

Фотодиодные структуры на основе CdTe и CdMnTe

А. В. Галочкин, А. А. Ащеулов, З. И. Захарук, С. Г. Дремлюженко, И. С. Романюк

В работе представлен лазерный метод создания фотодиодных структур на CdTe и CdMnTe, характеризующихся фоточувствительностью в области спектра 0,5–0,91 мкм со спектральной чувствительностью в максимуме $S_\lambda = 0,38–0,43$ А/Вт. Предложена методика создания стабильных омических контактов на этих структурах с применением лазерной пассивации поверхности. Проведены измерения электрических и фотоэлектрических параметров этих фотодиодов. Установлено, что высота потенциально барьера ϕ_0 для структур на CdTe равна 0,9 эВ, а протекание тока характеризуется двумя механизмами переноса заряда – генерационно-рекомбинационным и инжекционным, причем их коэффициент выпрямления k равен 10^4 . Кривые фотоотклика структур на CdTe и CdMnTe имеют дополнительные максимумы, объясняющиеся наличием микровключений гексагональной структуры при быстрой лазерной рекристаллизации поверхностного слоя.

Ключевые слова: CdTe, фотодиод, поверхностно-барьерные структуры, омические контакты, лазерная перекристаллизация поверхности, фоточувствительность.

Введение

Материалы на основе соединений A^2B^6 принадлежат к полупроводникам, интерес к которым не уменьшается уже не один десяток лет. Это связано с их фоторефрактивными свойствами (CdTe), относительно высокой радиационной стойкостью и качественными оптическими параметрами детекторов на их основе, которые широко применяются для создания разнообразных оптических приборов, работающих в ИК-области излучения.

Ближайшими конкурентами фотодиодов на основе полупроводников A^2B^6 по праву являются кремниевые фотодиоды, которые характеризуются достаточно высокой температурной стабильно-

стью параметров, низкими значениями обратных токов, спектральной фоточувствительностью в области 0,3–1,1 мкм. Однако в случае работы в условиях повышенной и высокой радиации, они теряют эти свои положительные свойства. Хотя и существует ряд методов повышения радиационной стойкости кремниевых фотодиодов, но все они затратные и не всегда приводят к полностью желаемому результату. Следствием этого является поиск новых технологий, связанных с разработкой элементов на основе материалов с более высокой радиационной стойкостью. К ним относятся приборы на основе CdTe и его твердых растворов, характеризующиеся фоточувствительностью в области спектра 0,4–1,0 мкм. Коммерческое производство детекторов на их основе с приемлемыми характеристиками для практического применения известно давно [1]. Однако проблемы, которыми сопровождается их технология, вынуждают разработчиков искать новые методы создания поверхностно-барьерных структур. К ним, в первую очередь, следует отнести методы создания фотодиодных структур посредством лазерной перекристаллизации с целью изменения типа проводимости приповерхностного слоя. Важным также остается вопрос создания омических контактов к вышеперечисленным структурам, которые характеризуются малым шумом, имеют линейные, стабильные во времени вольт-амперные характеристики.

Целью данной работы являлись исследование и разработка лазерного метода создания фото-

Галочкин Александр Викторович¹, ассистент.
Ащеулов Анатолий Анатольевич¹, профессор, д.т.н.
Захарук Зинаида Ивановна¹, старший научный сотрудник.
Дремлюженко Сергей Григорьевич¹, старший научный сотрудник, к.х.н.
Романюк Игорь Степанович², зам. генерального директора, к.т.н.

¹Черновицкий национальный университет им. Юрия Федьковича.
Украина, 58012, г. Черновцы, ул. М. Коцюбинского 2.
Тел. 8 10 380 (372) 58-48-10.

E-mail: sasha-gal@yandex.ru; kkn@chnu.edu.ua

²ОДО «Завод «Кварц».

Украина, 58032, г. Черновцы, ул. Головна 246.
Тел. 8 10 380 (372) 58-61-10. E-mail: koa@quartz.cv.ua

Статья поступила в редакцию 17 марта 2017 г.

диодных структур на CdTe и CdMnTe, характеризующихся фоточувствительностью в области спектра 0,5–0,91 мкм.

Постановка задачи исследований

Как уже сказано, одним из известных методов изготовления фотодиодных структур является использование лазерного излучения. Применение лазерного излучения для модификации поверхности образцов связано с рядом преимуществ по сравнению с другими методами изменения типа проводимости и управления концентрацией поверхностных дефектов полупроводника. Во-первых, это обусловлено короткой длительностью процесса действия лазерного излучения на образец, во-вторых, возможностью изменения параметров материалов фотодиодных структур в широком диапазоне благодаря подбору необходимых значений энергий и длин волн лазерного луча, в-третьих, универсальностью метода, которая заключается в применении лазера для создания как выпрямляющих структур, так и омических контактов к ним [2–4].

Поэтому очевидна актуальность намеченных исследований по созданию фотодиодных структур на основе CdTe и Cd_{1-x}Mn_xTe с использованием лазерного оборудования, достигнутые параметры которых позволяют рекомендовать весь метод для практического применения.

Особенности создания поверхностно-барьерных фотодиодных структур на CdTe и Cd_{1-x}Mn_xTe

Создание поверхностно-барьерных фотоструктур методом лазерной перекристаллизации проводилось на образцах кристаллов CdTe и Cd_{1-x}Mn_xTe ($x = 0,2$) *n*-типа проводимости, выращенных методом Бриджмена [5].

Эти образцы имели удельное сопротивление $\rho = (0,83 \div 2,9) \times 10^2$ Ом см и подвижность носителей $\mu = 983$ и 470 см²/(В с) для CdTe и Cd_{0,8}Mn_{0,2}Te соответственно ($T = 300$ К). Их обработка облучением проводилась на лазерной установке ГОР-100М, которая позволяет получать одиночные импульсы излучения на длине волны $\lambda = 0,694$ мкм, причем суммарная энергия в импульсе до 100 Дж, а сама длительность импульса составляет 1,2 мс. Корректирование плотности излучения, которым обрабатывается поверхность образцов, проводилось путем изменения расстояния между образцом и фокусирующей линзой. Облучение мишеней с образцами проводилось в диапазоне плотности энергии $3 \div 10$ Дж/см², при этом ее контроль проводился прибором ИКТ-1М.

Создание барьерных структур происходило в вакуумной камере, которая содержала держатель образцов и сменные молибденовые маски, что позволяет задавать необходимые размеры и форму облученного участка. Камера предварительно откачивалась до давления 10^{-5} Торр во избежание окисления при проведении процессов лазерной перекристаллизации поверхности образцов.

Конструкция фотодиода (рис. 1) состоит из пластины CdTe (либо CdMnTe) *n*-типа проводимости (1), рекристаллизованного лазерным излучением эпитаксиального слоя CdTe *p*-типа проводимости (2). Перед пайкой медных контактов (4) In–Cu-припоем (5) на *n*-тип наносился слой Cu (3), а на *p*-тип – слой Au (6) и Cu (3) в качестве подконтактных площадок.

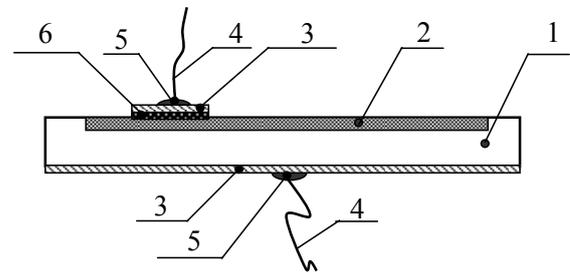


Рис. 1. Конструкция фотодиодной структуры: 1 – подложка *n*-типа проводимости, 2 – проплавленный слой *p*-типа проводимости, 3 – слой Cu, 4 – электровывод с Cu, 5 – In–Cu-припой, 6 – слой Au.

Механизм образования барьерных структур в нашем случае заключается в обеднении приповерхностного слоя легколетучим Cd с последующим образованием кластеров Te [6]. Как известно, вакансии Cd являются акцепторами для CdTe и Cd_{1-x}Mn_xTe и ведут к инверсии проводимости проплавленного лазерным излучением эпитаксиального слоя с *n*- на *p*-тип. Глубина залегания *p*–*n*-перехода определялась с помощью микрофотографий поперечных сколов образцов, полученных на растровом электронном микроскопе РЕМ-100У, и составляла 8–12 мкм [7].

В некоторых случаях вышеприведенные барьерные структуры подвергались лазерному отжигу по технологии, которая приведена в [2]. Такой процесс проводился с помощью одиночных импульсов одной из гармоник технологического неодимового лазера с $h\nu < E_g$ материала пластины. Это позволяет уменьшить величину обратного тока создаваемых фотодиодов.

Особенности изготовления омических контактов

Омические контакты к структурам на основе CdTe и его твердых растворов создаются в не-

сколько этапов, а их процедура определялась с учетом типа проводимости образца, его удельного сопротивления и значением работы выхода электронов в контактных материалах. Линейность их характеристик, в конечном счете, определяется качеством подготовки поверхности, выбором материалов подконтактных площадок, типом флюсов и припоев.

Создание омических контактов к низкоомным образцам p -CdTe ($\rho \leq 10^4$ Ом см) проводилось с использованием искровой обработки контактных площадок для удаления слоя окисла [8]. Далее из растворов AuHCl_4 и CuSO_4 на подготовленный участок образца последовательно осаждались слои золота и меди соответственно [9]. Пайка медных электровыводов ($\varnothing = 0,1$ мм) к созданным контактным площадкам проводилась In–Cu-припоем (0,99 In + 0,01 Cu).

Следует отметить, что искровая обработка поверхности образцов позволяет уменьшить на порядок переходное сопротивление контакта, а также еще на порядок – непосредственным нанесением Cu на подконтактную площадку из Au.

Применение искровой обработки образцов p -CdTe ($\rho > 10^4$ Ом см) не дает таких результатов. В этом случае создание контактов ограничивается нанесением слоя меди с дальнейшей пайкой медных электровыводов In–Cu-припоем.

Многочисленные технологические эксперименты и дальнейшие исследования показали, что омические контакты к низкоомного n -CdTe ($\rho \leq 10^4$ Ом см) создаются осаждением с водного раствора CuSO_4 медной контактной площадки и пайкой к ней медного электрода In–Cu-припоем

(0,5 In + 0,5 Cu). Именно этот вариант использовался для создания омических контактов на наши подкладки n -типа.

Создание контактов на высокоомном n -CdTe ($\rho > 10^4$ Ом см) проводится аналогично технологии создания контактов к высокоомному материалу p -типа проводимости.

Как показали результаты наших исследований, для повышения адгезионных свойств контактных металлических слоев диодных структур на основе p -CdTe или p - $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ (см. рис. 1) процесс искровой обработки целесообразно заменить лазерной [10]. Ее особенность заключается в том, что возникновение вакансий кадмия в этом случае не приводит к инверсии проводимости, а лишь удаляет слой окисла. При этом рекомендуется проводить лазерную проплавку вместе с переходной пленкой золота, которая предварительно наносится термическим напылением на поверхность образцов p -CdTe и p - $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Это позволяет значительно уменьшить переходное сопротивление этих контактов [7].

Результаты исследований электрических и фотоэлектрических параметров структур на основе CdTe и $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

На рис. 2 представлены типичные вольт-амперные характеристики структур на основе CdTe (а) и $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ (б) площадью $s = 1,5$ мм², полученные при $T = 300$ К и 390 К. При этом их коэффициент выпрямления k равен 10^4 и 30 для CdTe и $\text{Cd}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Te}$ соответственно.

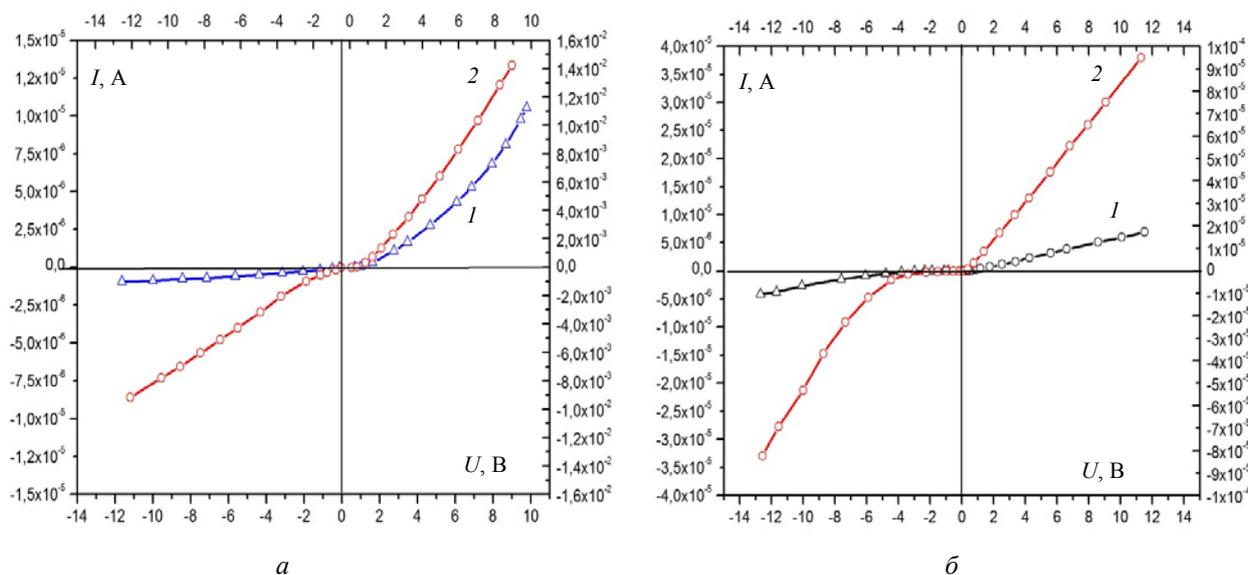


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики поверхностно-барьерных структур: а – на основе CdTe; б – на $\text{Cd}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Te}$ (кривые 1 – $T = 300$ К, кривые 2 – $T = 390$ К).

Отсутствие ярко выраженной экспоненциальной зависимости при прямом смещении для структур на CdTe и Cd_{0,8}Mn_{0,2}Te свидетельствует о наличии значительного последовательного сопротивления R_s выпрямляющих структур. Анализ температурной зависимости ВАХ этих диодных структур показывает, что протекание тока в этом случае представляется известной теорией Саа-Нойса-Шокли [11] или ее развернутой версией для асимметричных переходов, разработанной Чу [12].

Благодаря высокой скорости лазерной рекристаллизации проплавленного слоя, образуется резкий асимметричный p^+-n -переход. Большая концентрация центров рекомбинации N в области пространственного заряда, а также высокая интенсивность генерационно-рекомбинационных процессов приводит к ситуации, когда распределение носителей заряда в этой области не является квазиравновесным. Это значительно усложняет описание теоретической модели процессов токопереноса. В общем случае протекание тока в структуре описывается уравнением:

$$I = I_s \left(e^{\frac{qU}{nkT}} - 1 \right), \quad (1)$$

где I_s – ток насыщения, n – диодный коэффициент.

При малых напряжениях ($U < 1$ В) в гомопереходах для полупроводников с большой шириной запрещенной зоны E_g ($E_g > E_{g(Si)}$) движение зарядов через барьер характеризуется генерационно-рекомбинационным механизмом [13]. Плотность генерационно-рекомбинационного тока находится интегрированием $U(x, V)$ по всей области пространственного заряда:

$$I = Se \int_0^W U(x, V) dx, \quad (2)$$

где S – площадь диода, W – ширина области пространственного заряда.

Концентрация электронов и дырок в области пространственного заряда определяется выражениями [14]:

$$n(x, V) = N_c \exp \left[-\frac{E_g - \Delta\mu - \varphi(x, V) - eV}{kT} \right] \quad (3)$$

$$p(x, V) = N_v \exp \left[-\frac{-\Delta\mu + \varphi(x, V)}{kT} \right], \quad (4)$$

где $\varphi(x, V)$ – распределение потенциальной энергии в области пространственного заряда, которое находится из уравнения:

$$\varphi(x, V) = (\varphi_0 - eV) \left(1 - \frac{x}{W} \right), \quad (5)$$

где φ_0 – высота потенциального барьера. На рис. 3 отсечка на оси напряжений указывает значение предельного напряжения на барьере, которое в нашем случае равно 0,9 В. Из этого можно сделать вывод, что высота потенциального барьера φ_0 для структур на CdTe равна 0,9 эВ.

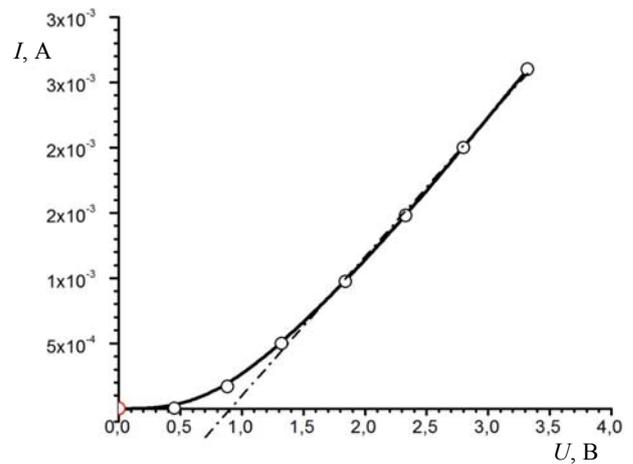


Рис. 3. Типичная прямая ветка вольт-амперной характеристики структуры на CdTe.

Из анализа прямых веток ВАХ в полулогарифмических координатах $\ln(I) = f(U)$ (рис. 4, а) структур основе CdTe установлено, что имеют место два механизма переноса заряда, смена которых происходит при напряжении $U = 1,2$ В. Первым механизмом является генерационно-рекомбинационный, а при прямых напряжениях $U > 1$ В проявляется инжекционный механизм. В условиях высокого уровня инжекции рекомбинационные центры находятся приблизительно посередине между уровнями E_{fn} и E_{fp} , а коэффициент n в уравнении (1) равняется 2. Такие результаты хорошо согласуются с теорией Чу.

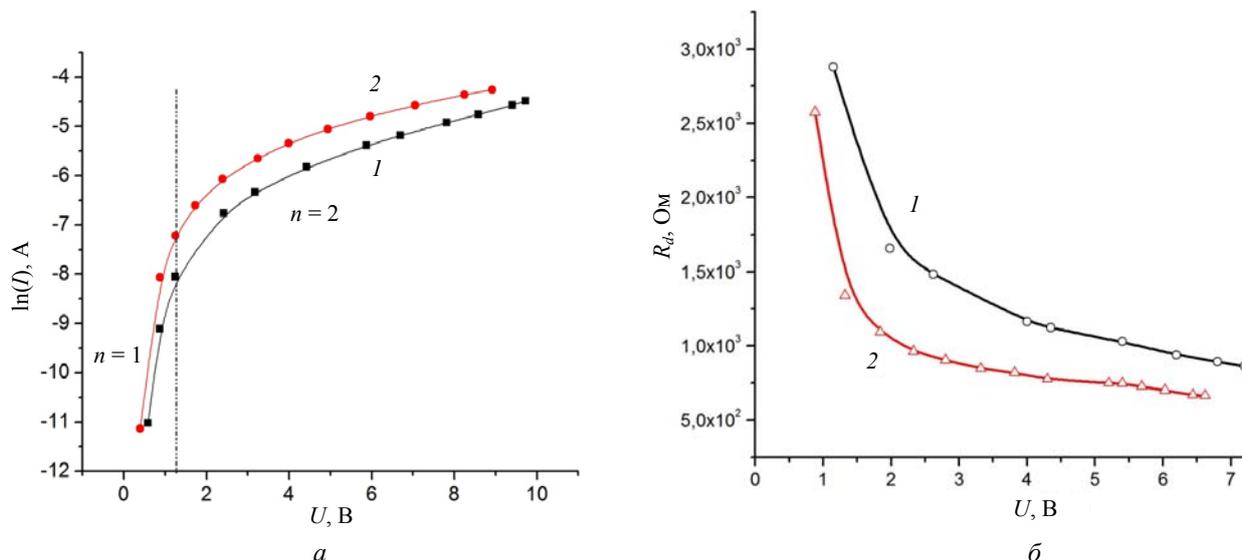


Рис. 4. Прямые ветки вольт-амперных характеристик (а) и дифференциальное сопротивление R_d (б) барьерных структур на основе CdTe: 1 – $T = 300$ К; 2 – $T = 390$ К.

На рис. 4, б представлена зависимость дифференциального сопротивления барьерных структур на CdTe от прямого напряжения. При прямом напряжении $U_{пр} > 5$ В наблюдается сублинейная зависимость дифференциального сопротивления, которая дает возможность определить последовательное сопротивление R_s структуры. Из данных рис. 4, б установлено, что его величина находится в интервале $R_s = (8,4–15,9) \times 10^2$ Ом в зависимости от температуры.

Исследование фотоэлектрических характеристик фотодиодов проводилось на спектрофотометре СФ-46. При этом выявлено, что структуры на основе CdTe владеют двумя максимумами фотоотклика, которые отвечают значениям энергий 1,5 эВ и 1,44 эВ. В случае структур на $Cd_{0,8}Mn_{0,2}Te$ наблюдаются 3 максимума фоточувствительности с энергиями 2,31 эВ, 2,01 эВ и 1,77 эВ (рис. 5).

Дополнительные пики, не отвечающие энергиям собственных переходов этих материалов, в этом случае смещены в коротковолновый участок спектра. Их появление объясняется образованием гексагональных фаз CdTe и MnTe, обусловленных быстрой рекристаллизацией поверхностного слоя образцов после воздействия лазерного излучения. Этот факт подтверждается также и результатами исследований кристаллографических параметров пленок этих полупроводниковых материалов, в которых установлено одновременное существование двух кристаллических фаз с разными зонными структурами [15].

Исследования спектральной фоточувствительности S_λ фотодиодов на основе CdTe и CdMnTe показали, что ее значение находится в диапазоне 0,38–0,43 А/Вт, что позволяет рекомендовать эти приборы для реального практического применения.

Заключение

В работе созданы фотодиодные структуры с использованием лазерных методов, позволивших создать инверсионные слои CdTe и $Cd_{1-x}Mn_xTe$, характеризующихся фоточувствительностью в области спектра 0,5–0,91 мкм.

Предложена методика создания стабильных омических контактов к фотоструктурам CdTe, $Cd_{1-x}Mn_xTe$ с использованием лазерной пассивации поверхности.

Установлено, что высота потенциального барьера ϕ_0 для структур на CdTe равна 0,9 эВ, а протекание тока характеризуется двумя механизмами переноса заряда, а именно, генерационно-рекомбинационным и инжекционным, при этом их коэффициент выпрямления k равен 10^4 .

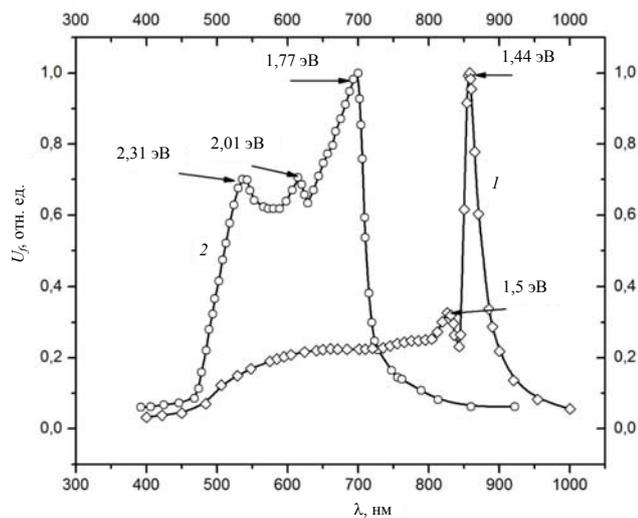


Рис. 5. Фотоэлектрические характеристики поверхностно-барьерных структур: 1 – CdTe, 2 – $Cd_{0,8}Mn_{0,2}Te$.

Спектральная зависимость фотоотклика структур на основе CdTe и $Cd_{1-x}Mn_xTe$ имеет дополнительные максимумы, смещенные в коротковолновую область и не связанные с собственными переходами. Значение спектральной чувствительности этих структур в максимуме составляет $S_\lambda = 0,38-0,43$ А/Вт.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zanio K. R. Cadmium telluride. Semiconductors and semimetals. N.Y. – San Francisco–London, Acad. Press. 1976. Vol. 13.
2. Корбутяк Д. В., Ворощенко А. Т., Сукач А. В., Лоцько О. П., Демчина Л. А., Тетёркин В. В. Патент на полезную модель UA № 76097. 2012.
3. Галочкин А. В., Рижок М. М., Грицюк Б. Н., Захарук З. И., Стребежес В. М., Раренко И. М. // Научный вестник Черновицкого университета. 2005. Вып. 268. С. 54.
4. Savchuk A. I., Gritsyuk B. M., Galochkin O. V., Ryzhuk M. M., Paranchich S. Y. // Thin Solid Films. 2006. Vol. 511–512. P. 478.
5. Ащеулов А. А., Воронка Н. К., Ильин В. И., Косенков Е. Н., Раренко И. М. Авторское свидетельство № 1602839 СССР. Заявление от 5.07.88.
6. Байдулаева А., Власенко А. И., Мозоль П. Е., Смирнов А. Б. // ФТП. 2001. Т. 35. № 6. С. 745.
7. Галочкин А. В., Дремлюженко С. Г., Захарук Я. Д., Раренко А. И., Рыбак Е. В., Стребежес В. М. // Физика и химия твердого тела. 2003. Т. 4. № 4. С. 669.
8. Никонюк Е. С. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. (01.04.10) / Черновицкий гос. университет. Черновцы. 1975.
9. Слынько В. В., Никонюк Е. С., Матлак В. В. // Приборы и техника эксперимента. 1968. 203. № 3.
10. Корбутяк Д. В., Бобицкий Я. В., Будзуляк С. И., Вахняк Н. Д., Демчина Л. А., Ермаков В. М., Крилюк С. Г., Крюченко Ю. В. Патент на изобретение № UA46513. 2002.
11. Sah C.-T., Noyse R. N., Shokley W. // Proc. IRE. 1957. Vol. 45. No. 9. P. 1228.
12. Choo S. C. // Solid–State Electron. 1968. Vol. 11. No. 11. P. 1069.
13. Фаренбрух А., Бьюб Р. Солнечные элементы: Теория и эксперимент. – М.: Энергоатомиздат, 1987.
14. Косяченко Л. А., Раренко И. М., Захарук З. И., Склярчук В. М., Склярчук Е. Ф., Солончук И. В., Кабанова И. С., Масляничук Е. Л. // ФТП. 2003. Т. 37. С. 238.
15. RangaRao A., Dutta V. // Physica Status Solidi (a). 2004. No. 201. P. 72.

PACS: 85.60.Dw, 73.40.Lq, 42.62.-b

Photodiode structures based on CdTe and CdMnTe

A. V. Galochkin¹, A. A. Ashcheulov¹, Z. I. Zakharuk¹, S. G. Dremlyuzhenko¹,
and I. S. Romanyuk²

¹Chernivtsi National University
2 Kotsiubinskogo str., Chernivtsi, 58012, Ukraine
E-mail: sasha-gal@yandex.ru; kkn@chnu.edu.ua

²Business Park "Quartz"
246 Golovna str., Chernivtsi, 58032, Ukraine
E-mail: koa@quartz.cv.ua

Received March 17, 2017

By means of the laser technology the photodiode structures have been created on CdTe and CdMnTe semiconductors. The photodiodes are photosensitive in the spectral range of 500–910 nm and have a maximum spectral sensitivity as high as $S_\lambda = 0.38-0.43$ A/W. Different methods of stable ohmic contacts creation to these structures using the laser passivation of a surface are described. Measurements of electrical and photoelectric parameters of these photodiodes are realized. It is determined that a potential barrier height ϕ_0 for CdTe structures is equal to 0.9 eV and charge transfer is characterized by recombination-generation and injection mechanisms, their rectifying factor k is equal to 10^4 . The additional peaks exist on photoresponse curves of CdTe and CdMnTe structures, which are explained by the presence of microinclusions of hexagonal structure during fast laser recrystallization of the surface layer.

Keywords: CdTe, photodiode, surface-barrier structures, ohmic contacts, laser recrystallization of surface, photosensitivity.

REFERENCES

1. K. R. Zanio, *Cadmium telluride. Semiconductors and semimetals*. (N.Y. – San Francisco–London, Acad. Press. 1976). Vol. 13.
2. D. V. Korbutjak, A. T. Voroshenko, A. V. Sukach, O. P. Lotsko, L. A. Demchina, and V. V. Tet'orkin, Patent No. 76097, UA (2012).
3. O. V. Galochkin, M. M. Ryzhuk, B. M. Gritsyuk, Z. I. Zakharuk, V. M. Strebezhev, and I. M. Rarenko, *Nauchn. Vestnik Chernovitskogo Universiteta*, No. 268, 54 (2005).
4. A. I. Savchuk, B. M. Gritsyuk, O. V. Galochkin, M. M. Ryzhuk, and S. Y. Paranchich, *Thin Solid Films*, **511–512**, 478 (2006).
5. A. A. Ascheulov, N. K. Voronka, V. I. Ilyin, E. N. Kosenkov, and I. M. Rarenko, Patent No 1602839, USSR (1988).
6. A. Baidulaeva, A. I. Vlasenko, P. E. Mozol, Smirnov A.B., *Semiconductors* **35**, 6 (2001).
7. O. V. Galochkin, S. G. Dremluzhenko, Y. D. Zakharuk, A. I. Rarenko, E. V. Rybak, and V. M. Strebezhev. *Physics and Chemistry of Solid State*, **4** (4), 669 (2003).
8. E. S. Nikonjuk, Thèse Doctoral, Chenivtsi State University (1975).
9. V. V. Slynko, E. S. Nikonjuk, and V. V. Matlak, *Instruments and Experimental Techniques*, **203**, 3 (1968).
10. D. V. Korbutjak, Ya. V. Bobitskiy, S. I. Budzulyak, N. D. Vakhnyak, L. A. Demchina, V. M. Ermakov, S. G. Krylyuk, and Yu. V. Kryuchenko, Patent No. 46513, UA (2002).
11. C.-T. Sah, R. N. Noyse, W. Shockley, *Proc. IRE* **45** (9), 1228 (1957).
12. S. C. Choo, *Solid – State Electron*, **11** (11), 1069 (1968).
13. A. L. Fahrenbruch and R. H. Bube, *Fundamentals of Solar Cells. Photovoltaic Solar Energy Conversion* (Academic Press, N.-Y., 1983; Energoatomizdat, Moscow, 1987).
14. L. A. Kosyachenko, I. M. Rarenko, Z. I. Zakharuk, V. M. Sklyarchuk, E. F. Sklyarchuk, I. V. Solonchuk, I. S. Kabanova, and E. L. Maslyanchuk, *Semiconductors* **37**, 238 (2003).
15. A. RangaRao and V. Dutta, *Physica Status Solidi (a)*, No. 201, 72 (2004).