

07

Фотоприемники ИК-диапазона на основе изопериодических эпитаксиальных слоев халькогенидов свинца—олова

© О.Н. Царенко, А.И. Ткачук, С.И. Рябец

Центральноукраинский государственный педагогический университет им. Владимира Винниченко, 25006 Кропивницкий, Украина
e-mail: olegtsarenko55@gmail.com

(Поступило в Редакцию 20 февраля 2018 г. В окончательной редакции 2 октября 2018 г.)

Методами жидкофазной эпитаксии и термического вакуумного напыления сформированы фотоприемники ИК-диапазона на основе поверхностно-барьерных структур $Pb/\delta\text{-слой}/p\text{-}Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y/p^+-Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te/Au$ и $Au/\delta\text{-слой}/n\text{-}Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y(BaF_2)/Pb$. Поверхностно-барьерные структуры первого типа при температуре измерений ~ 170 К, пиковой длине волны $\lambda_p \sim 7.9\text{--}8.2\ \mu\text{m}$ и длине волны отсечки $\lambda_c \sim 8.2\text{--}8.5\ \mu\text{m}$ имели произведение дифференциального сопротивления при нулевом смещении на активную площадь $R_0A = 0.31\text{--}0.97\ \Omega \cdot \text{cm}^2$, пиковую квантовую эффективность $\eta_k = 0.32\text{--}0.48$ и удельную обнаружительную способность $D_\lambda^* = (0.72\text{--}1.83) \cdot 10^{10}\ \text{cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$. Для фотодиодов на основе поверхностно-барьерных структур второго типа при температуре измерений ~ 80 К эти параметры принимали значения в диапазоне $\lambda_p \sim 8.6\text{--}12.3\ \mu\text{m}$, $\lambda_c \sim 9.2\text{--}12.9\ \mu\text{m}$, $R_0A = 1.71\text{--}2.72\ \Omega \cdot \text{cm}^2$, $\eta_k = 0.34\text{--}0.49$, $D_\lambda^* = (3.02\text{--}4.51) \cdot 10^{10}\ \text{cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$.

DOI: 10.21883/JTF.2019.03.47176.78-18

Введение

Подавляющее большинство современной аппаратуры ИК-диапазона спектра создается на основе узкозонных полупроводниковых твердых растворов $A^{II}B^{VI}$ и $A^{IV}B^{VI}$. Использование многокомпонентных твердых растворов (МТР) $Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y$ позволяет плавно изменять ширину запрещенной зоны (E_g) и параметр кристаллической решетки (a) изменением химического состава, что является перспективным при получении изопериодических эпитаксиальных слоев (ИЭС) с заданным значением E_g в рабочем слое [1]. Наряду с этим, при построении инфракрасных детекторов не менее важной проблемой является выбор относительно недорогой и достаточно эффективной технологии получения высококачественных эпитаксиальных слоев (ЭС) — основы для формирования фотодиодов Шоттки. На сегодня жидкофазная эпитаксия (ЖФЭ) остается одним из альтернативных методов выращивания ИЭС МТР $Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y$ с низкой концентрацией носителей тока при заданном составе и типе проводимости, исключая легирования [2,3].

В настоящей работе описана технология формирования инфракрасных фотодиодов с барьером Шоттки, тонким промежуточным туннельно-прозрачным диэлектрическим слоем собственного окисла (δ -слоем) и надежными выпрямляющими и омическими контактами металл/полупроводник на основе структурно совершенных невырожденных ЭС МТР $Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y$ разных типов проводимости, которые согласуются по параметру кристаллической решетки с полупроводниковыми и диэлектрическими подложками, прозрачными в диапазоне длин волн $7\text{--}13\ \mu\text{m}$ при разных рабочих температурах.

Методика эксперимента

ЭС МТР $Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y$ выращивались из ограниченного объема пересыщенного раствора-расплава $(Pb_{1-v}Sn_v)_{1-w}(Te_{1-u}Se_u)_w$ методом ЖФЭ в вертикальном реакторе в потоке очищенного водорода. В качестве подложек использовали монокристаллы (111) BaF_2 и (100) $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$ с поверхностной плотностью дислокаций $N_d = (0.4\text{--}9) \cdot 10^5\ \text{cm}^{-2}$. Подложки имели форму шайбы диаметром 20 мм и толщиной 0.8–2 мм. Температура ликвидуса составляла 773–873 К при скорости программного охлаждения 0.1–0.15 К/мин, диапазоне снижения температуры ~ 5 К и исходном переохлаждении 1–2 К [2]. Полученные ЭС были зеркально-гладкими, при толщине 2–3 μm их поверхностная плотность дислокаций не превышала $10^5\ \text{cm}^{-2}$.

На основе выращенных ЭС МТР $Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y$, методом термического вакуумного напыления при остаточном давлении 10^{-5} мм рт.ст. с помощью системы масок из нержавеющей стали были сформированы линейки фотодиодов с использованием поверхностно-барьерных структур (ПБС) двух типов (рис. 1):

a) $Pb/\delta\text{-слой}/p\text{-}Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y/p^+-Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te/Au/Cr/Cu$, на основе ЭС с содержанием $0.13 \leq x \leq 0.18$ (at. fract.), $0.02 \leq y \leq 0.04$ (at. fract.), концентрация носителей тока $p = (4.3\text{--}7.6) \cdot 10^{17}\ \text{cm}^{-3}$ при их подвижности $\mu_p = (0.9\text{--}4.1) \cdot 10^3\ \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ при $T = 80$ К (рис. 1, a);

b) $Cu/Cr/Au/\delta\text{-слой}/n\text{-}Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y(BaF_2)/Pb$, где $0.07 \leq x \leq 0.11$ (at. fract.), $0.73 \leq y \leq 0.76$ (at. fract.), $n = (1.9\text{--}3.6) \cdot 10^{17}\ \text{cm}^{-3}$ и $\mu_n = (0.71\text{--}1.01) \cdot 10^4\ \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ при $T = 80$ К (рис. 1, b).

Для получения ПБС первого типа (рис. 1, a) гетероструктуры $p\text{-}Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y/p^+-Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$ с про-

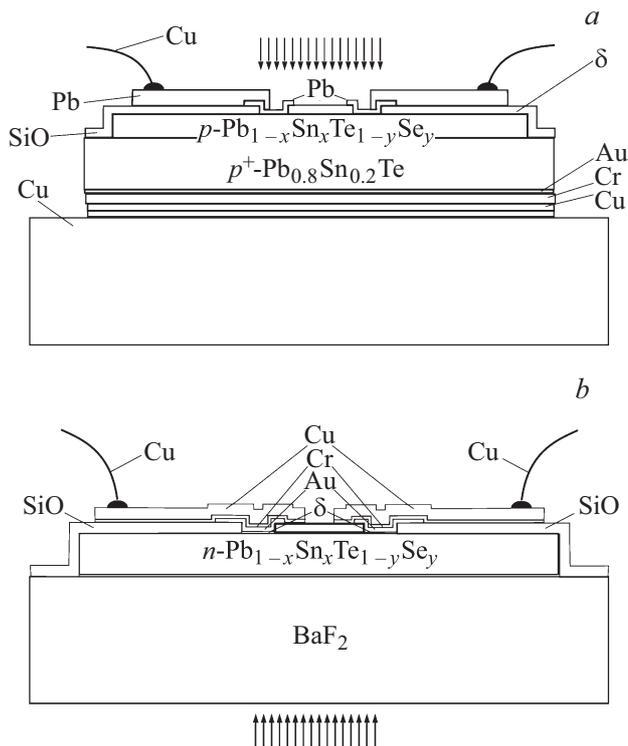


Рис. 1. Схематическое изображение фотодиодов Шоттки на основе ПБС: *a* — Pb/ δ -слой/ p -Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y/ p^+ -Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te/Au/Cr/Cu; *b* — Cu/Cr/Au/ δ -слой/ n -Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y (BaF₂)/Pb.

типоволожной от выращенного ЭС стороны подвергали механической шлифовке до толщины подложки $\sim 200 \mu\text{m}$ с последующей химико-динамической полировкой при комнатной температуре в растворе 95% HBr + 5% Br₂. Для формирования омического контакта по всей поверхности подложки p^+ -Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te, с противоположной от ЭС стороны при температуре подложки $T = 423\text{--}473 \text{ K}$ последовательно напыляли слои Au (толщиной $\sim 1000 \text{ \AA}$), Cr ($\sim 600 \text{ \AA}$) и Cu ($\sim 2000 \text{ \AA}$). δ -слой толщиной $\sim 200 \text{ \AA}$ формировали путем окисления поверхности ЭС в течение 2–3 min при $T = 473 \text{ K}$. δ -слой необходим для того чтобы при вакуумном напылении металлического выпрямляющего контакта не происходило его прямое химическое взаимодействие с поверхностью МТР халькогенида свинца, поскольку в этом случае в области контакта появляется сложная гетерофазная область, содержащая продукты реакции металла и полупроводника, причем в переходной области всегда наблюдается выделение металлического олова. В такой системе возможно возникновение дополнительных потенциальных барьеров, препятствующих эффективному распределению фотоносителей [4].

Для формирования барьеров Шоттки на всю поверхность МТР p -Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y при температуре подложки $T = 523 \text{ K}$ напыляли изоляционный слой окиси SiO ($\sim 5000 \text{ \AA}$), в котором оставляли окна $0.5 \times 0.5 \text{ mm}$.

В эти окна при $T = 300 \text{ K}$ напыляли полупрозрачные барьерные электроды из Pb (толщиной $\sim 300 \text{ \AA}$). Затем на часть каждого сформированного электрода поверх изоляционного слоя SiO напыляли полосы Pb толщиной $\sim 10000 \text{ \AA}$ для создания контактных площадок. После этого всю структуру со стороны медного слоя крепили к медному тепловоду с помощью 52% In + 47% Sn + 1% Ag припоя, а также монтировали медные проволочки диаметром 0.1 mm к контактным площадкам за пределами барьерных электродов.

ПБС второго типа (рис. 1, *b*) сформированы следующим образом. Полученные ЭС n -Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y отжигали в вакууме при температуре подложки $T = 473 \text{ K}$ в течение 25 min для десорбции поверхностного слоя окисла, омические контакты формировали напылением при $T = 300 \text{ K}$ полосок Pb толщиной $\sim 5000 \text{ \AA}$. Для формирования δ -слоя толщиной $\sim 200 \text{ \AA}$ свободную поверхность ЭС подвергали термическому окислению при $T = 473 \text{ K}$ в течение 2–3 min. Сверх δ -слоя по всей поверхности ЭС n -Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y при $T = 523 \text{ K}$ напыляли изоляционный слой SiO толщиной $\sim 5000 \text{ \AA}$, в котором так же, как и в первом случае, оставляли окна $0.5 \times 0.5 \text{ mm}$. Для формирования барьеров Шоттки в окна в SiO сверху δ -слоя при $T = 473 \text{ K}$ напыляли слой Au толщиной $\sim 1000 \text{ \AA}$. На часть каждого сформированного электрода поверх изоляционного слоя SiO при $T = 453\text{--}473 \text{ K}$ последовательно напыляли полосы Cr (толщиной $\sim 500 \text{ \AA}$) и Cu ($\sim 6000 \text{ \AA}$) для создания контактных площадок, к которым за пределами барьерных электродов монтировали медные проволочки диаметром $\sim 0.1 \text{ mm}$ с помощью 52% In + 47% Sn + 1% Ag припоя.

Измерения темновых вольт-амперных характеристик (ВАХ) проводили на постоянном токе в диапазоне температур 80–200 K. Вольт-фарадные характеристики (ВФХ) исследовали мостовым методом на частоте 1 MHz. Удельную обнаружительную способность поверхностно-барьерных структур измеряли на установке К-54.410 с температурой подогрева абсолютно черного тела 500 K. Модуляция излучения осуществлялась механическим прерывателем с частотой 800 Hz.

Результаты и обсуждение

Сформированные таким образом линейки фотодиодов при температуре фона $T_{\text{бckgr}} \sim 300 \text{ K}$ имели следующие усредненные характеристики:

a) Pb/ δ -слой/ p -Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y/ p^+ -Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te/Au/Cr/Cu: пиковую длину волны $\lambda_p \sim 7.9\text{--}8.2 \mu\text{m}$, длину волны отсечки $\lambda_c \sim 8.2\text{--}8.5 \mu\text{m}$, произведение дифференциального сопротивления при нулевом смещении на активную площадь $R_0A = 0.31\text{--}0.97 \Omega \cdot \text{cm}^2$, пиковую квантовую эффективность $\eta_\lambda = 0.32\text{--}0.48$, удельную обнаружительную способность $D_\lambda^* = (0.72\text{--}1.83) \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$ при температуре измерения $T \sim 170 \text{ K}$ (оптимальной для данной ПБС);

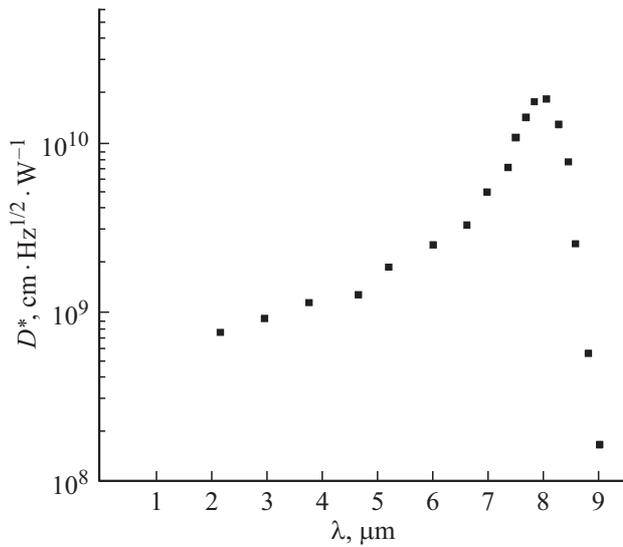


Рис. 2. Спектральная зависимость удельной обнаружительной способности ИК-фотодиода на основе ПБС Pb/ δ -слой/ p -Pb_{0.85}Sn_{0.15}Te_{0.97}Se_{0.03}/ p^+ -Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te/Au/Cr/Cu при $T \sim 170$ К.

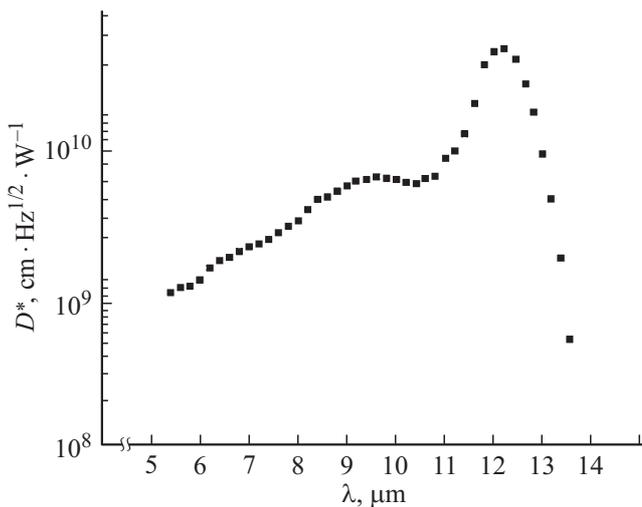


Рис. 3. Спектральная зависимость удельной обнаружительной способности ИК-фотодиода на основе ПБС Au/ δ -слой/ n -Pb_{0.89}Sn_{0.11}Te_{0.26}Se_{0.74}(BaF₂)/Pb при $T \sim 80$ К.

b) Cu/Cr/Au/ δ -слой/ n -Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y(BaF₂)/Pb соответственно: $\lambda_p \sim 8.6\text{--}12.3 \mu\text{m}$, $\lambda_c \sim 9.2\text{--}12.9 \mu\text{m}$, $R_0A = 1.71\text{--}2.72 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $\eta_\lambda = 0.34\text{--}0.49$, $D_\lambda^* = (3.02\text{--}4.51) \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$ при температуре измерения $T \sim 80$ К.

На рис. 2 приведена типичная спектральная зависимость удельной обнаружительной способности исследуемых фотодиодов с ПБС первого типа на примере фотодиода Pb/ δ -слой/ p -Pb_{0.85}Sn_{0.15}Te_{0.97}Se_{0.03}/ p^+ -Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te/Au/Cr/Cu, который при $T \sim 170$ К, $\lambda_p = 8.1 \mu\text{m}$ и $\lambda_c = 8.4 \mu\text{m}$ имел $R_0A = 0.94 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $\eta_\lambda = 0.46$ и $D_\lambda^* = 1.77\text{--}10^{10} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$.

На рис. 3 приведена типичная спектральная зависимость удельной обнаружительной способности исследуемых фотодиодов с ПБС второго типа на примере фотодиода Cu/Cr/Au/ δ -слой/ n -Pb_{0.89}Sn_{0.11}Te_{0.26}Se_{0.74}(BaF₂)/Pb, который при $T \sim 80$ К, $\lambda_p = 12.3 \mu\text{m}$ и $\lambda_c = 12.9 \mu\text{m}$ имел $R_0A = 2.65 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $\eta_\lambda = 0.48$ и $D_\lambda^* = 4.48\text{--}10^{10} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$.

В области напряжений смещения $0.01 < U < 0.33$ В прямые ветки темновых ВАХ полученных фотодиодов хорошо аппроксимировались зависимостью

$$I = I_S \exp \left[\frac{q(U - Ir)}{\beta kT} \right] \quad [\text{A}],$$

где β — коэффициент идеальности; I_S — ток насыщения; k — постоянная Больцмана; T — температура измерения; r — последовательное сопротивление барьерной структуры. В данном диапазоне напряжений обратный ток не достигал насыщения, а ветки имели вид, характерный для „мягкого пробоя“, что обусловлено зависимостью высоты энергетического барьера для потока основных носителей тока из металла в полупроводник от приложенного напряжения (уменьшается при увеличении обратных напряжений). Так, ПБС первого типа имели значения $\beta = 1.7\text{--}2.8$, $I_S = 94\text{--}229 \mu\text{A}$ при $r = 3.5\text{--}6.7 \Omega$. На рис. 4, а приведена типичная ВАХ полученных фотодиодов на основе ПБС Pb/ δ -слой/ p -Pb_{0.85}Sn_{0.15}Te_{0.97}Se_{0.03}/ p^+ -Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te/Au/Cr/Cu при ~ 170 К.

В целом возможные механизмы прохождения носителей заряда через барьер Шоттки в полученных ПБС металл/ δ -слой/Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y могут задаваться

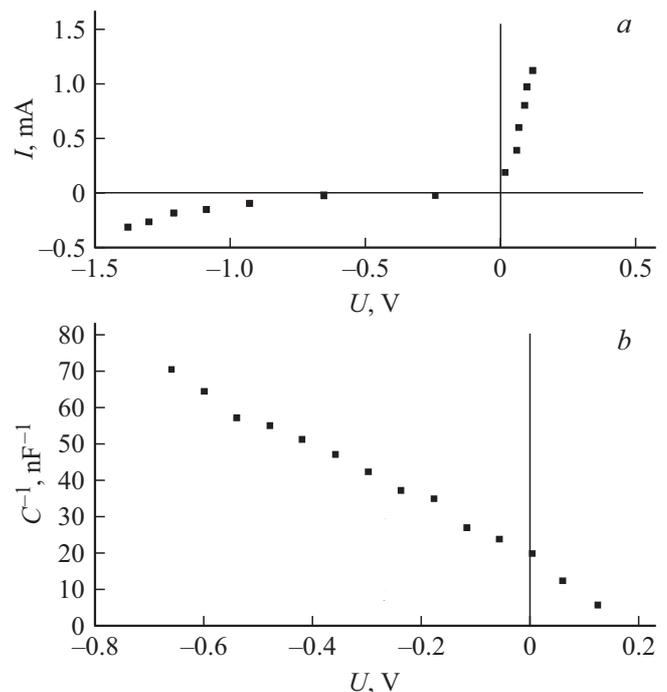


Рис. 4. ВАХ (а) и ВФХ (б) фотодиода на основе ПБС Pb/ δ -слой/ p -Pb_{0.85}Sn_{0.15}Te_{0.97}Se_{0.03}/ p^+ -Pb_{0.8}Sn_{0.2} при $T \sim 170$ К.

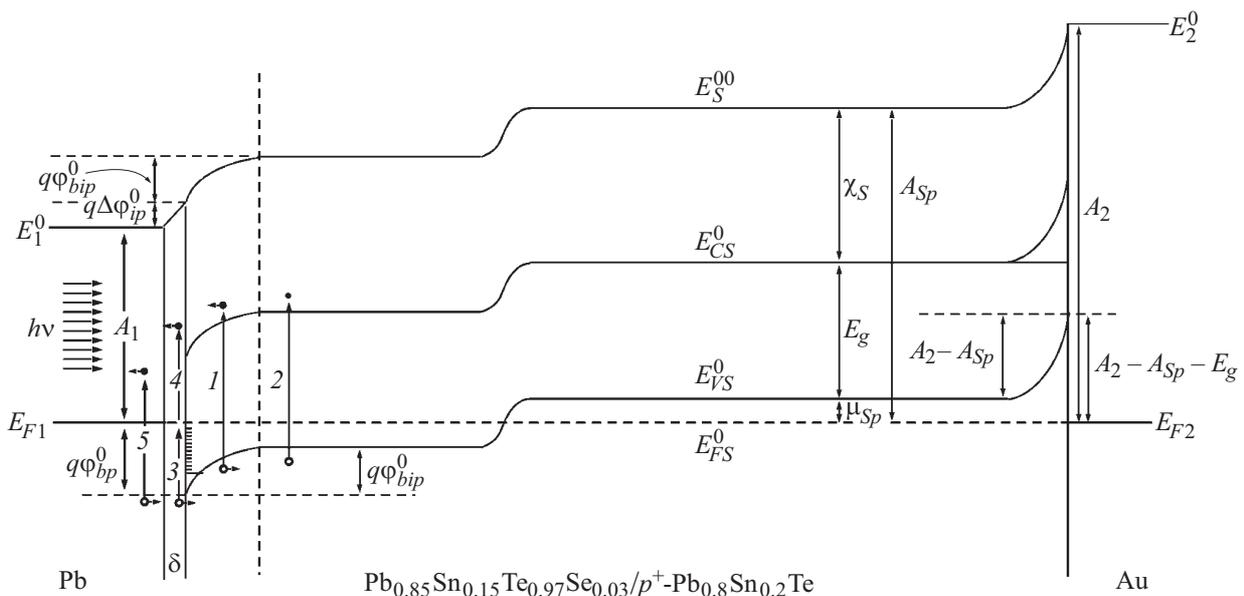


Рис. 5. Качественная энергетическая диаграмма ПБС Pb/δ-слой/p-Pb_{0.85}Sn_{0.15}Te_{0.97}Se_{0.03}/p⁺-Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te при нулевом смещении.

эмиссией носителей заряда над барьером запирающего слоя, туннелированием носителей заряда через барьер запирающего слоя, генерацией или рекомбинацией носителей заряда в запирающем слое, туннельным резонансным прохождением носителей заряда через локальные уровни в запирающем слое, рекомбинацией и генерацией дырок в квазинейтральной области ЭС, прохождением зарядов через поверхностные состояния, туннелированием носителей заряда через барьер δ-слоя и прохождением носителей заряда над барьером δ-слоя.

ВАХ фотодиодов для обратных напряжений смещения $-0.8 < U < 0 \text{ V}$ удовлетворительно аппроксимировались зависимостью

$$C^{-2} = B\beta \left[\beta \left(\varphi_{bi}^0 - \frac{kT}{q} \right) - U \right] \quad [\text{F}^{-2}],$$

где B — коэффициент пропорциональности; φ_{bi}^0 — величина диффузионного потенциала при нулевом смещении, который для ПБС первого типа принимал значения $0.105\text{--}0.119 \text{ V}$ при напряжениях отсечки $U_l = 0.167\text{--}0.273 \text{ V}$ и емкости при нулевом смещении $C_0 = 219\text{--}271 \text{ pF}$ при температуре измерений $T \sim 170 \text{ K}$. На рис. 4, b приведена типичная ВФХ полученных фотодиодов на основе ПБС Pb/δ-слой/p-Pb_{0.85}Sn_{0.15}Te_{0.97}Se_{0.03}/p⁺-Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te/Au/Cr/Cu при $\sim 170 \text{ K}$. Для ПБС второго типа C_0 принимало значения в диапазоне $2.2\text{--}2.4 \text{ nF}$ при температуре измерения $T \sim 80 \text{ K}$.

Полученные результаты ВФХ позволяют описать эквивалентную схему данных ПБС металл/δ-слой/Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y как имеющую последовательное соединение сопротивления δ-слоя (R_i) и дифференциального сопротивления запирающего слоя (R_d), параллельно которым имеется последовательное соединение

емкости поверхностных состояний (C_{SS}) и дифференциальной емкости запирающего слоя (C_d). Фактически в предположении, что при достаточной толщине δ-слоя неосновные носители заряда и электроны в поверхностных состояниях не успевают следить за изменением высокочастотного сигнала, сама емкость барьерного контакта состоит из двух последовательных емкостей

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{SS}} + \frac{1}{C_d} \quad [\text{F}^{-1}].$$

Анализ полученных экспериментальных ВАХ и ВФХ показывает, что большим значениям β соответствуют большие значения U_l , а построенная в координатах $C^{-2}\text{--}V$ барьерная емкость контактов изображается прямыми линиями. Это объясняется существенным влиянием на параметры полученных фотодиодов Шоттки толщины и состава δ-слоя. При этом наличие δ-слоя позволяет с помощью приложенного внешнего напряжения смещения регулировать высоту потенциального барьера для потока основных носителей заряда, возбужденных в металле, и соответственно управлять фототоком в ПБС Шоттки.

Следует отметить, что сформированная структура Pb/δ-слой/p-Pb_{0.85}Sn_{0.15}Te_{0.97}Se_{0.03}/p⁺-Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te/Au с барьером Шоттки по своей конструкции имеет еще и изотипный p-p⁺-гетеропереход на границе раздела эпитаксиальный слой/подложка. Однако, поскольку и Pb_{0.85}Sn_{0.15}Te_{0.97}Se_{0.03} и p⁺-Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te имеют при $\sim 170 \text{ K}$ приблизительно одинаковую ширину запрещенной зоны ($E_g \sim 0.15 \text{ eV}$), можно предположить, что данный гетеропереход не имеет разрывов в валентной зоне и зоне проводимости, а значит не имеет в валентной зоне барьера, который препятствовал бы движению дырок (рис. 5). Поэтому для данного типа ПБС влиянием

изотипного $p-p^+$ -гетероперехода на ВАХ и ВФХ диода Шоттки можно пренебречь. Именно это обусловило выбор базовой температуры измерений характеристик ПБС первого типа в области ~ 170 К.

Заключение

Таким образом, в работе описана технология получения инфракрасных фотоприемников на основе ИЭС МТР $Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y$ на диэлектрических и полупроводниковых подложках. Исследования электрофизических и фотоэлектрических свойств сформированных поверхностно-барьерных структур свидетельствуют, что разработанная технология дает возможность получать линейки инфракрасных фотодиодов, которые при пиковых длинах волн и рабочих температурах измерения имеют значения удельной обнаружительной способности, величины которых близки к пределу детектирования, ограниченной фоновыми шумами ($T_{\text{bckgr}} \sim 300$ К).

Список литературы

- [1] Ковалев Ю.Г., Ткачук А.И., Филер З.Е., Царенко О.Н. // Петербургский журнал электроники. 2010. № 4 (65). С. 33–39.
- [2] Tsarenko O.N., Ryabets S.I., Tkachuk A.I. // Functional Materials. 2005. Vol. 12. N 3. P. 526–530.
- [3] Pashaev A.M., Davarashvili O.I., Aliyev V.A., Enukashvili M.I., Zlomanov V.P., Kamushadze T.D., Mirianashvili Sh.M. // Georgia Chem. J. 2009. Vol. 9. N 1. P. 1–3.
- [4] Ткачук А.И., Царенко О.Н., Рябец С.И., Ткачук И.Ю., Ковалев Ю.Г. // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 2007. № 1 (67). С. 42–44.