

## 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  $E_g^{\text{opt}}$ , а также рассчитаны по методике [16] значения оптических констант (показателей поглощения  $k$  и преломления  $n$ ), свидетельствуют

**Таблица 1.** Технологические параметры изготовления и свойства пленок Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>N на кварцевых подложках

N образца	Мольная доля МХГ в загрузке	Отношение V/III	x	E <sub>g</sub> <sup>opt</sup> , эВ	λ = 0.8 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-Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>N/p-Si при T = 290 К

N образца	Состав пленки	E <sub>g</sub> <sup>opt</sup> , эВ	R <sub>0</sub> , кОм	V <sub>D</sub> , эВ	V <sub>Dn</sub> , эВ	τ, мкм	E <sub>τ</sub> , эВ
1	GaN	3.40	20	1.0	0.44	300	0.29
2	Ga <sub>0.85</sub> In <sub>0.15</sub> N	3.05	5	1.2	0.36	50	0.28
3	Ga <sub>0.64</sub> In <sub>0.36</sub> N	2.25	2	0.8	0.13	20	0.26

об однофазности и однородности слоев. Состав пленок Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>N оценивался по данным оже-спектроскопии. Установленная в настоящей работе корреляция между значениями E<sub>g</sub><sup>opt</sup> и x удовлетворительно согласуется с результатами изучения зависимости E<sub>g</sub><sup>opt</sup>(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<sup>17</sup> ÷ 10<sup>19</sup> см<sup>-3</sup>, увеличиваясь с ростом концентрации In в растворе. Холловская подвижность электронов в пленках не превышала 10 см<sup>2</sup>/В·с при 300 К. Электрическое сопротивление пленок в значительной степени зависело от содержания индия в пленках и при комнатной температуре изменялось от величин ~ 100 кОм, характерных для чистого GaN, до ~ 500 Ом, измеренного для пленок состава Ga<sub>0.64</sub>In<sub>0.36</sub>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-Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>N/p-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 ÷ 290 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 Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>N. Площадь образцов составляла 5 × 5 мм<sup>2</sup>.

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 × 5 мм<sup>2</sup>, 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 К представлены в табл. 2. Здесь R<sub>0</sub> — дифференциальное сопротивление перехода при нулевом смещении, V<sub>D</sub> — полная контактная разность потенциалов, V<sub>Dn</sub> — диффузионный потенциал со стороны пленки Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>N, τ — время фототовета, E<sub>τ</sub> — энергия активации времени фототовета.

Все исследованные в работе ГП в диапазоне температур T = 80 ÷ 290 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 · 10<sup>11</sup> Гц<sup>1/2</sup> · Вт<sup>-1</sup> · 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 ÷ 250 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-Ga<sub>0.85</sub>In<sub>0.15</sub>N/p-Si D\* = 2 · 10<sup>12</sup> Гц<sup>1/2</sup> · Вт<sup>-1</sup> · см при T = 200 К. Для всех ГП значения фотоэдс при 80 и 290 К близки.

Спектральные характеристики фоточувствительности, измеренные при T = 290 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<sub>g</sub> 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<sub>g</sub> широкозонного слоя.

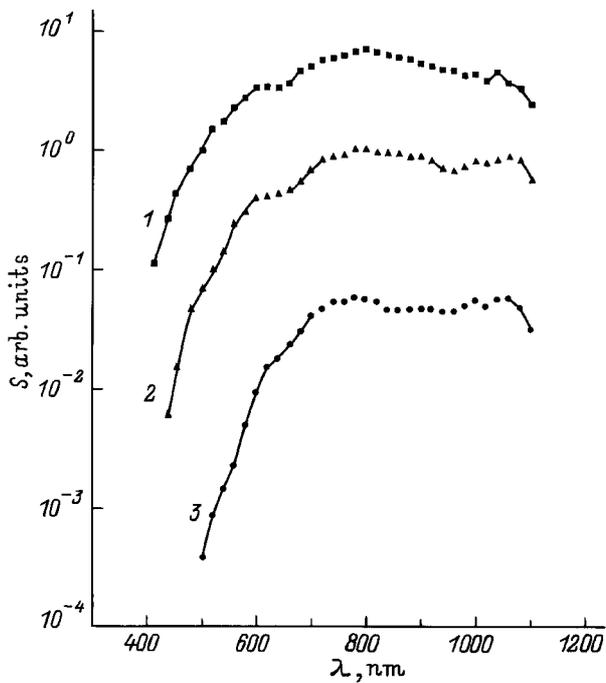


Рис. 1. Спектральные характеристики фоточувствительности ГП: 1 — GaN/Si, 2 — Ga<sub>0.85</sub>In<sub>0.15</sub>N/Si, 3 — Ga<sub>0.64</sub>In<sub>0.36</sub>N/Si.

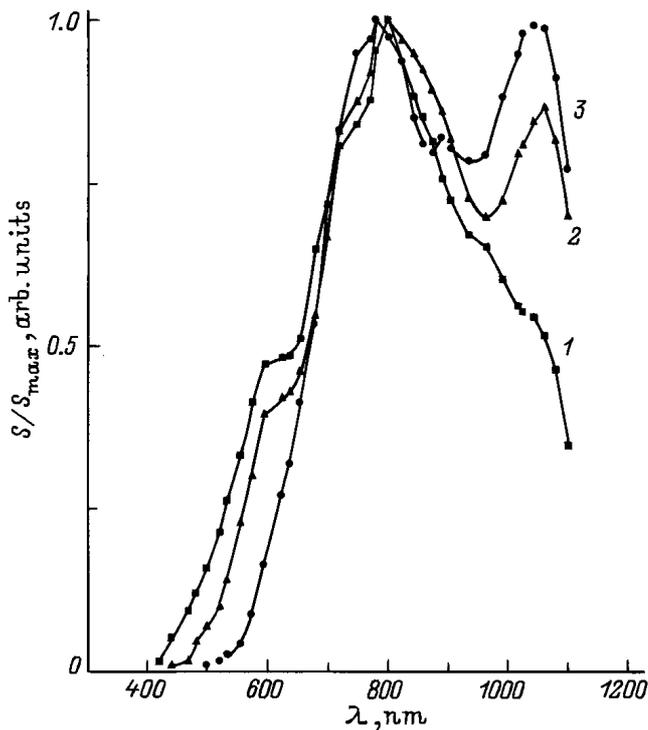


Рис. 2. Приведенные спектральные характеристики фоточувствительности ГП: 1 — GaN/Si, 2 — Ga<sub>0.85</sub>In<sub>0.15</sub>N/Si, 3 — Ga<sub>0.64</sub>In<sub>0.36</sub>N/Si.

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 немонотности 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.

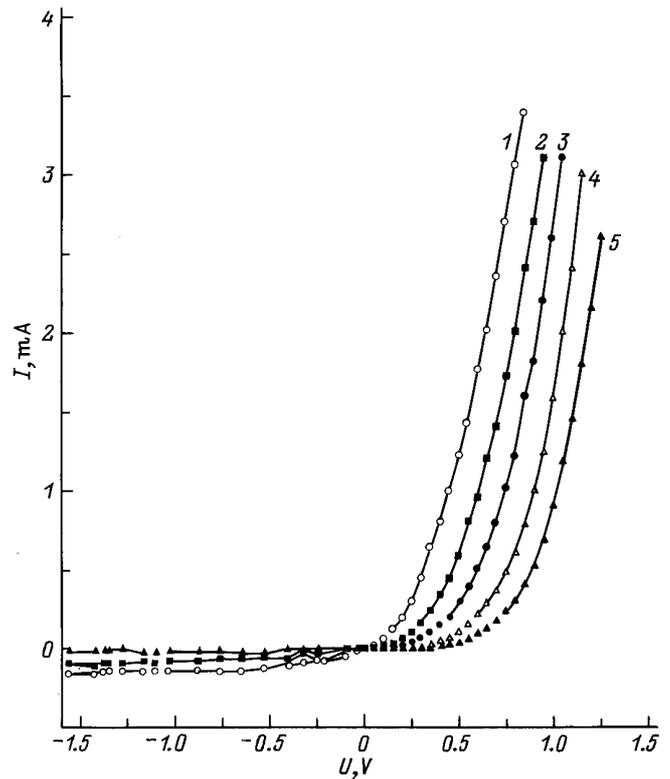


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики гетероперехода Ga<sub>0.64</sub>In<sub>0.36</sub>N/Si. T, K: 1 — 290, 2 — 250, 3 — 200, 4 — 150, 5 — 80.

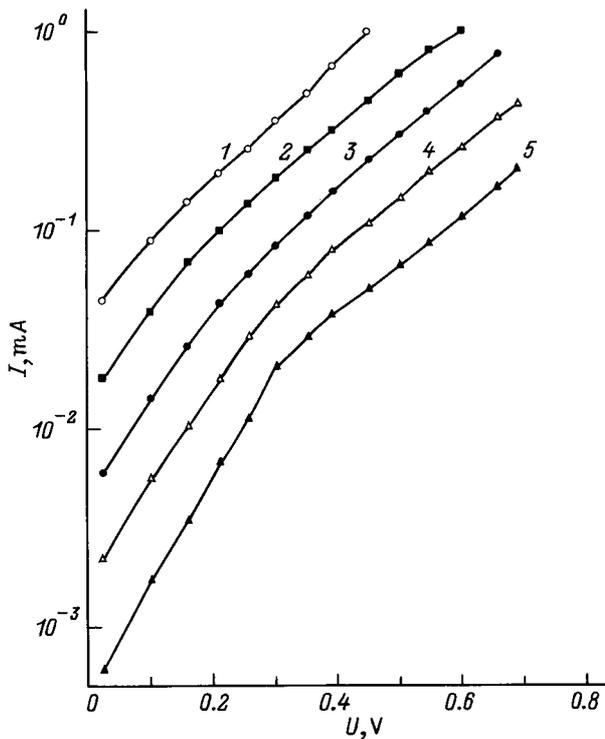


Рис. 4. Прямые ветви ВАХ гетероперехода  $\text{Ga}_{0.64}\text{In}_{0.36}\text{N}/\text{Si}$ .  $T, \text{K}$ : 1 — 290, 2 — 250, 3 — 200, 4 — 150, 5 — 80.

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  $\text{GaN}/\text{Si}$ ; 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  $\tau$  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  $290 \text{ K}$ . 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  $\beta_1$  увеличивается, в  $\beta_2$  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

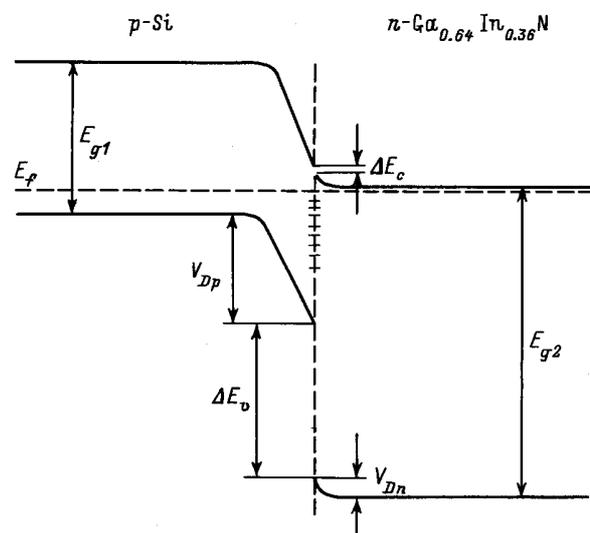


Рис. 5. Зонная диаграмма гетероперехода  $\text{Ga}_{0.64}\text{In}_{0.36}\text{N}/\text{Si}$ .

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