

УДК 537.312.5:621.383.52

Фотоприемник ультрафиолетового излучения на основе фосфида галлия

М. П. Биксей, Ю. Г. Добровольский, Б. Г. Шабашкевич
ООО «Научно-производственная фирма "Тензор"», г. Черновцы, Украина

Приведены результаты разработки фотоприемника на основе фосфида галлия, чувствительного в спектральном диапазоне 220–450 нм. Фоточувствительный элемент получен на основе поверхностно-барьерной структуры фосфид галлия — двуокись олова, легированной фтором. Токовая монохроматическая чувствительность разработанного фотоприемника на длине волны 440 нм составляет не менее 0,2 А/Вт.

Фосфид галлия занимает одно из ведущих мест среди соединений A_3B_5 . Большая ширина запрещенной зоны, высокая твердость, низкая химическая активность поверхности кристалла и наличие отработанных процессов обработки делают его перспективным материалом для создания оптоэлектронных приборов для видимой и ультрафиолетовой (УФ) областей спектра, работающих при высоких температурах и отличающихся высокой стабильностью и долговечностью. Полезная особенность фосфида галлия — его практически полная прозрачность для оптического излучения с энергией до $\sim 2,48$ эВ (около 0,5 мкм). Собственное поглощение GaP начинается с 2,27 эВ (порядка 0,55 мкм), но из-за реализации непрямых переходов при этой энергии квантов оно мало и остается таким вплоть до энергий порядка 2,7 эВ, сильное поглощение начинается лишь при $h\nu > 2,7$ эВ.

Оптические параметры GaP представлены на рис. 1 [1], где n — показатель преломления, k — коэффициент поглощения, R — коэффициент отражения оптического излучения от поверхности фосфида галлия. Материал имеет выраженный длинноволновый край оптического поглощения. В рабочем диапазоне длин волн практически полное поглощение оптического излучения (в слое полупроводникового материала толщиной равной $1/2\alpha$, где α — показатель поглощения, поглощается до 86 % попавшего в слой излучения) происходит в слое толщиной до 1,5 мкм (рис. 2).

Фотоприемники на основе фосфида галлия выпускаются рядом фирм. Для создания фоточувствительного элемента используется поверхностно-барьерная структура с полупрозрачным металлическим слоем [2, 3]. В качестве исходного материала используются как объемные монокристаллы, так и эпитаксиальные структуры с концентрацией носителей 10^{16} – 10^{17} см $^{-3}$. Чаще всего для создания барьера применяется тонкий слой золота (реже никеля) с дополнительным просветляющим покрытием (например пленки ZnS). Металл наносится термическим напыле-

нием в вакууме, либо (значительно реже) электрохимическим осаждением.

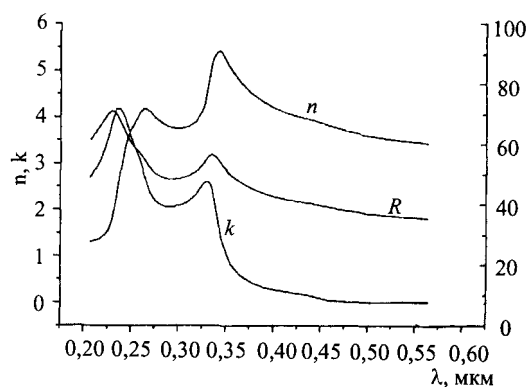


Рис. 1. Оптические постоянные фосфида галлия

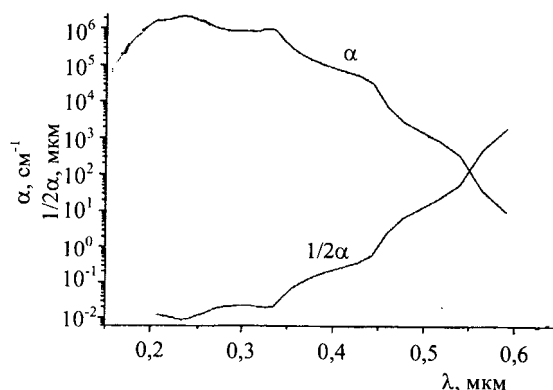


Рис. 2. Спектральная зависимость показателя поглощения фосфида галлия

Для создания фотоприемников в промышленности используются поверхностно-барьерные структуры на основе фосфид галлия n -типа. Выбор GaP n -типа обусловлен большей высотой потенциального барьера в материале n -типа и минимальными токами утечки; технология выращивания кристаллов GaP n -типа хорошо освоена промышленностью.

Наиболее эффективные фотоприемники получены на эпитаксиальных структурах n -типа

с концентрацией носителей заряда в слое $\leq 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ [4]. Токовая чувствительность фотодиодов [4] на длине волны максимума спектральной чувствительности (430–440 нм) достигает 0,15 А/Вт, на длине волны 300 нм — 0,06 А/Вт.

Применение в качестве активного электрода полупрозрачных слоев металлов не позволяет создавать фотоприемники с высокой квантовой эффективностью вследствие значительного поглощения оптического излучения в слое металла [5, 6]. Как показано в работе [7], коэффициент пропускания пленки золота толщиной 0,1 нм, напыленной на фосфид галлия, находится в пределах 35–45 % в спектральном диапазоне 300–500 нм.

Более перспективным является использование в качестве активного электрода проводящего слоя окисла металла [7]. Поверхностно-барьерные фотодиоды изготавливались на эпитаксиальных $n^+ - n$ -структурах с концентрацией носителей в эпитаксиальном слое порядка 10^{16} см^{-3} . Толщина последнего находилась в пределах 10–15 мкм. Барьерный контакт на поверхности эпитаксиального слоя создавался магнетронным напылением тонких проводящих слоев ИТО (смесь SnO_2 и In_2O_3), а также ФТО (слой SnO_2 , легированный фтором) [8]. Основное преимущество тонких пленок окислов металлов в качестве активного электрода — их высокая прозрачность в области спектра 350–1100 нм, связанная с большим значением ширины запрещенной зоны ($E_g \sim 3,8 \text{ эВ}$). Кроме того, показатель преломления пленки идеально подходит для создания просветляющего покрытия. При толщине пленки 54,4 нм на длине волны 435 нм коэффициент пропускания напыленной пленки достигает 99,6 %.

С учетом ранее достигнутых результатов [2–8] был разработан фотодиод на основе фосфида галлия УФД20 с площадью фоточувствительного элемента 49 мм² [9].

Для создания фотоприемника использовались эпитаксиальные структуры $n^+ - n$ -типа проводимости общей толщиной 300–370 мкм. Ориентация подложки GaP [111], концентрация носителей заряда в подложке составляет $(1 - 4) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Толщина эпитаксиального слоя n -типа не превышала 15 мкм, концентрация носителей заряда в эпитаксиальном слое — $0,9 - 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Фоточувствительный элемент получен на основе поверхностно-барьерной структуры полупроводник — широкозонный полупроводник SnO_2 . Слой SnO_2 , легированный фтором с концентрацией до 10^{20} см^{-3} , наносился методом пульверизации на нагретую до температуры порядка 450 °С полупроводниковую пластину [10]. Использовался спиртовой раствор хлорида олова с добавкой фтористого аммония. Омический контакт создавался вжиганием сплава In—Ni в вакууме (либо в атмосфере водорода) при температуре ~600 °С.

Во избежание нежелательного загрязнения пластины при вжигании укладывались лицевой стороной на плоскую поверхность. Перед нанесением пленки SnO_2 поверхность пластины обрабатывалась в растворе брома в диметилформамиде с последующей промывкой в спирте. В качестве контактного слоя к двуокиси олова использовался напыленный никель. Выделение фоточувствительных элементов и контактных слоев проводилось стандартными методами фотолитографии. Подсоединение выводов осуществлялось пайкой медных луженых выводов к контактным слоям. При ультразвуковой приварке использовался вариант структуры, где контактный слой металлизации выходил на защитный слой SiO_2 .

Конструкция фоточувствительного элемента приведена на рис. 3. Фотоприемник изготовлен в пластмассовом прямоугольном корпусе с кварцевым входным окном (рис. 4).

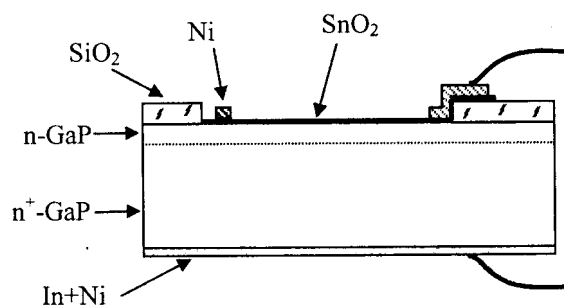


Рис. 3. Схематическое изображение конструкции фоточувствительного элемента

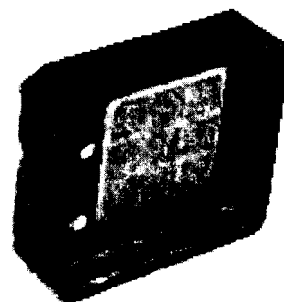


Рис. 4. Внешний вид фотодиода

Максимальные значения чувствительности обеспечиваются при конструкции фотодиода без входного окна. Области применения — метрология, спектрофотометрия, колориметрия, медицинская аппаратура, датчики пожара.

Основные фотоэлектрические параметры фотоприемника: площадь фоточувствительного элемента 49 см²; область спектральной чувствительности 220–450 нм; длина волны максимума спектральной характеристики 430 нм; темновой ток фоточувствительного элемента при $U = 0,01 \text{ В}$ — не более 10^{-10} А/мм^2 ; статическая токовая монохроматическая чувствительность при $\lambda = 430 \text{ нм}$ — не менее 0,20 А/Вт, при $\lambda = 250 \text{ нм}$ — не менее

0,06 А/Вт; нелинейность энергетической характеристики в диапазоне 10^{-12} – 10^{-6} Вт/см² — не более 1 %.

Исследованы характеристики разработанных фотодиодов. На рис. 5 представлена зависимость тока короткого замыкания J_{sc} от напряжения холостого хода U_{im} фоточувствительного элемента. В качестве источника излучения использовался полупроводниковый излучающий диод с максимумом излучения на длине волны 470 нм. На том же рисунке приведены рассчитанные значения плотности обратного тока насыщения J_0 и диодного коэффициента A .

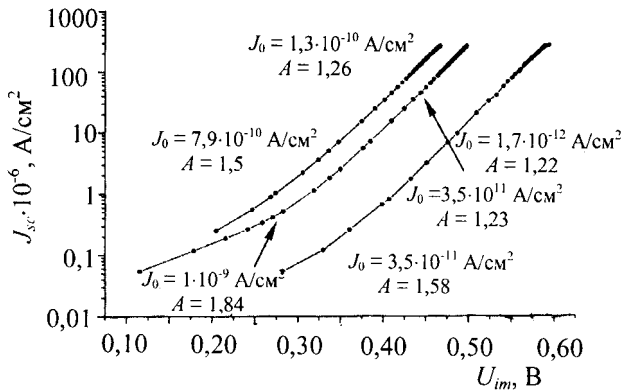


Рис. 5. Зависимость тока короткого замыкания J_{sc} от напряжения холостого хода U_{im} , расчетные значения плотности обратного тока насыщения J_0 и диодного коэффициента

Так, если уравнение вольт-амперной характеристики представить в виде

$$J = J_0 \left[\exp\left(\frac{qU}{AkT}\right) - 1 \right] - J_f,$$

где q — величина заряда электрона ($1,6 \cdot 10^{-19}$ К);
 k — постоянная Больцмана ($1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К);
 J_f — плотность фототока,

то значение диодного коэффициента можно найти согласно [11]

$$A \equiv \frac{q}{kT} \frac{\partial U}{\partial (\ln J)}.$$

У созданных фоточувствительных структур наблюдается вариация J_0 и A при изменении уровня облученности. Изменение J_0 и A , по-видимому, вызвано поглощением света состояниями вблизи границы раздела в объеме материала у перехода. Может также сказываться наличие тонкой диэлектрической прослойки, которая может образоваться в процессе изготовления фоточувствительного элемента.

На рис. 6 приведены значения разности концентраций ионизованных доноров и акцепторов N_D в приповерхностном слое фосфида галлия,

рассчитанные по данным измерения емкости фоточувствительного элемента. Расчет осуществлялся согласно [10] по формуле

$$N_D = \frac{2}{q \epsilon_s} \frac{(-dU)}{d \left(\frac{1}{C^2} \right)},$$

где $\epsilon_s = \epsilon_0 \epsilon$ ($\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м) — диэлектрическая проницаемость вакуума;

$\epsilon = 10$ — диэлектрическая постоянная для фосфида галлия;

C — удельная емкость фоточувствительного элемента.

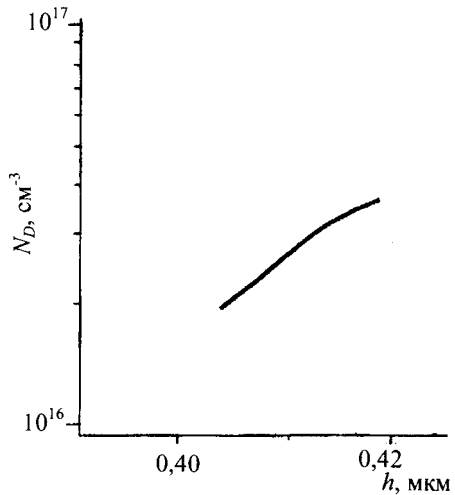


Рис. 6. Профиль распределения концентрации N_D в приповерхностной области эпитаксиального слоя

На рис. 7 представлена типовая спектральная характеристика токовой чувствительности фоточувствительного элемента. Показана зависимость чувствительности от толщины нанесенного слоя окиси олова — кривые 1 и 2, соответственно, при наличии и отсутствии просветления на длине волны 310 нм.

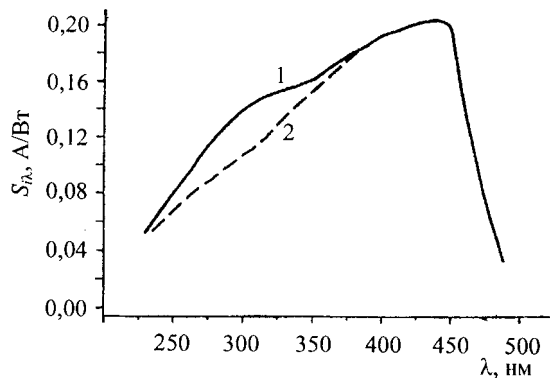


Рис. 7. Спектральная характеристика чувствительности фоточувствительного элемента:

1 — с просветлением на длину волны 300 нм;
 2 — без просветления

Исследование вольт-амперной характеристики показывает, что для большинства фотодиодов напряжение пробоя составляет не менее 3 В.

На рис. 8 представлена вольт-емкостная характеристика фоточувствительного элемента, которая практически не меняется в области рабочих напряжений.

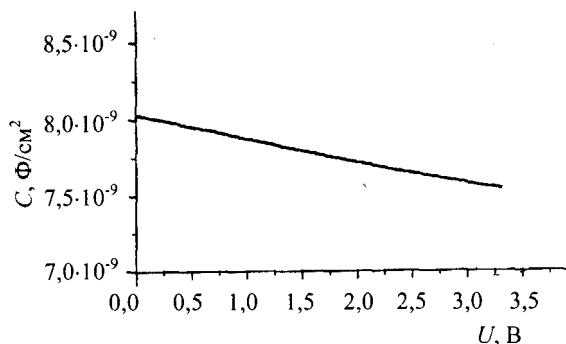


Рис. 8. Вольт-емкостная характеристика фоточувствительного элемента

Оценка технического уровня разработанного фотодиода проводилась сравнением его параметров с параметрами известных аналогов по назначению, применяющихся для контроля характеристик УФ-излучения и прямого аналога по конструкции. В первом случае исследовались фотодиод ФД288В на основе кремния, фотодиод на основе селенида цинка и селеновые фотоэлементы [12], во втором случае — фотодиод G1962 производства фирмы Hamamatsu (Япония) [8, 13]. Оценка показала, что разработанный фотодиод не уступает аналогам по назначению, а по величине токовой монохроматической чувствительности превосходит их.

Выводы

1 Разработан поверхностно-барьерный фотодиод на основе эпитаксиальной структуры GaP n^+n -типа и проводящего слоя окисла металла SnO₂, чувствительный в спектральном диапазоне 220–450 мкм.

2. Исследованы характеристики фотодиода. Показано, что по своему уровню он превосходит известные аналоги по величине токовой монохроматической чувствительности и не уступает им по остальным параметрам.

Литература

- 1 *Aspes D. E., Studna A. A.* Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaAs, InP, InAs and InSb from 1,5 to 6,0 eV// *Phys. Rev. B.* 1983. 27. № 2. P. 985–1009.
- 2 *Гуткин А. А., Дмитриев М. В., Наследов Д. Н.* Фоточувствительность поверхностно-барьерных диодов Au-n-GaP в области спектра 1,4–5,2 эВ// *ФТП.* 1972. Т. 6. № 3. С. 502–508.
- 3 *Царенков Б. В., Гольдберг Ю. А., Гусев Г. В., Огурцов В. П.* Фотоэлектрические свойства поверхностно-барьерных структур в УФ-полосе спектра// Там же. 1976. Т. 8. № 3. С. 410–413.
- 4 *Анисимова И. Д., Стафеев В. И.* Фотоприемники ультрафиолетового диапазона на основе широкозонных соединений А₃В₅// *Прикладная физика.* 1999. № 2. С. 41–44.
- 5 *Photodiodes: Проспект фирмы Hamamatsu Photonics K. K.,* 1986. С. 19.
- 6 *Гольдберг Ю. А., Царенков Г. В.*// *Полупроводниковая техника и микроэлектроника.* 1986. № 27. С. 33–43.
- 7 *Малик А. И., Грушка Г. Г.* Оптоэлектронные свойства гетеропереходов окисел металла—фосфид галлия// *Физика и техника полупроводников.* 1991. Т. 25. № 10. С. 1891–1895.
- 8 *Malik A., Seco A., Fortunator E., Martins R., Shabashkevich B., Pirozenko S.* A new high ultraviolet sensitivity FTO-GaP Schottky photodiode fabricated by spray pyrolysis// *Semicond. Sci. Technol.* 1998. 13. P. 102–107.
- 9 Пат. 71544. Украина. Фотодиод для ультрафиолетовой области спектра/ Малик А. И., Шабашкевич Б. Г., Пироженко С. І. № 2000010281; Заявлено 18.01.2000; Оpubл. 2004, Бюл. № 12.
- 10 Заявка на корисну модель № 20040907504 від 14.09.04. Спосіб виготовлення поверхнево-бар'єрного фотодіоду/ Шабашкевич Б. Г., Пироженко С. І., Добровольський Ю. Г. Висновок про видачу патенту від 20.01.05.
- 11 *Зи С. М.* Физика полупроводниковых приборов: Пер. с англ./ Под ред. А. Ф. Трутко. — М.: Энергия, 1973. — 656 с.
- 12 *Шабашкевич Б. Г., Назаренко Л. А., Годованок В. М., Юр'єв В. Г., Бутенко В. К., Докторович І. В.* Дослідження фотоелектричних параметрів приймачів, чутливих в УФ-діапазоні// *Український метрологічний журнал.* 2004. № 1. С. 33–36.
- 13 <http://www.hamamatsu.com>.

Статья поступила в редакцию 11 марта 2005 г.

Photodetector of ultraviolet radiation on the basis of phosphide of gallium

M. P. Biksey, Yu. G. Dobrovolskiy, B. G. Shabashkevich
Scientifically-production firm "Tensor" Ltd, Chernovtsi, Ukraine

The results of development of photodetector on the basis of phosphide of gallium sensible in a spectral range 220–450 nm are resulted. The detector sensitive element is got on the basis of superficial-barrier structure the phosphide of gallium — the dioxide of tin, alloyed by a fluorine. Current monochromatic sensitiveness of developed photodetector on the warrior of wave 440 nm makes no less than 0.2 A/W.