

Фотоприемники ультрафиолетового излучения на основе структур металл–широкозонный полупроводник

© Т.В. Бланк[¶], Ю.А. Гольдберг, Е.В. Калинина, О.В. Константинов, Е.А. Поссе

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 3 февраля 2003 г. Принята к печати 11 февраля 2003 г.)

В последнее время большое внимание уделяется измерению и контролю ультрафиолетового излучения Солнца и искусственных источников. Мы представляем фотодетекторы на основе различных широкозонных поверхностно-барьерных структур, которые имеют линейную характеристику плотность потока излучения–фототок в диапазоне 10^{-2} – 10^3 Вт/м² и позволяют регистрировать разные типы ультрафиолетового излучения. Так, фотодетекторы на основе GaP при использовании фильтра УФС-6 имеют диапазон спектральной фоточувствительности, соответствующий ультрафиолетовому излучению Солнца, регистрируемому на поверхности Земли. 4H-SiC-поверхностно-барьерные фотоприемники имеют диапазон спектральной фоточувствительности, соответствующий спектральной кривой бактерицидного воздействия ультрафиолетового излучения.

Для объяснения процесса коротковолнового фотоэлектропреобразования в этих структурах разработана модель, согласно которой фотоэлектроны и фотодырки могут связываться в горячие экситоны и исключаться из процесса фотоэлектропреобразования.

Экспериментально установленный факт роста квантовой эффективности с температурой для фотодетекторов на основе барьеров Шоттки объясняется захватом фотоносителей в ловушки, обусловленные флуктуациями дна зоны проводимости и потока валентной зоны, с последующей термодиссоциацией. Эти флуктуации связаны с несовершенствами в приповерхностной области полупроводника, что подтверждается независимостью квантовой эффективности фотодетекторов на основе *p*–*n*-структур от температуры.

1. Введение

В настоящее время контролю ультрафиолетового излучения (УФ) Солнца и искусственных источников уделяется большое внимание в связи с актуальными проблемами медицины, биологии и экологии, в частности проблемой „озонной дыры“.

УФ излучение (интервал длин волн $\lambda = 10$ – 380 нм, интервал энергий фотонов $h\nu = 3.2$ – 124 эВ [1]) включает в себя различные области [2–5]:

— пигментационное излучение соответствует интервалу 1.2–4.2 эВ с максимумом при 2.8–3.3 эВ;

— эритемное (биологически активное) излучение соответствует интервалу 4.0–6.2 эВ с первым максимумом при 4.2 эВ, минимумом при 4.4 эВ и вторым максимумом при 5 эВ;

— витаминообразующее излучение соответствует интервалу 3.9–5.0 эВ с максимумом при 4.3 эВ;

— бактерицидное излучение соответствует интервалу 4.0–5.9 эВ с максимумом при 4.9 эВ.

Для регистрации ультрафиолетового излучения наиболее перспективны широкозонные полупроводниковые структуры с потенциальным барьером, в частности с барьером Шоттки, из-за высокой фоточувствительности в коротковолновой области спектра, линейности характеристики фототок–плотность потока излучения, совместимостью с технологией интегральных схем.

В настоящей работе приводятся результаты изучения спектральной и температурной зависимостей квантовой

эффективности фотоприемников с барьерами Шоттки на основе широкозонных полупроводников: GaP, GaN, SiC.

При измерениях фотодетекторы находились в термостате с кварцевыми окнами и освещались ртутной или дейтериевой лампами через монохроматор. Фототок измерялся в режиме короткого замыкания в температурном интервале 78–400 К и в интервале энергий детектируемых фотонов 3–6 эВ. Из значений фототока определялась квантовая эффективность (электрон/фотон), т. е. отношение токовой чувствительности (А/Вт) к энергии детектируемых фотонов (эВ).

2. Фотоприемники на основе GaP, GaN, 4H-SiC барьеров Шоттки

GaP-Фотоприемники создавались на пластинах *n*-GaP, выращенных методом Чохральского; концентрация электронов составляла $n \approx 10^{17}$ см⁻³ (300 К). На одной стороне пластины в плавлении индия был создан омический контакт, на другой стороне химическим осаждением золота — полупроницаемый для света барьерный контакт. Толщина структуры $d = 200$ мкм, площадь освещаемой поверхности $S \approx 5$ мм².

Область спектральной фоточувствительности GaP-фотоприемников была 2.5–6.2 эВ с максимумом при 3.4 эВ (рис. 1), плотность темнового тока была менее 10^{-8} А/см² (при напряжении –1 В) и постоянная времени менее 10^{-6} с. При использовании светофильтра УФС-6 фотодетекторы на основе GaP имеют диапазон спектральной фоточувствительности 3.1–4.2 эВ, что

[¶] E-mail: tblank@delfa.net

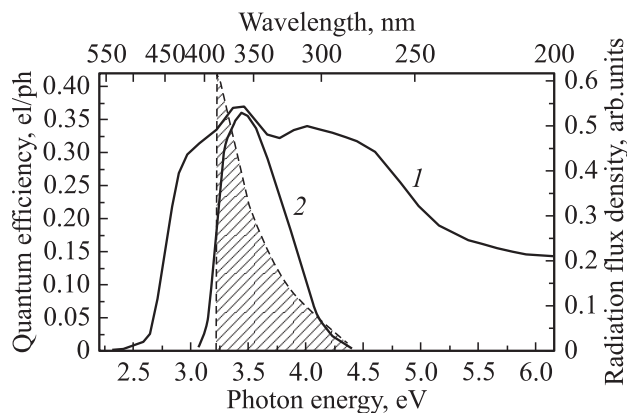


Рис. 1. Спектральная зависимость квантовой эффективности фотоэлектропреобразования GaP-фотоприемника с барьером Шоттки: 1 — без фильтра, 2 — с использованием фильтра УФС-6. Заштрихованная область показывает УФ излучение Солнца, регистрируемое на поверхности Земли (при высоте Солнца 60° над горизонтом).

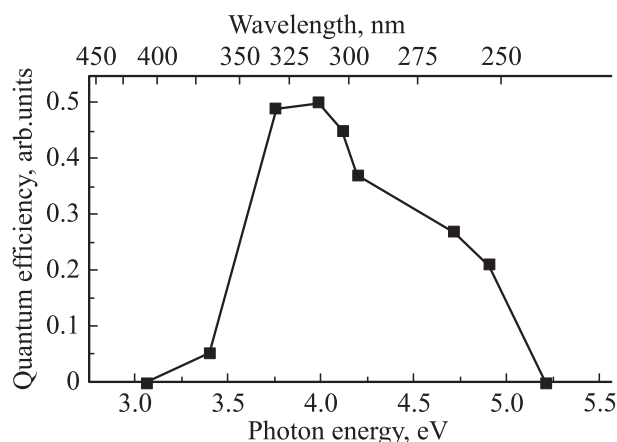


Рис. 2. Спектральная зависимость квантовой эффективности фотоэлектропреобразования GaN-фотоприемника с барьером Шоттки.

близко к спектру УФ излучения Солнца, регистрируемому на поверхности Земли (рис. 1). Квантовая эффективность этих фотоприемников 0.4–0.5 электрон/фотон (300 К) (без просветляющего покрытия); фототок линейно зависел от плотности потока излучения в интервале 10^{-2} – 10^3 Вт/м². Таким образом, данные структуры можно использовать для измерения УФ излучения Солнца.

GaN-Фотоприемники с барьером Шоттки имели область спектральной фоточувствительности 3.4–5.0 эВ с максимумом при 3.9 эВ (рис. 2), что практически совпадает с литературными данными по GaN *m-s-m* и *p-n*-фотоприемникам [6–8]. Квантовая эффективность γ этих фотоприемников достигала 0.3–0.4 электрон/фотон при комнатной температуре. Мы полагаем, что GaN и Al_xGa_{1-x}N могут оказаться перспективными материалами для создания селективных фотоприемников эритемного УФ излучения.

4H-SiC-слои были выращены методом газофазного осаждения (CVD) на коммерческих подложках *n*-4H-SiC с концентрацией электронов 10^{19} см⁻³; слои имели $n = 4 \cdot 10^{15}$ см⁻³ (300 К) и толщину 25 мкм. Барьер Шоттки и омический контакт создавались методом термонапыления Cr на подложку при различных температурных режимах. Барьер Шоттки был полупроницаемым для света, площадь освещаемой поверхности $S \approx 2.25$ мм².

Спектр квантовой эффективности 4H-SiC Шоттки фотоприемников лежит в интервале энергий фотонов 3.2–5.2 эВ (рис. 3). С ростом энергии фотонов при $h\nu > 3.2$ эВ квантовая эффективность γ вначале растет медленно, при $h\nu > 4.2$ эВ γ растет быстрее и достигает своей максимальной величины, равной ~0.3 электрон/фотон, при 4.9 эВ. При $h\nu > 5.0$ эВ значение γ резко падает. 4H-SiC поверхностно-барьерные фотоприемники имеют диапазон спектральной фоточувствительности, близкий к спектру бактерицидного ультрафиолетового излучения. Таким образом, 4H-SiC Шоттки фотоприемники могут использоваться как фотоприемники бактерицидного УФ излучения. Кроме того, такие фотоприемники могут работать при повышенных температурах.

Рассмотрим механизм фотоэлектропреобразования в структурах с барьером Шоттки. Длинноволновый край фоточувствительности определяется шириной запрещенной зоны полупроводника. Так, для 4H-SiC при $h\nu < 3.2$ эВ фототок отсутствует, что согласуется с литературными данными по ширине запрещенной зоны для 4H-SiC ($E_g = 4.2$ эВ) [9]. При $h\nu > 3.2$ эВ с ростом $h\nu$ квантовая эффективность вначале растет медленно, что обусловлено непрямыми оптическими переходами (I_1, I_2) между потолком валентной зоны в Γ -точке зоны Бриллюэна и дном зоны проводимости в M -точке (рис. 4). При $h\nu > 4.2$ эВ, когда оптические переходы становятся прямыми в центре зоны Бриллюэна (D_1, D_2), квантовая эффективность растет быстрее и достигает

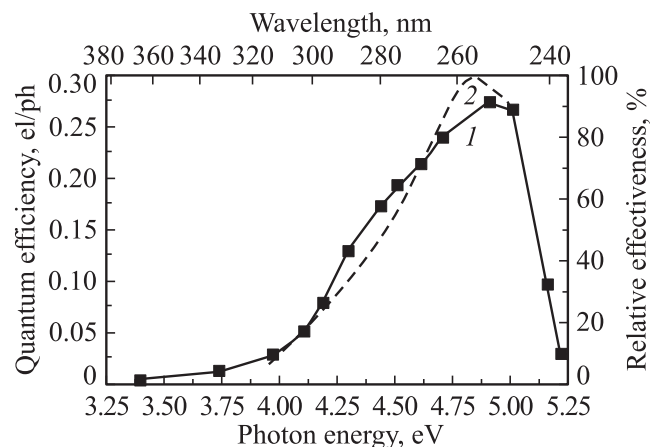


Рис. 3. Спектральная зависимость квантовой эффективности фотоэлектропреобразования 4H-SiC-фотоприемника с барьером Шоттки (1) и спектр относительного воздействия на человека бактерицидного УФ излучения (2).

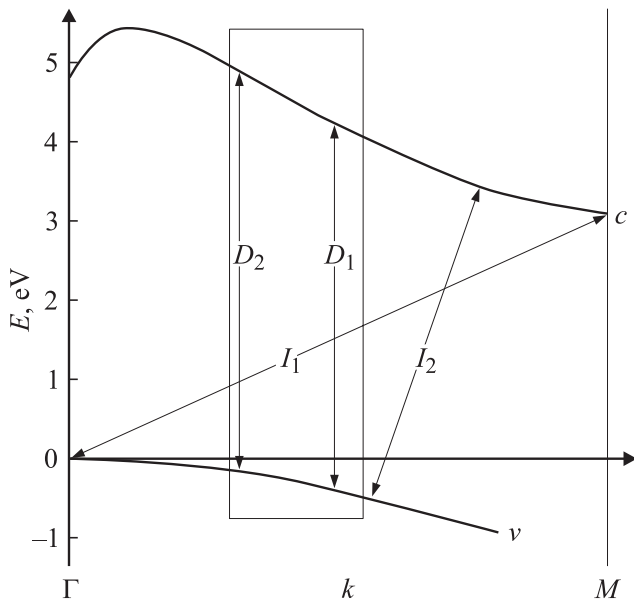


Рис. 4. Зонная структура 4H-SiC и схема оптических переходов.

максимума при 4.9 эВ. При $h\nu > 5$ эВ квантовая эффективность резко падает. Спектры fotocувствительности GaP и GaN фотоприемников имели аналогичные особенности.

Фоточувствительность детекторов с барьером Шоттки имеет спад в коротковолновой области спектра (5–6 эВ), который соответствует области собственного поглощения полупроводника. Мы объясняем этот спад с помощью модели горячих экситонов, основанной исключительно на собственных свойствах полупроводника, преимущественно на структуре зоны Бриллюэна. Все рассматриваемые полупроводники имеют области зоны Бриллюэна, в которых дно зоны проводимости и потолок валентной зоны идут практически параллельно друг другу, и кривизна дисперсионных зависимостей мала. Для GaP эти участки — окрестности X-точки зоны Бриллюэна с энергией межзонных переходов ~ 4.8 эВ и L-точки зоны Бриллюэна с энергией межзонных переходов ~ 3.9 эВ [10]. Для 4H-SiC таким участком является область между Г- и М-точками зоны Бриллюэна с энергией межзонных переходов ~ 4.9 эВ (рис. 4). Когда энергия детектируемых фотонов становится близкой к энергии межзонных переходов в этих сегментах, образовавшиеся при поглощении фотоэлектрон и фотодырка двигаются в одном направлении с близкими скоростями и вследствие кулоновского взаимодействия могут образовывать горячий экситон. В работе [11] было теоретически предсказано образование такого экситона. В связи с малой кривизной дисперсионных зависимостей экситон имеет большую эффективную массу и большую энергию связи, слабо диссоциирует в контактом электрическом поле и слабо взаимодействует с оптическими фононами, что приводит к большой длине свободного

пробега. Таким образом, представляется возможным, что горячие экситоны способны пролететь весь слой объемного заряда, достигнуть металла или квазинейтральной толщи полупроводника и там рекомбинировать. Поэтому горячие фотоэлектрон и фотодырка, образовавшие экситон, исключаются из дальнейшего процесса фотоэлектропреобразования и квантовая эффективность уменьшается с ростом энергии фотонов в коротковолновой области.

3. Температурная зависимость квантовой эффективности фотоприемников УФ излучения

На рис. 5 представлена зависимость квантовой эффективности УФ фотоприемников на основе GaP Шоттки структур от температуры для различных энергий фотонов. Экспериментальные результаты сводятся к следующему:

- квантовая эффективность возрастает с ростом температуры при всех энергиях детектируемых фотонов;
- температурный рост квантовой эффективности тем слабее, чем выше энергия фотонов: увеличение температуры в 3 раза приводит к увеличению квантовой эффективности в 3.2 раза при энергии падающих фотонов 2.83 эВ и в 1.4 раза для энергии падающих фотонов 3.98 эВ;
- зависимость квантовой эффективности от температуры стремится к насыщению при высоких температурах ($T > 300$ К) и высоких энергиях фотонов ($h\nu > 3.4$ эВ).

Отметим, что аналогичные температурные зависимости имели GaAs фотоприемники с барьером Шоттки [12].

На рис. 6, а, б представлена зависимость квантовой эффективности УФ фотоприемников на основе 4H-SiC барьеров Шоттки от температуры для различных энергий фотонов. Экспериментальные результаты сводятся к следующему:

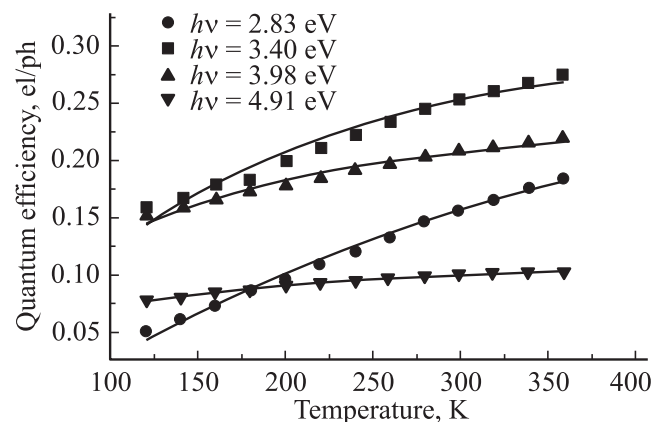


Рис. 5. Зависимость квантовой эффективности УФ фотоприемников на основе GaP барьеров Шоттки от температуры для различных энергий фотонов.

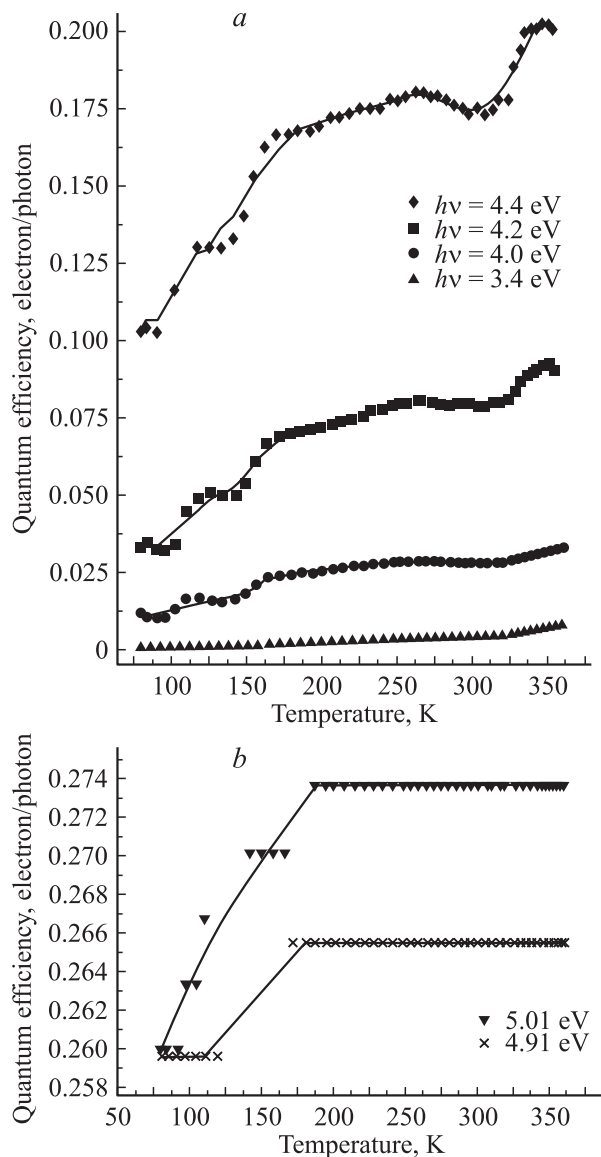


Рис. 6. Зависимость квантовой эффективности УФ фотоприемников на основе 4H-SiC барьеров Шоттки от температуры для различных энергий фотонов: *a* — в случае длинноволнового фотоэффекта ($h\nu = 3.4-4.4$ эВ); *b* — в случае коротковолнового фотоэффекта ($h\nu = 4.91-5.01$ эВ).

- при низких температурах (80–175 К) с ростом температуры квантовая эффективность возрастает во всем исследованном интервале энергий фотонов;
- при средних температурах (200–300 К) зависимость квантовой эффективности от температуры стремится к насыщению при увеличении температуры и энергии детектируемых фотонов; с ростом энергии фотонов насыщение проявляется при меньших температурах;
- при высоких температурах (300–400 К) температурная зависимость различна для различных энергий фотонов:
 - в области длинноволнового фотоэффекта (энергия фотонов 3.2–4.5 эВ), после участка насыщения, при

$T > 300$ К наблюдается второй участок роста квантовой эффективности (чем больше энергия фотонов, тем этот рост слабее) и второй участок замедления роста с тенденцией к насыщению;

— в области коротковолнового фотоэффекта (энергии фотонов 4.9–5.3 эВ) второй участок роста не проявляется и квантовая эффективность практически не зависит от температуры при $T > 300$ К.

Температурный рост длинноволновой квантовой эффективности при низких температурах может быть объяснен сдвигом края поглощения и ростом диффузионной длины дырок с ростом температуры. Согласно нашим оценкам, диффузионная длина дырок растет от 0.5 мкм при 80 К до 1.5 мкм при 400 К, хотя мы полагаем, что основной причиной роста квантовой эффективности является сдвиг края поглощения. В случае коротковолнового фотоэффекта эти причины не могут объяснить температурный рост квантовой эффективности.

Отметим, что температурная зависимость квантовой эффективности фотоприемников на основе Si и GaAs *p-n*-структур в коротковолновой области существенно отличается от рассмотренных выше зависимостей для фотоприемников с барьером Шоттки [13,14]: для *p-n*-фотоприемников квантовая эффективность практически не зависит от температуры в интервале энергий фотонов 1.4–6 эВ (в случае Si фотоприемников) и в интервале энергий фотонов 1.8–6 эВ (в случае GaAs фотоприемников). Погрешность измерений не превышала 1.5%, поэтому можно сделать вывод о том, что в этих областях спектра изменение квантовой эффективности не превышает 0.01%/°C.

Температурный рост коротковолновой квантовой эффективности фотоприемников с барьером Шоттки может быть объяснен согласно модели флуктуационных ловушек. Мы полагаем, что причиной существенного роста квантовой эффективности является высокая плотность несовершенств в приповерхностной области полупроводника. Такие несовершенства могут образовывать флуктуации профилей дна зоны проводимости и потолка валентной зоны. В отсутствие электрического поля такие флуктуации приводят к локализации одного лишь только типа носителей. Однако электрическое поле слоя объемного заряда превращает эти флуктуации в ловушки одновременно и для электрона, и для дырки. Таким образом, носители разного знака локализируются в малой области пространства и со временем рекомбинируют вследствие туннельного эффекта. Изменение температуры приводит к изменению концентрации свободных термализованных фотоносителей за счет захвата и освобождения части из них флуктуационными ловушками. С ростом температуры концентрация свободных термализованных фотоносителей растет за счет термодиссоциации электронно-дырочных пар, захваченных ловушками, и, следовательно, чем выше температура, тем больше квантовая эффективность фотоэлектрореобразования; это происходит до тех пор, пока не наступит полное опустошение ловушек.

Квантовая эффективность γ равна произведению вероятностей ряда последовательных событий: попадания фотона в полупроводник — $(1 - R)$; рождения фотонно-электронно-дырочной пары — η ; остывания этой пары в слое объемного заряда — $(1 - \delta_{hot})$; разделения термализованной электронно-дырочной пары электрическим полем — $(1 - \delta_{therm})$ (R — коэффициент отражения, η — внутренний квантовый выход, δ_{hot} и δ_{therm} — коэффициенты потерь горячих и термализованных фотонносителей), т. е.

$$\gamma = (1 - R)\eta(1 - \delta_{hot})(1 - \delta_{therm}).$$

Величина δ_{therm} зависит только от отношения концентраций захваченных в ловушки фотонносителей n_{loc} и концентрации свободных фотонносителей n_f :

$$\delta_{therm} = \frac{n_{loc}}{n_f + n_{loc}}.$$

Считая, что $\eta = 1$, а высвобождение носителей из ловушек с энергией активации ΔE происходит согласно статистике Больцмана:

$$1 - \delta_{therm} = \exp(-\Delta E/kT),$$

получаем

$$\gamma = (1 - R)(1 - \delta_{hot}) \exp(-\Delta E/kT).$$

Интерполяция экспериментальных данных предложенной теоретической зависимостью позволила определить энергии активации флукуационных ловушек. Энергия активации практически не зависела от температуры и составляла около 10 мэВ для GaP-фотоприемников и около 15 мэВ для 4H-SiC-фотоприемников.

В случае 4H-SiC-фотоприемников в области длинноволнового фотоэффекта вторая область роста и насыщения может быть объяснена особенностями зонной структуры 4H-SiC. Минимум зоны проводимости 4H-SiC лежит в M -точке зоны Бриллюэна, тогда как максимум валентной зоны располагается в Γ -точке зоны Бриллюэна. С ростом энергии фотонов оптический переход электрона сначала происходит как непрямой (с поглощением фононов), а затем как прямой (без поглощения фононов). Вероятность непрямых оптических переходов растет с увеличением плотности фононов, т. е. с ростом температуры. Если характерную энергию фонона считать равной 30 мэВ, то ей будет соответствовать характерная температура ~ 350 К, при которой рост квантовой эффективности должен прекратиться, что и наблюдается в эксперименте. Энергия фотонов, при которой температурный рост прекращается, является граничной энергией прямых оптических переходов. Таким образом, в области коротковолнового фотоэффекта, при энергиях фотонов, больших 4.9 эВ, поглощение происходит с участием прямых оптических переходов, и при $h\nu \geq 4.9$ эВ второго участка роста квантовой эффективности не наблюдается. На основании наших

экспериментальных данных энергия прямых оптических переходов для 4H-SiC составляет 4.9 эВ, что согласуется с расчетными литературными данными [9].

Температурная стабильность фотоприемников на основе p - n -структур в коротковолновой области подтверждает модель флукуационных ловушек. В p - n -структурах слой объемного заряда находится в глубине кристалла. Приповерхностные несовершенства (в частности, флукуационные ловушки) находятся вне электрического поля слоя объемного заряда и не могут стать ловушками одновременно для электронов и дырок. Поэтому квантовая эффективность p - n -фотоприемников не зависит от плотности приповерхностных дефектов и практически не зависит от температуры.

В заключение отметим, что работы по исследованию структур металл-широкозонный полупроводник были инициированы профессором Д.Н. Наследовым в 70-е годы XX века.

Список литературы

- [1] *Фотометрия. Термины и определения*. ГОСТ-26148-84, приложение 1, 1992.
- [2] L.R. Koller. *Ultraviolet Radiation* (N.Y. Wiley, 1965).
- [3] K.L. Coulson. *Solar and Terrestrial Radiation* (N.Y., Academic, 1975).
- [4] E.E. Anderson. *Fundamentals of Solar Energy Conversion* (Reading, MA, Addison Wesley, 1983).
- [5] WHO, *Environmental Hygienic Criteria 1984. Ultraviolet Radiation* (WHO Environmental Health Criterion 160) (Geneva, International Radiation Protection Association and WHO, 1994).
- [6] Q. Chen, J.W. Yang, A. Osinsky, S. Gangopadhyay, B. Lim, M.Z. Anwar, M. Asif Khan, D. Kuksenkov, H. Temkin. *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 2277 (1997).
- [7] E. Monroy, T. Palacios, O. Hainaut, F. Omnès, F. Calle, J.-F. Hochedez. *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 3198 (2002).
- [8] J.M. Van Hove, R. Hickman, J.J. Klaassen, P.P. Chow, P.P. Ruden. *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 2282 (1997).
- [9] *Properties of Advanced Semiconductor Materials*, ed. by M. Levinshstein, S. Rumyantsev and M. Shur (N.Y.–London–Sydney, John Wiley and Sons, 2000).
- [10] Landolt-Burnstein. *New Series*, ed. by O. Madelung (N.Y., Springer, 1982) v. 17a.
- [11] Р.Ф. Казаринов, О.В. Константинов. *ЖЭТФ*, **40**, 936 (1961).
- [12] Yu.A. Goldberg, O.V. Konstantinov, O.I. Obolensky, T.V. Petelina (Blank), E.A. Posse. *J. Phys.: Condens. Matter*, **11**, 455 (1999).
- [13] Ю.А. Гольдберг, В.В. Забродский, О.И. Оболенский, Т.В. Петелина (Бланк), В.Л. Суханов. *ФТП*, **33**, 344 (1999).
- [14] Ю.А. Гольдберг, О.В. Константинов, В.Н. Лантратов, О.И. Оболенский, Т.В. Петелина (Бланк), Е.А. Поссе, М.З. Шварц. *ФТП*, **33**, 876 (1999).

Редактор Л.В. Беляков

The ultraviolet radiation photodetectors based on metal–wide bandgap semiconductor structures

*T.V. Blank, Yu.A. Goldberg, E.V. Kalinina,
O.V. Konstantinov, E.A. Posse*

Ioffe Physico-Technical Institute,
Russian Academy of Science,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Recently, much attention has been given to measure and control ultraviolet radiation (UVR) from the Sun and artificial sources. We present photodetectors based on different wide bandgap surface–barrier structures, which exhibit linear photocurrent–radiant flux density characteristics in the range of 10^{-2} – 10^3 W/m² and can register different types of UVR. The use of light filter UFS-6 with GaP photodetector results in a spectral photosensitivity range corresponding to the Sun UV radiation if observed on Earth. The spectral sensitivity range of the photodetectors based on 4H-SiC is near to the spectrum of relative effectiveness of various wavelengths in bactericidal UVR.

For consideration of the shortwave photoelectroconversion process, we have developed a model, according to which the photoelectrons and photoholes can form hot excitons and thus be excluded from the photoelectric conversion process.