

Электрические и фотоэлектрические свойства анизотипных гетеропереходов $n\text{-Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}/p\text{-Si}$

© С.Е. Александров, В.А. Зыков, Т.А. Гаврикова, Д.М. Красовицкий

Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 1 октября 1997 г. Принята к печати 30 октября 1997 г.)

Разработана технология формирования гетероструктур $n\text{-Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}/p\text{-Si}$, основанная на совместном пиролизе моноаммиаатов хлоридов галлия и индия, позволяющая получать гетерослои с составом, варьируемым в широких пределах (от GaN до InN). Определены состав и основные электрические и оптические характеристики нитридных пленок. Исследованы электрические и фотоэлектрические свойства гетероструктур с пленками $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ различного состава. Показано, что анизотипный гетеропереход $n\text{-Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}/p\text{-Si}$ является перспективным фоточувствительным элементом для детектирования излучения в видимой части спектрального диапазона. Максимальные значения удельной обнаружительной способности составили $D^* = 1.2 \cdot 10^{11} \text{ Гц}^{1/2} \cdot \text{Вт}^{-1} \text{ см}$ при 290 К. Построена зонная диаграмма гетероперехода.

Твердые растворы полупроводниковых соединений $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ обладают уникальными свойствами, представляющими большой интерес для их использования в оптоэлектронных приборах [1]. В этих прямозонных материалах в зависимости от их состава ширина запрещенной зоны E_g непрерывно изменяется в интервале от 1.9 до 3.4 эВ, перекрывая весь видимый и часть ультрафиолетового диапазона энергий фотонов. Наряду с прогрессом, достигнутым в последние годы в применении нитридов в светоизлучающих приборах [2,3], существует перспектива их использования в фотоприемных устройствах, например, в солнечных элементах, фотодиодах и фототранзисторах. Гетероструктуры, сформированные за счет осаждения на полупроводниковую подложку слоя материала с большей шириной запрещенной зоны, обычно характеризуются более высокой фоточувствительностью из-за так называемого "эффекта окна" [4]. Более того, в случае, когда широкозонный полупроводник обладает сравнительно высокой электропроводностью, как в случае нитридов галлия и индия вследствие отклонений их состава от стехиометрического в сторону избытка металла, можно ожидать более высокой фоточувствительности из-за снижения последовательного сопротивления структуры в целом. Если гетерослой образован химически- и радиационно-стойким веществом, что также характерно для нитридов, фоточувствительная структура не требует формирования на поверхности дополнительных защитных покрытий.

Приведенные соображения позволяют предполагать, что гетероструктуры $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}/\text{Si}$ при их невысокой стоимости должны обладать характеристиками, сопоставимыми и даже превосходящими характеристики существующих фотоприемников. К сожалению, подобные гетероструктуры недостаточно исследованы, по-видимому, из-за технологических проблем, связанных с формированием совершенных слоев нитридных твердых растворов [5]. Молекулярно-лучевая эпитаксия (МБЕ) и химическое осаждение из газовой фазы с использованием металлорганических соединений (МОСVD) успешно используются для получения высококачественных пленок GaN

и нитридных твердых растворов $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ ($x \geq 0.7$). Технология получения InN и твердых растворов с высоким содержанием индия развита в значительно меньшей степени [5–11]. В то же время методы химического осаждения из газовой фазы (CVD) с использованием галогенсодержащих исходных реагентов продолжают применяться и дают неплохие результаты [11–14].

Цель настоящей работы — разработка технологии формирования гетероструктур типа $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}/\text{Si}$, позволяющей изменять состав гетерослоя в широких пределах (от GaN до InN), а также изучение основных электрических и оптических свойств пленок и фотоэлектрических характеристик полученных гетероструктур.

В качестве метода получения нитридных пленок использовалось химическое осаждение из газовой фазы, основанное на совместном пиролизе моноаммиаатов хлоридов галлия (МХГ) и индия (МХИ), который проводился в проточной системе в азотно-аммиачной атмосфере. Процесс осаждения осуществлялся при атмосферном давлении и температуре подложки 550°C. Соотношение галлия и индия в растущей пленке задавалось варьированием соотношения МХГ и МХИ в исходной загрузке. Отношение мольного расхода аммиака к суммарному мольному расходу металлсодержащих реагентов ("отношение V/III") на входе реактора изменялось в пределах 10 ÷ 100. Скорость роста пленок составляла 0.8 ÷ 1 мкм/ч, толщина пленок 1 мкм. В качестве подложек использовались оптический кварц марки КУ-1 и пластины (100) Si марки КДБ-10. Схема реактора и техника осаждения пленок описаны в [15].

Полученные пленки представляют собой поликристаллические осадки, обладающие хорошей адгезией и сплошностью, цвет с увеличением содержания индия в загрузке изменяется от почти прозрачного (чистый GaN) до красновато-коричневого. Результаты анализа спектров пропускания и отражения пленок в диапазоне длин волн 300 ÷ 1200 нм, в ходе которого определена оптическая ширина запрещенной зоны E_g^{opt} , а также рассчитаны по методике [16] значения оптических констант (показателей поглощения k и преломления n), свидетельствуют

Таблица 1. Технологические параметры изготовления и свойства пленок $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ на кварцевых подложках

N образца	Мольная доля МХГ в загрузке	Отношение V/III	x	E_g^{opt} , эВ	$\lambda = 0.8 \text{ мкм}$	
					k	n
1	1.0	10	1.00	3.4	0.018	1.92
2	0.37	70	0.85	3.05	0.044	2.03
3	0.23	100	0.64	2.25	0.050	2.08

Таблица 2. Основные параметры ГП $n\text{-Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}/p\text{-Si}$ при $T = 290 \text{ К}$

N образца	Состав пленки	E_g^{opt} , эВ	R_0 , кОм	V_D , эВ	V_{Dn} , эВ	τ , мкм	E_τ , эВ
1	GaN	3.40	20	1.0	0.44	300	0.29
2	$\text{Ga}_{0.85}\text{In}_{0.15}\text{N}$	3.05	5	1.2	0.36	50	0.28
3	$\text{Ga}_{0.64}\text{In}_{0.36}\text{N}$	2.25	2	0.8	0.13	20	0.26

об однофазности и однородности слоев. Состав пленок $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ оценивался по данным оже-спектроскопии. Установленная в настоящей работе корреляция между значениями E_g^{opt} и x удовлетворительно согласуется с результатами изучения зависимости $E_g^{\text{opt}}(x)$ для твердых растворов в системе GaN–InN [6,17].

Все полученные пленки имеют электронный тип проводимости. Концентрация носителей тока, определенная по результатам измерения эффекта Холла, при 300 К составляла $10^{17} \div 10^{19} \text{ см}^{-3}$, увеличиваясь с ростом концентрации In в растворе. Холловская подвижность электронов в пленках не превышала $10 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ при 300 К. Электрическое сопротивление пленок в значительной степени зависело от содержания индия в пленках и при комнатной температуре изменялось от величин $\sim 100 \text{ кОм}$, характерных для чистого GaN, до $\sim 500 \text{ Ом}$, измеренного для пленок состава $\text{Ga}_{0.64}\text{In}_{0.36}\text{N}$. Основные параметры пленок, выращенных на кварцевых подложках, приведены в табл. 1.

В описанных выше экспериментах по выращиванию нитридных пленок изготовлены анизотипные гетеропереходы (ГП) $n\text{-Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}/p\text{-Si}$. Осаждение осуществлялось как на естественно окисленные поверхности кремния, так и на поверхности, очищенные от окисла посредством газового травления в потоке HCl. Следует отметить, что процедура предварительной очистки поверхности кремния не оказывала влияния ни на один из исследованных в работе параметров ГП. Этот факт, по-видимому, отражает одну из специфических особенностей метода осаждения пленок, которая связана с присутствием хлористого водорода в реакционной газовой смеси в зоне осаждения, что приводит к удалению окисла на начальных стадиях процесса.

На полученных ГП проведен комплекс исследований, включающий измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ), сигнала фототовета (в режиме фотоэдс) от излучения черного тела, нагретого до 900 К,

спектрального распределения чувствительности, времени фототовета. Измерения проводились при температурах $T = 80 \div 290 \text{ К}$. Для снятия спектральных характеристик использован монохроматор МДР-23. Время фототовета определялось по кривым релаксации сигнала фототовета. Источником излучения в этом случае служил светодиод на GaAs. Во всех экспериментах излучение падало перпендикулярно плоскости ГП через широкозонный материал — пленку $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$. Площадь образцов составляла $5 \times 5 \text{ мм}^2$.

Для исследования электрических и фотоэлектрических свойств ГП в качестве материала контактов использован хром, который методом магнетронного распыления наносился на широкозонный материал в виде полосок толщиной 0.3 мкм и размером $0.7 \times 5 \text{ мм}^2$, а также в виде сплошного слоя на обратной стороне кремния. Линейность ВАХ таких контактов позволяет считать их близкими к омическим.

Основные параметры исследованных ГП при $T = 290 \text{ К}$ представлены в табл. 2. Здесь R_0 — дифференциальное сопротивление перехода при нулевом смещении, V_D — полная контактная разность потенциалов, V_{Dn} — диффузионный потенциал со стороны пленки $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$, τ — время фототовета, E_τ — энергия активации времени фототовета.

Все исследованные в работе ГП в диапазоне температур $T = 80 \div 290 \text{ К}$ являются фоточувствительными. При каждой температуре величина сигнала фототовета зависит от состава нитридной пленки. Наибольшая фотоэдс зарегистрирована для ГП с пленкой наиболее широкозонного материала — GaN. Для этого образца при 290 К удельная обнаружительная способность составляет $D^* = 1.2 \cdot 10^{11} \text{ Гц}^{1/2} \cdot \text{Вт}^{-1} \cdot \text{см}$. При увеличении содержания In в пленке фоточувствительность падает почти на порядок (табл. 2, образец 3). Температурные зависимости сигнала фототовета S имеют немонотонный характер. Для всех ГП при понижении температуры от 290 К сигнал фототовета возрастает, достигая максимальных значений при $T = 200 \div 250 \text{ К}$, после чего убывает. Для некоторых ГП чувствительность в максимуме температурной зависимости более чем на порядок превышает значения, зафиксированные при 290 К: например, для ГП $n\text{-Ga}_{0.85}\text{In}_{0.15}\text{N}/p\text{-Si}$ $D^* = 2 \cdot 10^{12} \text{ Гц}^{1/2} \cdot \text{Вт}^{-1} \cdot \text{см}$ при $T = 200 \text{ К}$. Для всех ГП значения фотоэдс при 80 и 290 К близки.

Спектральные характеристики фоточувствительности, измеренные при $T = 290 \text{ К}$ (рис. 1), имеют типичный для гетеропереходов вид. Красная граница спектральной характеристики определяется шириной запрещенной зоны узкозонного полупроводника — Si. Коротковолновый спад фоточувствительности совпадает по энергиям с шириной запрещенной зоны широкозонного полупроводника. С увеличением E_g в нитридной пленке коротковолновая часть спектральной характеристики смещается в область меньших длин волн. При этом следует отметить, что при всех длинах волн падающего излучения чувствительность ГП тем выше, чем больше E_g широкозонного слоя.

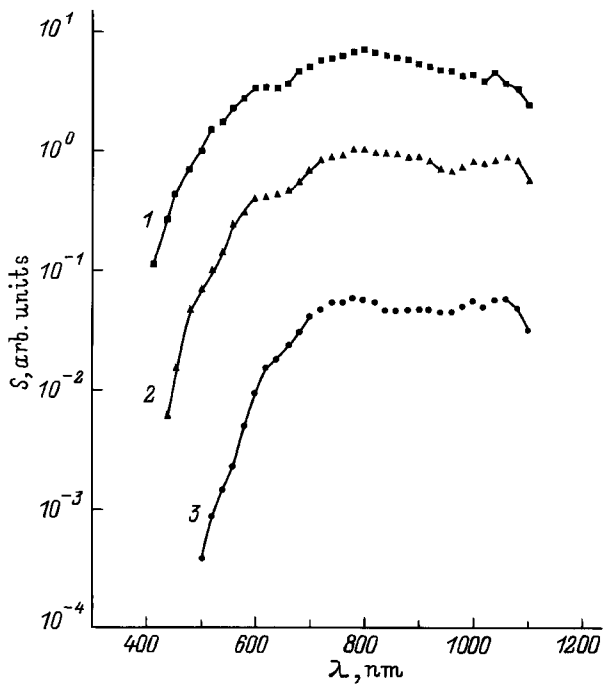


Рис. 1. Спектральные характеристики фоточувствительности ГП: 1 — GaN/Si, 2 — Ga_{0.85}In_{0.15}N/Si, 3 — Ga_{0.64}In_{0.36}N/Si.

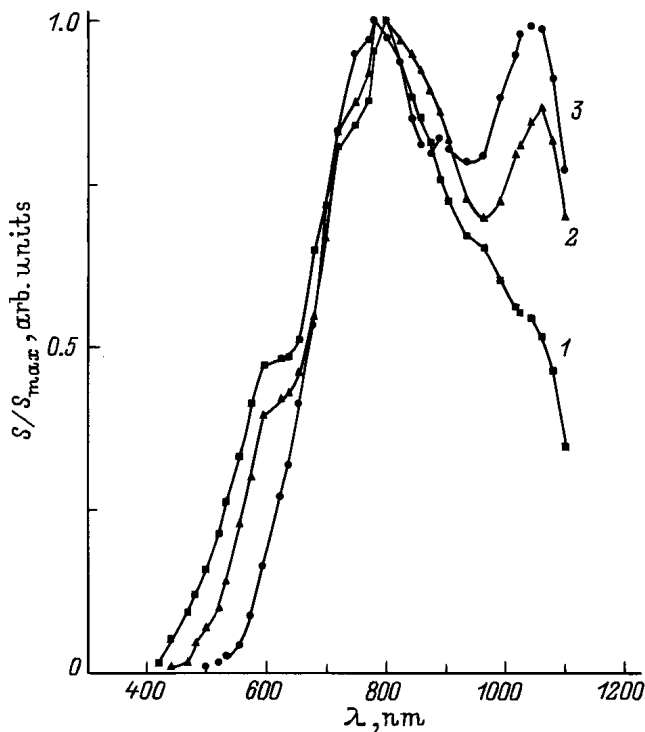


Рис. 2. Приведенные спектральные характеристики фоточувствительности ГП: 1 — GaN/Si, 2 — Ga_{0.85}In_{0.15}N/Si, 3 — Ga_{0.64}In_{0.36}N/Si.

Максимум фоточувствительности для всех ГП приходится на область поглощения кремния. Однако в этой области спектральной характеристики наблюдается немонокотность в распределении чувствительности, зависящая от состава пленки. Эта особенность наиболее отчетливо просматривается на приведенных спектральных характеристиках сигнала фототовета $S/S_{\max} = f(\lambda)$ (рис. 2), где S_{\max} — значение максимального сигнала фототовета на спектральной характеристике данного образца. Увеличение содержания индия в нитридной пленке приводит к появлению дополнительного длинноволнового пика чувствительности на длине волны $\lambda \approx 1.1$ мкм, который для ГП $n\text{-Ga}_{0.64}\text{In}_{0.36}\text{N}/p\text{-Si}$ становится сопоставимым по величине с присутствующим во всех ГП максимумом при $\lambda \approx 0.8$ мкм (рис. 2, кривая 3). В образце с меньшим содержанием индия в пленке величина обсуждаемого пика уменьшается (рис. 2, кривая 2), а в ГП $n\text{-GaN}/p\text{-Si}$ (рис. 2, кривая 1) он практически отсутствует. Описанные немонотонности изменения сигнала фототовета ГП и их явная зависимость от состава пленки широкозонного материала могут быть связаны с особенностью пропускания света пленками в этой области длин волн. Такое предположение вполне оправдано, если учесть, что чистый нитрид индия имеет максимум в спектрах пропускания на длинах волн, близких к 1 мкм [18], тогда как пропускание нитрида галлия в этой части спектра существенно меньше, и при $\lambda > 0.8$ мкм коэффициент пропускания изменяется монотонно.

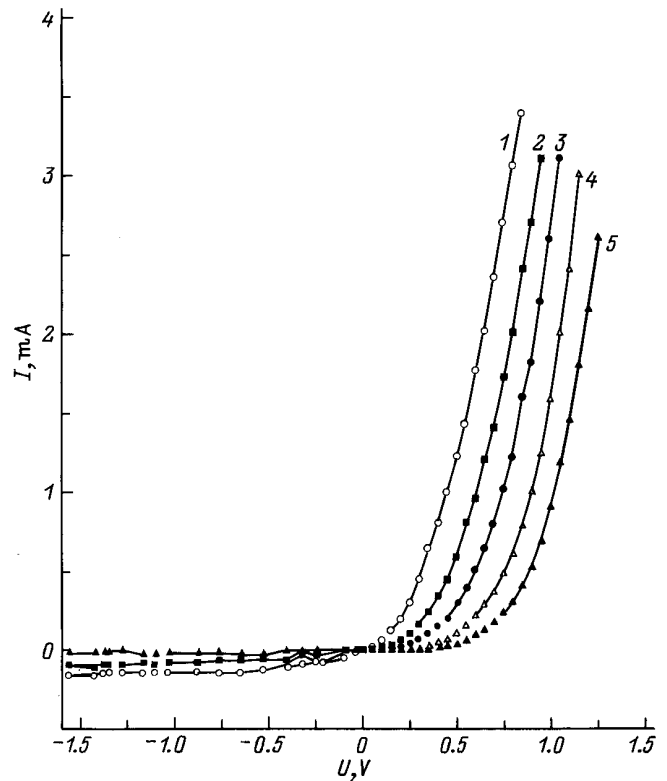


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики гетероперехода Ga_{0.64}In_{0.36}N/Si. T, K: 1 — 290, 2 — 250, 3 — 200, 4 — 150, 5 — 80.

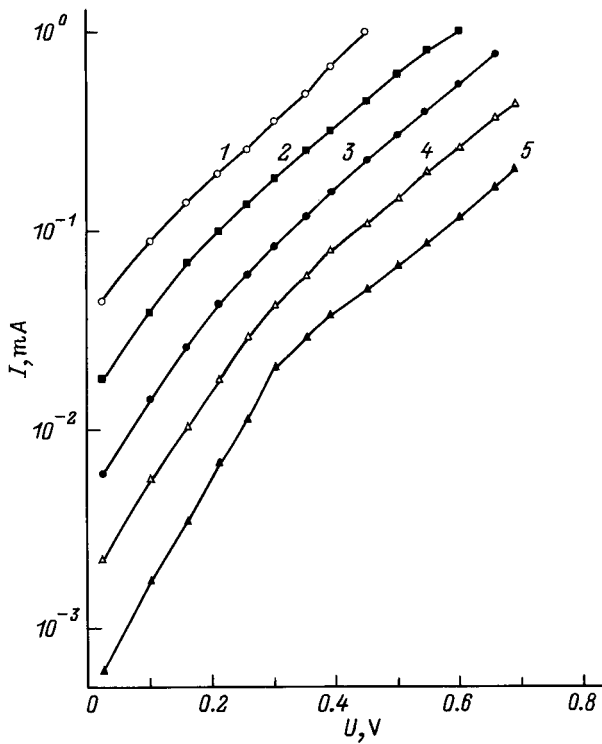


Рис. 4. Прямые ветви ВАХ гетероперехода $\text{Ga}_{0.64}\text{In}_{0.36}\text{N}/\text{Si}$. T, K : 1 — 290, 2 — 250, 3 — 200, 4 — 150, 5 — 80.

Время фотоответа при $T = 290 \text{ K}$ во всех исследованных структурах составляет $20 \div 300 \text{ мкс}$ (табл. 2). Максимальное значение $\tau = 300 \text{ мкс}$ наблюдалось в ГП GaN/Si ; этот ГП, как уже отмечалось, обладает и наибольшей fotocувствительностью. С понижением температуры до $200 \div 250 \text{ K}$ для всех ГП время фотоответа экспоненциально растет, величина энергии активации составляет $E_\tau = 0.26 \div 0.29 \text{ эВ}$. Экспоненциальное нарастание τ с одной и той же энергией активации для всех исследованных ГП можно связать с наличием уровня, определяющего время жизни неосновных носителей тока. Природа этого уровня в настоящее время не ясна. Однако, учитывая то обстоятельство, что приведенные значения времени фотоответа относятся к области поглощения кремния, можно предположительно связать этот уровень с энергетическими состояниями (дефектными, примесными) либо в кремнии, либо на границе раздела ГП.

Все исследуемые гетероструктуры обладают выпрямляющими свойствами. На рис. 3 представлены типичные вольт-амперные (U - I) характеристики, измеренные при различных температурах. Прямые ветви ВАХ для всех исследуемых ГП имеют два экспоненциальных участка (рис. 4). Первый из них (при малых смещениях) удовлетворительно описывается соотношением $I = I_1 \exp(eU/\beta_1 kT)$ с коэффициентом $\beta_1 = 3 \div 6$ при 290 K . Участки ВАХ при больших смещениях соответствуют соотношению $I = I_2 \exp(AU)$ с характерными значениями $\beta_2 = 1/A = 1 \div 12$ при $T = 290 \text{ K}$. С

понижением температуры оба участка сохраняются, при этом β_1 увеличивается, в β_2 практически не зависят от температуры. Величина напряжения, соответствующего переходу между двумя этими областями, уменьшается с повышением температуры. Анализ вольт-амперных характеристик позволяет охарактеризовать токопрохождение в исследуемых гетероструктурах следующим образом. При малом напряжении смещения общий ток ограничивается рекомбинацией на границе раздела. В области высоких прямых смещений прохождение тока определяется туннелированием. Обратные ветви ВАХ при небольших напряжениях (кроме начальных) имеют степенную зависимость, близкую к линейной.

Дифференциальное сопротивление при нулевом смещении (R_0) в зависимости от состава широкозонного слоя изменялось при $T = 290 \text{ K}$ от 2 до 20 кОм (табл. 2). С понижением температуры до $\sim 150 \text{ K}$ R_0 экспоненциально растет. Энергия активации этого процесса для различных структур изменялась от 0.13 до 0.44 эВ. При более низких температурах дифференциальное сопротивление от температуры не зависит. Экспоненциальный участок температурной зависимости R_0 хорошо объясняется с позиции модели рекомбинация-туннелирование с высотой барьера $V_{Dn} = 0.13 \div 0.44 \text{ эВ}$ для различных ГП (табл. 2) для диффузионных или термоэмиссионных токов при рекомбинации носителей тока на границе раздела. Слабая температурная зависимость R_0 при низких температурах может быть связан с туннельным механизмом переноса тока.

На основании проведенных исследований и литературных данных построена энергетическая диаграмма анизотипного гетероперехода $n\text{-Ga}_{0.64}\text{In}_{0.36}\text{N}/p\text{-Si}$. Диаграмма строилась в приближении модели Андерсона с учетом граничных состояний на металлургической границе ГП [4], связанных с рассогласованием параметров решеток пленки и подложки, плотность которых для рассматриваемого ГП $\sim 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Концентрация носителей тока в пленке $\text{Ga}_{0.64}\text{In}_{0.36}\text{N}$ определялась из измерений

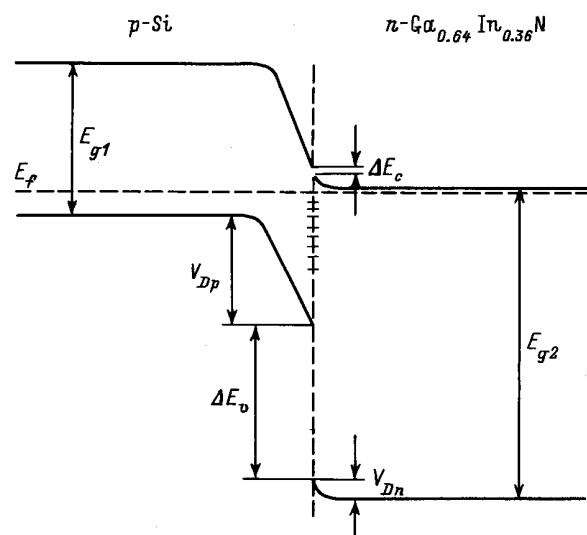


Рис. 5. Зонная диаграмма гетероперехода $\text{Ga}_{0.64}\text{In}_{0.36}\text{N}/\text{Si}$.

эффекта Холла и составляла $n = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Концентрация носителей в кремнии $p = 1.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Полная контактная разность потенциалов определялась из вольт-амперных характеристик экстраполяцией линейного участка ВАХ до пересечения с осью напряжений. Для данного гетероперехода $V_D = 0.8 \text{ эВ}$. Диффузионный потенциал со стороны твердого раствора $\text{Ga}_{0.64}\text{In}_{0.36}\text{N}$ определялся по температурной зависимости дифференциального сопротивления и составлял $V_{Dn} = 0.13 \text{ эВ}$. Столь большая величина V_{Dn} при концентрациях носителей тока в твердом растворе $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ может быть связана с высокой плотностью граничных состояний. Зонная диаграмма ГП представлена на рис. 5, где $V_{Dp} = 0.67 \text{ эВ}$, $\Delta E_c = 0.053 \text{ эВ}$, $\Delta E_v = 1.24 \text{ эВ}$, $E_{g1} = 1.12 \text{ эВ}$, $E_{g2} = 2.25 \text{ эВ}$.

Таким образом, выполненные в настоящей работе исследования показали, что анизотипный гетеропереход $n\text{-Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}/p\text{-Si}$ является перспективным фоточувствительным элементом для детектирования излучения в видимой части спектрального диапазона. Улучшение характеристик прибора напрямую связано с технологией изготовления пленок твердых растворов, и в первую очередь с понижением в них концентрации носителей тока.

Electrical and photoelectrical properties of $n\text{-Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}/p\text{-Si}$ anisotype heterojunctions

S.E. Alexandrov, V.A. Zykov, T.A. Gavrikova,
D.M. Krasovitzkii

State Technical University,
195251 St. Petersburg, Russia

Список литературы

- [1] S. Strite, M.E. Lin, H. Markoç. Thin Solid. Films, **231**, 197 (1993).
- [2] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh. Appl. Phys. Lett., **64**, 1687 (1994).
- [3] X.H. Yang, T.J. Schmidt, W. Shan, J.J. Song, B. Goldenberg. Appl. Phys. Lett., **66**, 1 (1995).
- [4] А. Милнс, Д. Фойхт. *Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник* (М., 1975).
- [5] A. Yamamoto, M. Tsujino, M. Ohkubo, A. Hashimoto. J. Cryst. Growth, **137**, 415 (1994).
- [6] T. Matsuoka, T. Sasaki, A. Katsui. Optoelect. Dev. Tech., **5**, 53 (1990).
- [7] A. Wakahara, T. Tsuchiya, A. Yoshida. J. Cryst. Growth, **99**, 385 (1990).
- [8] W.E. Hoke, P.J. Lemonias, D.G. Weir. J. Cryst. Growth, **111**, 1024 (1991).
- [9] S. Strite, D. Chandrasekhar, D.J. Smith, J. Saniel, H. Chen, N. Teraguchi, H. Markoç. J. Cryst. Growth, **127**, 204 (1993).
- [10] T. Maruyama, T. Morishita. J. Appl. Phys., **76**, 5809 (1994).
- [11] Q. Guo, H. Ogawa, H. Yamano, A. Yoshida. Appl. Phys. Lett., **66**, 715 (1995).
- [12] K. Naniwae, Sh. Itoh, H. Amano, K. Hiramatsu, I. Akasaki. J. Cryst. Growth, **199**, 381 (1990).
- [13] O. Igarashi. Japan. J. Appl. Phys., Pt. 1, **31**, 2665 (1992).
- [14] Y. Sato, S.Sato. J. Cryst. Growth, **144**, 15 (1994).
- [15] С.Е. Александров, В.А. Крякин. А.с. СССР, № 1436762. Заявка № 4210081, 11.03.87.
- [16] А.В. Раков. *Спектрофотометрия тонкопленочных полупроводниковых структур* (М., 1975).
- [17] T. Nagamoto, O. Omoto. J. Physique, IV **C5**, 1173 (1995).
- [18] T.L. Tansley, C.P. Foley. J. Appl. Phys., **60**, 2092 (1986).

Редактор Л.В. Шаронова