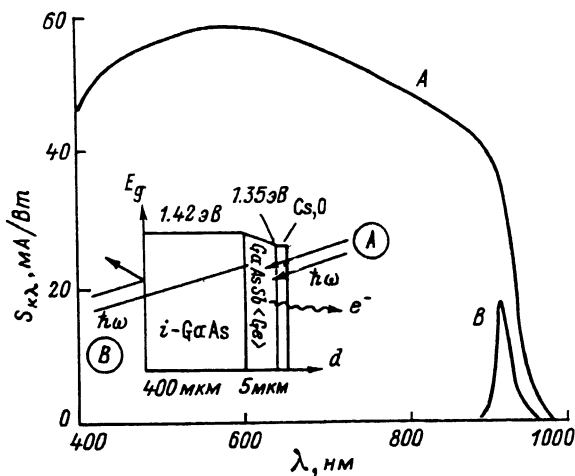


Рис. 1. Спектральные анодные характеристики фоточувствительности двухфункционального ФКОЭС в макете ФЭУ при работе на отражение А и н просвет В. Длина волны селекции соответствует излучению арсенидгаллиевого лазерного диода. На вставке приведена схема работы двухфункционального ФКОЭС.

твердых растворов путем нанесения просветляющих покрытий SiO_2 [2] и Si_3N_4 [3]. В отличие от приведенных примеров технология подготовки и формирования ФКОЭС включает в себя термовакуумную обработку (до 600–650 °С в глубоком вакууме в течение длительного времени) перед активировкой цезием для достижения состояния поверхности, близкого к атомарно-чистой. Важно было выяснить, сохранится ли просветляющее покрытие на этапах эпитаксии и термообработки в вакууме, и насколько, так как нам неизвестны работы по просветлению ФКОЭС на основе A^3B^5 . В связи с этим серия экспериментов была поставлена следующим образом.

Исследуемые образцы были разбиты на три группы. В первую входили образцы, на одну сторону подложек которых (ориентации (111)А и (111)В) методом магнетронного распыления наносилось просветляющее покрытие SiO_2 , после чего на противоположной стороне проводился процесс эпитаксиального роста структуры. Эти образцы называются соответственно АДОЭ и ВДОЭ. Во второй группе образцов просветляющее покрытие наносилось на подложку после проведения процесса эпитаксии, и эти образцы имеют обозначение АПОЭ и ВПОЭ соответственно. Кро-

ме того, имела место контрольная серия образцов без просветления подложки, на которой после эпитаксии проведена активировка (АК и ВК).

Контроль оптического отражения и эллипсометрические измерения просветляющего покрытия подложек проводились до эпитаксии, после нее и после активировки (цецирования) фотокатодных структур.

Процесс жидкофазной эпитаксии проводился на установке "Сплав-4" в потоке чистого водорода. Время выхода температуры раствора-расплава на насыщение 1,5, время насыщения при 810 °С 1ч. Температура начала роста 806, окончания роста — 795 °С, скорость охлаждения — 0,35 град/мин. Охлаждение реактора от 795 °С до комнатной температуры составляло около 2ч.

Концентрация свободных дырок в активных *p*-слоях GaAsSb(Ge) фотокатодных структур определялась фотолюминесцентным методом по энергетическому положению максимума линии ФЛ и ее полуширине при комнатной температуре и обычно составляла $(2-4) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Оптическое отражение от исследованных подложек измерялось с помощью спектрометра МДР-4 до и после нанесения SiO₂, а также до и после каждого технологического этапа, содержащего термопрогрев (эпитаксия, термовакуумная очистка активного слоя). На тех же этапах проводились эллипсометрические измерения толщины слоев SiO₂ и их показателя преломления. Использовался эллипсометр ЛЭФ-3М. Источниками излучения служили гелий-неоновый и аргоновый лазеры, обеспечивающие измерения на нескольких дискретных длинах волн в видимом диапазоне спектра длин волн ($\lambda = 488-633 \text{ нм}$). При расчете показателя преломления и толщины окисла использовался способ определения показателя преломления диэлектрической пленки [4], исключающий модельную погрешность при измерениях.

Термовакuumная обработка, активировка и измерения интегральной световой чувствительности ФКОЭС проводились в сверхвакуумной аналитической камере установки LAS-600. Уровень вакуума был не хуже $10^{-6}-10^{-7} \text{ Па}$. Очистка поверхности активного слоя структур достигалась термическим прогревом при контроле загрязнения поверхности по С и О методом Оже-спектроскопии. Активирование поверхности слоя GaAsSb(Ge) проводилось за счет попеременной адсорбции цезия и кислорода при комнатной температуре. Световые характеристики полученных фотокатодов (на отражение и на просвет) снимались с использованием калиброванных источников типа "А".

Результаты измерения на всех этапах сведены в таблицу, а типичные спектры отражения представлены на

Результаты по простветлению и активировке структур $\text{SiO}_2/i\text{-GaAs}/p\text{-GaAsSb}(\text{Ge})$ для двухфункциональных фотокатодов

Образец	Окисел SiO_2				Активировка				
	Толщина SiO и показатель преломления				Интегральная световая чувствительность на отражение $Y, \text{мкА/лм}$	Интегральная световая чувствительность на просветление $Y, \text{мкА/лм}$	Результаты Оже-анализа при активировке		
	До эпитаксии $d_{\text{нм}}, n$	После эпитаксии $d_{\text{нм}}, n$	После активировки $d_{\text{нм}}, n$	Загрязнение по углероду, усл.ед.			Содержание сурьмы, усл.ед.	Ga/As, усл.ед.	
АК (контроль)	—	—	—	—	450	8	3	17	1.4
АПОЭ (SiO_2 после эпитаксии)	—	$\frac{170.3}{1.494}$	$\frac{171.3}{1.477}$	—	570	14	13	12	1.23
АДОЭ (SiO_2 до эпитаксии)	$\frac{178.6}{1.454}$	$\frac{166.2}{1.465}$	$\frac{176.1}{1.460}$	—	700	14	6	8	—
ВДОЭ (SiO_2 до эпитаксии)	$\frac{170.2}{1.457}$	$\frac{168.1}{1.460}$	$\frac{171.3}{1.460}$	—	530	10	7	10	1.71
ВЮЭ (SiO_2 после эпитаксии)	—	$\frac{163.4}{1.500}$	$\frac{165.9}{1.484}$	—	360	6	12	8	1.74
ВК (контроль)	—	—	—	—	500	6	7	11	1.6

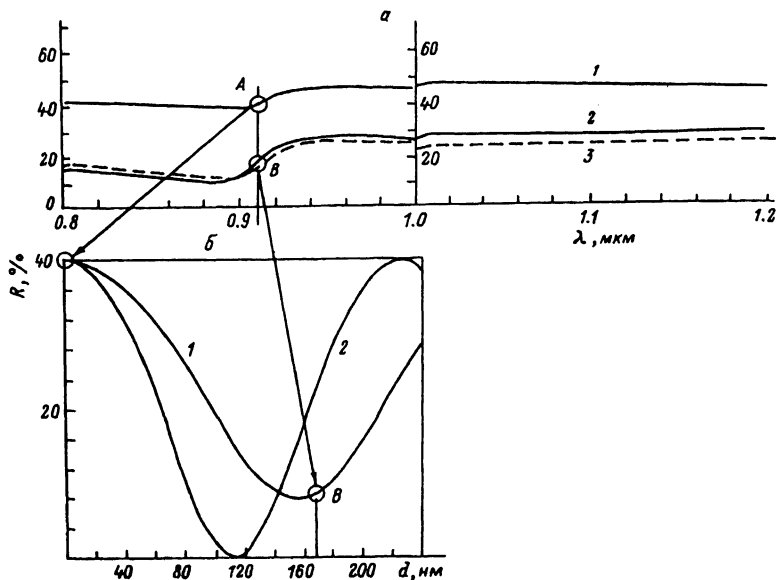


Рис. 2. Уменьшение коэффициента отражения R от подложек фотокатодной структуры при нанесении просветляющего покрытия. a — эксперимент: спектральная зависимость R при отражении от структур, прошедших активировку. 1 — АК и ВК после активировки (просветление не проводилось), 2 — АДОЭ, ВДОЭ (просветление до эпитаксии), 3 — АПОЭ, ВПОЭ (просветление после эпитаксии до активировки). b — Расчет: зависимость R на $\lambda = 910$ нм от толщины просветляющего покрытия. 1 — SiO_2 , 2 — Si_3N_4 . Стрелками показана степень совпадения расчета и эксперимента.

рис. 2, a . Разрыв в спектрах отражения на длине волны 1 мкм обусловлен сменой решеток и фильтров МДР-4.

Очевиден главный результат: после проведения всех технологических операций по формированию ОЭС фотокатода покрытие SiO_2 сохраняется и обеспечивает просветление. При этом интегральная световая чувствительность при работе на просвет возрастает примерно в полтора раза как для структур, выращенных с ориентацией (111) В (просветляющий окисел на А-стороне подложки), так и для структур с ориентацией (111) А (окисел на В-стороне подложки).

Вместе с тем можно отметить следующие наблюдаемые особенности.

1. После эпитаксии толщина нанесенного слоя SiO_2 уменьшается. Возможно, это обусловлено термическим испарением окисла в атмосфере водорода и/или изменением его структуры. Для ответа на этот вопрос требуются дополнительные исследования. Любопытно, что после термовакуумной обработки и активировки структур толщина

просветляющего окисла возрастала до начальной величины и даже более.

2. Различная от времени проведения опыта чистота химического состава кислорода в процессе магнетронного распыления кремния привела к тому, что значения показателя преломления окислов, нанесенных до и после эпитаксии, отличаются друг от друга. Это обусловлено тем, что помимо двуокиси кремния SiO_2 при тех же технологических режимах образуются и соединения типа SiO , SiO_4 , Si_3O_4 [5]. Изменение состава покрытия обусловило и изменение реакции покрытия на термовакуумную обработку.

3. Содержание углерода на поверхности активных слоев образцов, для которых окисел наносился на подложку после эпитаксии, превышает его содержание на контрольных образцах без окисла в 2–4 раза. Поэтому интегральная световая чувствительность (на отражение) для образцов с окислом, нанесенным после эпитаксии, всегда ниже (почти в 1.5–2 раза), чем для структур с окислом, нанесенным до эпитаксии. Иными словами, степень загрязненности поверхности углеродом существенно сказывается на световой чувствительности фотокатодов. Возможно, избыточная загрязненность углеродом связана с неконтролируемой степенью чистоты при нанесении SiO_2 .

4. Термообработка в процессе активировки фотоэмиттеров сказывается на уменьшении содержания сурьмы на поверхности активных слоев. К тому же приводит дополнительная термообработка в процессе нанесения окисла на подложку готовой структуры.

5. После активировки и извлечения структур из аналитической камеры на поверхности активных эмиттирующих слоев структур был обнаружен естественный окисел, толщина которого составляла 60–80 Å, что значительно превышает его типичные значения GaAs (15–30 Å). Вероятно, это аддитивный эффект активировки (чередование адсорбции Cs и O) и последующего естественного окисления в обычных атмосферных условиях, стимулированного присутствием цезия на поверхности [6].

Спектры отражения (рис. 2, а) слабо меняются на различных технологических этапах, поэтому показаны только три характерные кривые с просветляющим покрытием и без него. Возрастание отражения света в области 0.9–1.2 мкм обусловлено отражением света от задней поверхности образца (при $\lambda < 0.9$ мкм это излучение поглощается подложкой). С учетом этого видно, что просветляющее покрытие снижает долю отраженного света более чем в два раза. Визуально качество поверхности после проведения активировки для просветляющих окислов резко ухуд-

шилось (они стали выглядеть как шероховатые, диффузные покрытия). Несмотря на это, разницы в спектрах отражения окислов после эпитаксии и после активировки не наблюдается.

Дальнейшая оптимизация параметров просветляющего покрытия возможна при переходе к диэлектрикам с большим, чем у SiO_2 , показателем преломления, таким как Si_3N_4 . На рис. 2, б представлены рассчитанные для $\lambda = 910$ нм зависимости коэффициента отражения GaAs от толщины нанесенного на его поверхность просветляющего покрытия SiO_2 и Si_3N_4 . Расчет проводился с использованием формул Друде для структуры "пленка-подложка" [7]. При расчете использовались параметры $n_{\text{GaAs}} = 3.6$, $n_{\text{SiO}_2} = 1.46$ и $n_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 2.00$. Максимальное просветление достигается при выполнении следующего условия: показатель преломления покрытия должен равняться корню квадратному из показателя преломления GaAs, и длина оптического пути, равная произведению его показателя преломления на толщину, должна составлять четверть от длины волны селекции (227.5 нм). Толщины оптимальных покрытий составляют 156 нм (SiO_2) и 114 нм (Si_3N_4). Видно, что для Si_3N_4 на упомянутой длине волны отражение практически равно нулю.

Таким образом, несмотря на появившиеся в процессе проведения серии экспериментов по просветлению ФКОЭС вопросы, ответы на которые возможны после проведения дополнительных исследований, главный итог сводится к тому, что просветление двухфункциональных ФКОЭС путем нанесения SiO_2 на подложки до выращивания и активировки структур позволяет повысить квантовую эффективность при работе на отражение почти в 2 раза. Оптимизация просветляющего покрытия для требуемого диапазона длин волн просветления позволит практически уравнивать спектральные чувствительности двухфункциональных ФКОЭС на отражение и на просвет для выбранной рабочей длины волны селекции.

Сопоставление трех технологических циклов показывает, что при нанесении просветляющих покрытий предпочтительнее следует отдать предварительному нанесению последних.

В заключение авторы выражают свою благодарность Н.Ф.Кадошук за нанесение просветляющих покрытий SiO_2 .

Работа поддержана Министерством науки и технической политики Российской Федерации по проекту N 9.3-133/3.

Список литературы

- [1] Аристархова А.А., Бирюлин Ю.Ф., Каряев В.Н., Климин А.И., Пальтс Т.Н., Писаревская В.А., Тимашев М.Ю., Шульбах В.А. // Радиотехника и электроника. 1991. Т. 36. В. 7. С. 1362-1369.
- [2] Wilmsen C.W., Kee R.W., Wager J.F., Stannard J., Messick L. // Thin Solid Films. 1979. V. 64. P. 49-55.
- [3] Андреев В.М., Жубулев И.А., Карлина Л.Б., Мокина И.А., Румянцев В.Д., Шварц М.З. // Письма в ЖТФ. 1933. Т. 19. В. 7. С. 13-17.
- [4] Макарова Т.Л., Шаронова Л.В. // ФТП. 1991. Т. 25. В. 11. С. 1899-1912.
- [5] Eriksson T.S., Granqvist C.G. // J. Appl. Phys. 1986. V. 60. P. 2081-2091.
- [6] Шульбах В.А., Климин А.И., Ичкитидже Р.Р. // Электронная техника. Сер. ЭВ и ГР приборы. 1982. В. 4 (93). С. 32-35.
- [7] Азам Р., Башара Н. Эллипсометрия и поляризованный свет. М., 1983, 583 с.

Физико-технический
институт им. А.Ф. Иоффе
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
11 апреля 1994 г.