

## МЕТАЛЛ–ПОЛУПРОВОДНИК–МЕТАЛЛ-ДЕТЕКТОРЫ ZnS/GaP ДЛЯ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ И ВИДИМОЙ ЧАСТИ СПЕКТРА С ЭЛЕКТРИЧЕСКИ ПЕРЕСТРАИВАЕМОЙ СПЕКТРАЛЬНОЙ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬЮ

© 2023 г. С. В. Аверин<sup>а</sup>, \*, В. А. Житов<sup>а</sup>, Л. Ю. Захаров<sup>а</sup>, В. М. Котов<sup>а</sup>, М. П. Темиряева<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,  
пл. Введенского 1, Фрязино Московской обл., 141190 Российская Федерация

\*E-mail: sva278@ire216.msk.su

Поступила в редакцию 04.05.2023 г.

После доработки 04.05.2023 г.

Принята к публикации 25.05.2023 г.

Высококачественные эпитаксиальные слои ZnS выращены на полупроводниковых подложках GaP методом МOCVD. Изготовлены и исследованы фотодетекторы видимой и УФ-части спектра на основе встречно-штыревых Шоттки барьерных контактов металл–полупроводник–металл (МПМ) к полупроводниковой структуре ZnS/GaP. Детекторы демонстрируют низкие величины темновых токов. Установлена зависимость характеристик спектрального отклика детекторов от напряжения смещения. Найдено, что длинноволновая граница отклика ZnS/GaP МПМ-детекторов может сдвигаться с 355 до 450 нм при изменении напряжения смещения с 10 до 30 В. На длине волны максимальной фоточувствительности 450 нм ампер-ваттная чувствительность детектора составила 0.3 А/Вт при напряжении смещения 60 В, а квантовая эффективность 82%.

DOI: 10.31857/S0033849423090024, EDN: SDNVRT

### ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые фотодетекторы УФ- и видимой части спектра перспективны для использования во многих промышленных, научных и военных применениях (космос, медицина, биология, исследования окружающей среды, системы оповещения старта ракет, датчики очагов возгорания и т.д.) [1]. До недавнего времени для детектирования светового излучения в указанной области спектра использовались исключительно фотодетекторы на основе полупроводниковых материалов Si и GaAs [2, 3]. Недостатком таких фотодетекторов является существенная деградация параметров (“старение”) при воздействии излучения с энергией фотона, намного превышающей ширину запрещенной зоны Si и GaAs [2]. Еще одним недостатком устройств на Si и GaAs является то, что их наибольшая чувствительность находится в более длинноволновой ИК-области и заметно снижается в области видимого света и УФ [2–4].

Широкозонные полупроводники имеют ряд преимуществ при создании на их основе фотодетекторов, поскольку позволяют реализовать низкие темновые токи и высокую чувствительность. Кроме того, прочность химических связей широ-

козонных полупроводниковых материалов приводит к их повышенной радиационной стойкости, что обеспечивает надежность приемного устройства в условиях освещения фотонами высоких энергий [2]. По этим причинам разработка и создание фотодетекторов на основе широкозонных полупроводниковых материалов является актуальной задачей современной оптоэлектроники, а в качестве активных слоев фотодетекторов УФ- и видимой части спектра в настоящее время интенсивно используются GaN, ZnO, ZnSe и их твердые растворы [2, 3]. В работах [5, 6] были исследованы детекторы с барьером Шоттки УФ-излучения вертикальной геометрии на основе широкозонного ZnSe, выращенного на GaAs-подложках. Рассогласование решеток ZnSe и GaAs приводило к большому количеству дефектов в эпитаксиальном слое ZnS, что обуславливало большие темновые токи, снижало чувствительность и эффективность таких детекторов. Другой проблемой детекторов с барьером Шоттки является создание достаточно совершенных омических контактов к широкозонным полупроводниковым материалам. В работе [7] изготовлены и исследованы *p-i-n*-фотодиоды на основе ZnSe и ZnMgBeSe с токовой чувствительностью 0.17 А/Вт. Однако сложность структуры диода приводила к

проблемам интеграции детектора со схемами усиления и обработки принимаемого сигнала, а наличие  $p$ -слоя – к большим рекомбинационным потерям и существенному снижению чувствительности детектора, что особенно заметно в видимой и УФ-части спектра. В работе [8] представлены результаты исследований детекторов металл–полупроводник–металл (МПП) на основе гетероструктуры ZnSTeSe/ZnSe. Здесь реализован достаточно эффективный широкополосный отклик детектора в спектральном диапазоне 305...900 нм с максимумом fotocувствительности на длине волны  $\sim 800$  нм, обусловленным присутствием GaAs-подложки.

Недавно авторы работы [9] опубликовали результаты исследований фотодетекторов на основе полимерных перовскитовых слоев. Получен отклик детектора с возможностью подстройки максимальной чувствительности в диапазоне 680...710 нм за счет выбора полимерных материалов с разными спектрами поглощения. Наконец, совсем недавно были изготовлены и исследованы эпитаксиальные GaN МПП-детекторы со встречно-штыревой системой контактных площадок. Детекторы изготовлены на сапфировых подложках и имеют максимальную чувствительность к излучению с длиной волны 350...360 нм [10]. Было обнаружено, что быстрый термический отжиг структур со сформированными МПП-детекторами позволяет уменьшить темновой ток в 30 раз. Однако даже в этом случае темновой ток составлял 10 мА при напряжении смещения 2.5 В.

Цель данной работы – исследовать возможность управления шириной спектрального отклика и длинноволновой границей фотодетектора УФ- и видимой части спектра путем изменения напряжения смещения. Детектор реализован в виде встречно-штыревых Шоттки барьерных контактов МПП к эпитаксиальной структуре ZnS/GaP и обеспечивает высокую ампер-ваттную чувствительность и низкий темновой ток. Длинноволновая граница отклика МПП-детектора может сдвигаться с 355 до 450 нм при изменении напряжения смещения с 10 до 30 В.

## 1. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ цитируемых работ [5–10] показывает, что наиболее перспективным детектором УФ-излучения и видимой части спектра является фотодетектор на основе двух выпрямляющих, последовательно включенных Шоттки барьерных контактов в системе МПП [11]. Такой детектор позволяет использовать полупроводниковый материал только одного типа проводимости, а его планарная геометрия обеспечивает легкую интеграцию со схемами усиления и обработки принимаемых информационных сигналов. Поскольку коротковол-

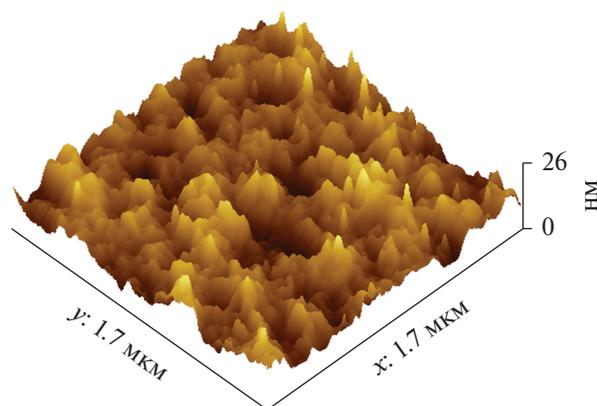


Рис. 1. Микрофотография фрагмента поверхности гетероструктуры ZnS/GaP; толщина эпитаксиального слоя ZnS равна 255 нм; среднеквадратичная высота неровностей составляет 6.3 нм.

новое излучение поглощается в области высокого электрического поля барьера Шоттки МПП-диода, это существенно повышает быстродействие и эффективность фотодетектора и обеспечивает потенциально большую широкополосность оптической информационной системы. Следует также отметить, что при равной емкости площадь активной области МПП-диода приблизительно в четыре раза больше площади  $p$ - $i$ - $n$ -диода. Это заметно облегчает фокусирование принимаемого оптического излучения на светочувствительную область детектора [12].

Полупроводниковые структуры ZnS/GaP были выращены методом MOCVD на полуизолирующих подложках GaP, легированных Cr до  $10^{15}$  см $^{-3}$  ( $\rho = 10^6$  Ом см), с 10-градусным отклонением базовой плоскости (100) по направлению к плоскости (111)A. Технология структур подробно описана в работе [13]. Качество поверхности выращенной гетероструктуры оценивалось на атомно-силовом микроскопе Smart SPM (АИСТ-НТ).

На рис. 1 представлена микрофотография поверхности полупроводниковой структуры ZnS/GaP с толщиной эпитаксиального слоя ZnS 255 нм. Среднеквадратичная высота неровностей на площади  $1.7 \times 1.7$  мкм $^2$  составляет 6.3 нм. Толщина выращенного эпитаксиального слоя вычислялась по спектрам отражения.

На рис. 2 представлены экспериментальный и расчетный спектры сигнала отражения от полупроводниковой структуры ZnS/GaP. Расчетная кривая отражения дана с учетом интерференционных эффектов в тонких слоях структурах. Для моделирования сигнала отражения был использован матричный метод расчета многослойных структур [14]. Дисперсия показателя преломления GaP взята из работы [15], а для ZnS получена из данных эллипсометрии. Расчетная и экспери-

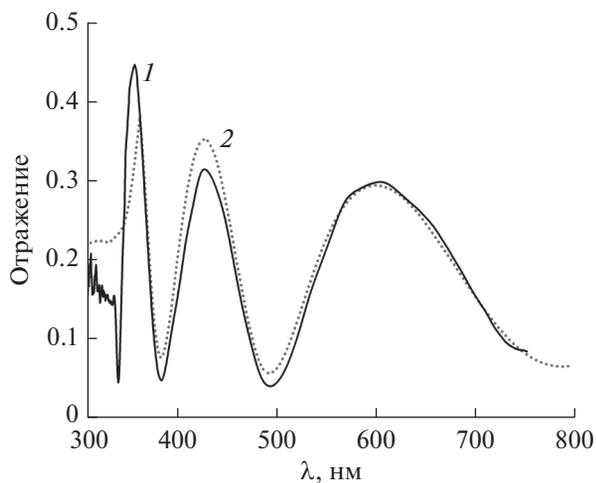


Рис. 2. Экспериментальный (1) и расчетный (2) спектры сигнала отражения от полупроводниковой структуры ZnS/GaP.

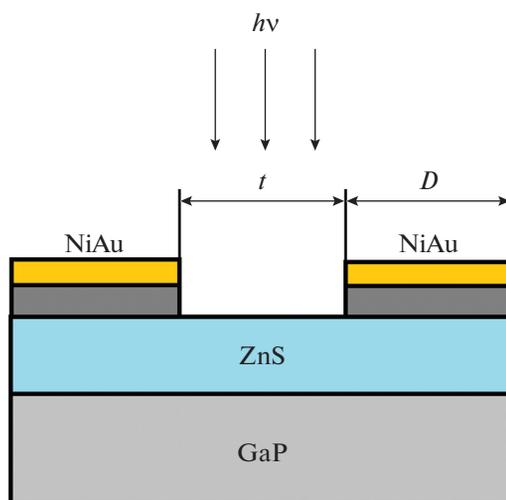


Рис. 3. Структура полупроводниковых слоев МПМ-диода и его встречно-штыревые контакты.

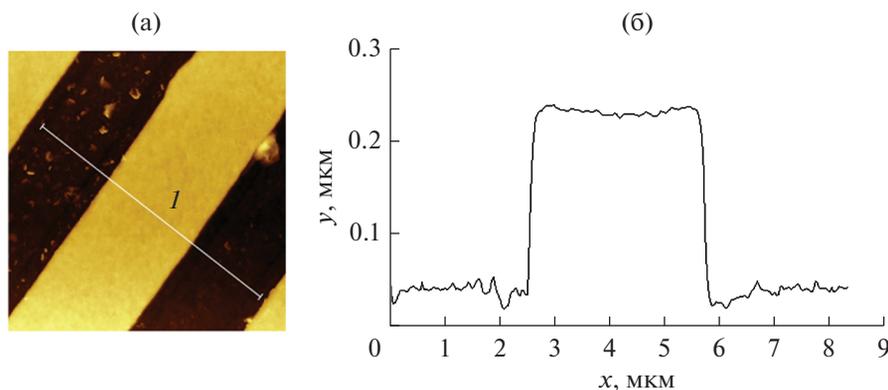


Рис. 4. Микрофотография поверхности (а) и профиль поверхности диодной МПМ-структуры вдоль условной линии 1 (б); ширина контактов и расстояние между ними 3 мкм.

ментальная кривые находятся в хорошем соответствии для толщины пленки ZnS 255 нм. Особенность в спектре отражения на длине волны 340 нм соответствует ширине запрещенной зоны ZnS ( $E_g = 3.66$  эВ).

На выращенных гетероструктурах изготовлены МПМ-диоды (рис. 3). На поверхность ZnS осаждались пленки Au/Ni с общей толщиной 210 нм и методами фотолитографии были сформированы встречно-штыревые контакты диодов. Согласно измерениям шероховатость поверхности встречно-штыревых контактов МПМ-диодов была равна 3.4 нм. Были изготовлены два типа МПМ-детекторов: Д1 – с шириной контактов  $D$  и зазором  $t$  между ними 3 мкм и Д2 – с шириной контактов и зазором между ними 10 мкм. При этом активная площадь детектора Д1 составила  $100 \times 100$  мкм<sup>2</sup>, а детектора Д2 –  $500 \times 500$  мкм<sup>2</sup>.

Моделирование в рамках одномерной модели [16] показывает, что при такой геометрии встречно-штыревой системы контактов может быть обеспечено время отклика детекторов Д1 и Д2 соответственно 30 и 200 пс. На рис. 4 представлена микрофотография поверхности гетероструктуры ZnS/GaP с встречно-штыревыми Шоттки барьерными контактами МПМ-диода Д1 и профиль поверхности диодной структуры вдоль условной линии 1. Ширина контактов и расстояние между ними 3 мкм.

Измерение вольт-амперных характеристик изготовленных фотодиодных структур показало возможность работы МПМ-диодов при больших напряжениях смещения с малыми токовыми токами (рис. 5). Детекторы позволяют использовать высокие рабочие напряжения: образцы фотодиодных структур Д1, как правило, выдерживали без пробоя напряжение 80 В, а детекторы Д2 – 100 В.

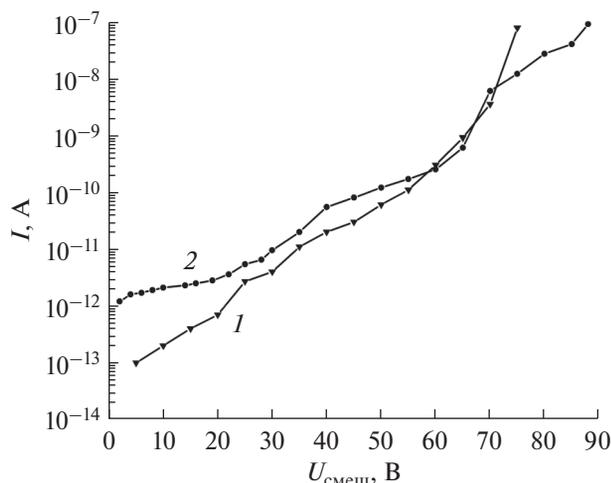


Рис. 5. Темновой ток МПМ-диодов Д1 (1) и Д2 (2).

Увеличение напряжения смещения увеличивает динамический диапазон детектора, поскольку позволяет исключить эффекты экранирования внутреннего поля диода при больших уровнях сигнала оптического возбуждения детектора [17]. Измерение длительности сигнала импульсного отклика фотодетекторов не было проведено из-за отсутствия пикосекундного лазера. Темновой ток детектора Д1 при напряжении смещения 40 В составляет  $2 \times 10^{-11}$  А, что на порядок величины меньше темнового тока МПМ-диода на основе низко-размерной гетероструктуры ZnCdS/ZnMgS/GaP [18]. Несмотря на увеличенный межконтактный зазор, темновой ток детектора Д2 несколько больше, чем у детектора Д1, что связано с существенно большей активной площадью детектора Д2 [19]. Темновой ток детектора в значительной степени определяет чувствительность фотоприемного [20, 21]. Низкие величины темновых токов исследуемых диодов подтверждают высокое качество выращенных эпитаксиальных слоев.

Интересно сравнить полученные значения темновых токов наших детекторов и результаты других исследовательских групп. Так, МПМ-детектор на омических контактах к пленке ZnO с максимумом фоточувствительности на длине волны 360 нм имел темновой ток 250 нА при смещении 3 В [22]. Темновой ток МПМ-детектора с Шоттки барьерными контактами к ZnO с максимумом фоточувствительности на длине волны 390 нм составлял  $5 \times 10^{-7}$  А [23]. Наконец, ZnSTeSe МПМ-фотодетектор ( $t = D = 2$  мкм), демонстрировал темновой ток  $5 \times 10^{-10}$  А при смещении 40 В [24]. Как видим, темновые токи, реализованные на МПМ-диодах Д1 и Д2, существенно ниже темновых токов, полученных на МПМ-детекторах, работающих в тех же диапазонах длин волн, но изготовленных на других полупроводниковых материалах.

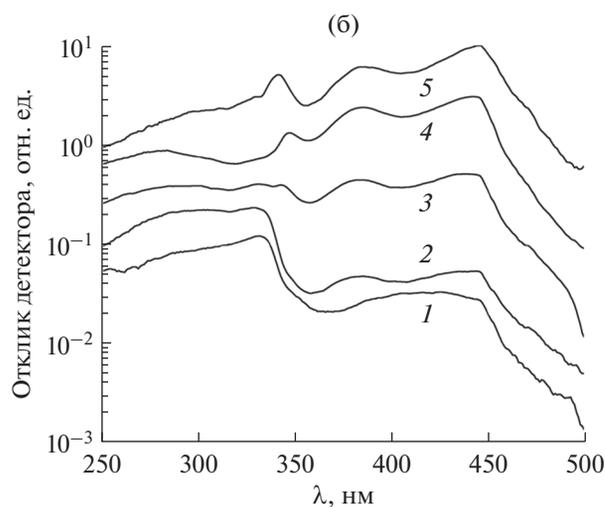
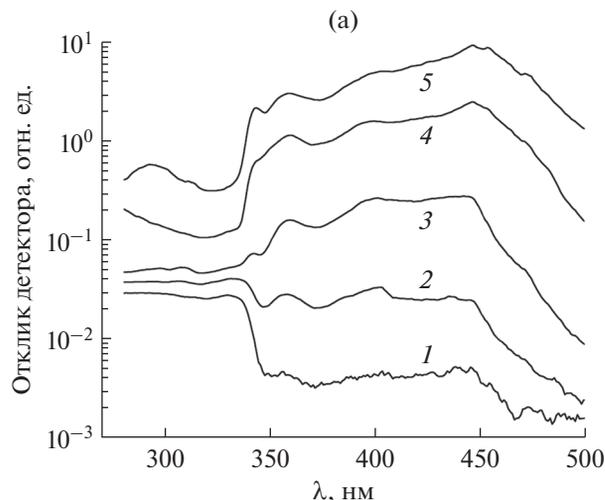


Рис. 6. Зависимость спектральной фоточувствительности МПМ-детектора Д1 (а) и Д2 (б) от напряжения смещения: а)  $U_{смещ} = 10$  (1), 20 (2), 30 (3), 50 (4) и 60 В (5); б)  $U_{смещ} = 5$  (1), 10 (2), 15 (3), 30 (4) и 40 В (5).

Измерение спектральной зависимости фоточувствительности МПМ-детекторов было выполнено с использованием галогеновой лампы в качестве источника излучения, монохроматора, модулятора и селективного вольтметра PAR 124 А с применением режима синхронного детектирования электрического сигнала отклика с МПМ-фотодиода. Ампер-ваттная чувствительность определялась как отношение фототока детектора к мощности оптического излучения, падающего на МПМ-диод. Мощность излучения измеряли откалиброванным кремниевым фотодиодом.

На рис. 6а представлен спектр сигнала фотоотклика детектора Д1 при различных напряжениях смещения. При небольших смещениях электрическое поле диода Д1 с межконтактным зазором 3 мкм проникает лишь на небольшую глубину и

отклик детектора обеспечивается фотогенерацией и сбором на контактах носителей заряда исключительно верхнего слоя ZnS. Резкий спад фоточувствительности при смещении 10 В на длине волны 340 нм достаточно хорошо совпадает с шириной запрещенной зоны этого полупроводникового материала. Постепенный сдвиг максимальной фоточувствительности в сторону более длинных волн оптического излучения объясняется усиливающимся влиянием ниже лежащего GaP-слоя при увеличении напряжения смещения. Как результат, при напряжениях смещения, превышающих 30 В, происходит существенное увеличение широкополосности детектора и сдвиг его максимальной чувствительности на длину волны 450 нм с последующим резким спадом. При этом положение “красной” (длинноволновой) границы отклика исследуемого МПМ-диода хорошо согласуется с пороговой энергией прямых оптических переходов в GaP. В этом случае детектор захватывает всю фиолетовую часть видимого спектра и его спектральная чувствительность близка области максимального эффекта пигментационного излучения Солнца (360...450 нм) [3]. Таким образом, исследуемый фотодетектор обеспечивает эффективное двухцветное детектирование излучения в УФ- и видимой части спектра и при низких напряжениях смещения может служить детектором, не чувствительным к видимому свету, а при смещении 40...60 В может быть эффективным датчиком загара. При напряжении смещения 10 В ампер-ваттная чувствительность детектора Д1 на длине волны 330 нм составляет 0.1 А/Вт, а внешняя квантовая эффективность  $EQE = 37\%$ . Если учесть, что в МПМ-детекторе при  $t = D$ , как минимум, 50% света отражается от встречно-штыревых контактов, а ~10% от поверхности полупроводника в межконтактной области МПМ-диода, то внешняя квантовая эффективность детектора Д1 близка к теоретически возможной. Для сравнения ампер-ваттная чувствительность AlGaIn  $p-i-n$ -фотодиода на этой длине волны была равна 0.06 А/Вт [25]. Токовая чувствительность МПМ-детектора Д1 на длине волны 450 нм при напряжении смещения 60 В согласно измерениям была равна 0.3 А/Вт, а  $EQE = 82\%$ . С учетом затенения активной области детектора встречно-штыревыми контактами МПМ-диода внутренняя квантовая эффективность детектора в этом случае превышает 100%, и это указывает на внутреннее усиление фототока в такой диодной структуре при повышенном напряжении смещения. Мы полагаем, что наблюдаемое фотоусиление обусловлено захватом неосновных носителей заряда (дырок) на центрах захвата гетероперехода ZnS/GaP. Существование центров захвата на границе раздела двух полупроводников хорошо известно [26, 27]. Также известно, что захват носителей заряда увеличивается с приложен-

ным смещением [27]. Захват дырок на гетероинтерфейсе ZnS/GaP уменьшает эффективную высоту барьера Шоттки при освещении обратно смещенного перехода МПМ-диода, что увеличивает внутреннее усиление фототока детектора и его квантовую эффективность. Это и наблюдается в нашем эксперименте при увеличении напряжения смещения до 60 В.

Спектральный отклик детектора Д2 (рис. 6б), по существу, не отличается от отклика детектора Д1, но расширение спектрального отклика детектора в этом случае происходит при меньших напряжениях смещения. Это связано с тем, что в структурах с большим межконтактным зазором поле внешнего смещения активно проникает вглубь МПМ-диода, и поэтому в нашем случае уже при смещении 15 В достаточно для эффективного сбора носителей заряда, фотогенерированных как в верхнем слое ZnS полупроводниковой структуры диода Д2, так и в слое GaP.

Сравним полученные нами ампер-ваттные чувствительности, с результатами других исследовательских групп. Шоттки барьерные фотодиоды на основе ZnS и ZnSSe демонстрировали токовые чувствительности, равные 0.08 и 0.09 А/Вт на длинах волн 335 и 370 нм соответственно [28]. Фотодетектор на основе  $Zn_{0.84}Mg_{0.16}S$  на длине волны 325 нм имел ампер-ваттную чувствительность 0.1 А/Вт [29]. Токовая чувствительность ZnSe МПМ-детектора оптического излучения на длине волны 448 нм составила 0.128 А/Вт, а его квантовая эффективность была равна 36% [30]. Ампер-ваттная чувствительность МПМ-фотодетектора на основе ZnSTeSe ( $t = D = 2$  мкм) была равна 0.4 А/Вт в диапазоне длин волн 350...475 нм [24]. Таким образом, темновые токи и токовые чувствительности наших детекторов находятся в достаточно хорошем соответствии с результатами, полученными другими авторами.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, можно сделать следующие выводы.

Изготовлены и исследованы МПМ-детекторы видимого и ультрафиолетового излучения на основе гетероструктуры ZnS/GaP.

МПМ-диоды демонстрируют низкие значения темновых токов и сильную зависимость спектрального отклика от напряжения смещения. Темновой ток ZnS/GaP МПМ-фотодиодных структур составляет  $2 \times 10^{-11}$  А при напряжении смещения 40 В, что более чем на порядок величины меньше, чем у AlGaIn МПМ-диодов.

Изменяя напряжение смещения, можно менять полосу спектральной фоточувствительности МПМ-детектора. При низких напряжениях смещения ZnS/GaP МПМ-диод является детектором,

не чувствительным к видимому свету. Увеличение напряжения смещения приводит к существенному увеличению широкополосности детектора и сдвигу его максимальной чувствительности на длину волны 450 нм с последующим резким спадом сигнала фотоотклика. В этом случае спектральная чувствительность фотодетектора захватывает область излучения Солнца с максимальным пигментационным эффектом и детектор может служить эффективным датчиком загара.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИРЭ РАН (тема 075-01110-23-01).

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Мы благодарим П.И. Кузнецова за предоставленные образцы полупроводниковых структур.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lin C., Lu Y., Tian Y. et al.* // Opt. Express. 2019. V. 27. № 21. P. 29962.
2. *Monroy E., Omnes F., Calle F.* // Semicond. Sci. Technol. 2003. V. 18. № 4. P. R33.
3. *Бланк Т.Б., Гольдберг Ю.А.* // Физика и техника полупроводников. 2003. Т. 37. № 9. С. 1025.
4. *Qin Z., Song D., Xu Zh. et al.* // Organic Electron. 2020. V. 76. Article No. 105417.
5. *Vigue F., Tournie E., Faurie J.-P.* // Electron. Lett. 2000. V. 36. № 4. P. 352.
6. *Monroy E., Vigue F., Calle F. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 77. № 17. P. 2761.
7. *Vigue F., Tournie E., Faurie J.-P.* // IEEE J. Quant. Electron. 2001. V. 37. № 9. P. 1146.
8. *Chen W.-R., Meen T.-H., Cheng Y.-Ch.* // IEEE Electron Device Lett. 2006. V. 27. № 25. P. 347.
9. *Qin Z., Song D., Xu Zh. et al.* // Organic Electron. 2020. V. 76. P. 105417.
10. *Синицкая О.А., Шубина К.Ю., Мохов Д.В. и др.* // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2022. Т. 15. № 3.3. С. 157.
11. *Soole J.B.D., Schumacher H.* // IEEE J. Quantum Electron. 1991. V. 27. № 3. P. 737.
12. *Аверин С.В., Гуляев Ю.В., Дмитриев М.Д. и др.* // Квантов. электроника. 1996. Т. 23. № 3. С. 284.
13. *Аверин С.В., Кузнецов П.И., Житов В.А. и др.* // Физика и техника полупроводников. 2015. Т. 49. № 11. С. 1441.
14. *Аззам Р., Башара Н.* Эллипсометрия и поляризованный свет. М.: Мир, 1981. С. 379.
15. *Aspnes D.E., Studna A.A.* // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. № 2. P. 985.
16. *Averine S.V., Chan Y.C., Lam Y.L.* // Solid State Electron. 2001. V. 45. № 3. P. 441.
17. *Аверин С.В., Кузнецов П.И., Алкеев Н.В.* // Журн. технич. физики. 2009. Т. 79. № 10. С. 89.
18. *Averin S.V., Kuznetsov P.I., Zhitov V.A. et al.* // Solid State Electron. 2015. V. 114. P. 135.
19. *Averin S.V., Sachot R.* // Solid State Electron. 2000. V. 44. № 9. P. 1627.
20. *Lee I.-H.* // Phys. Status Solidi A. 2002. V. 192. № 1. P. R4.
21. *Kim D.-W., Chea K.-S., Park Y.-J. et al.* // Phys. Status Solidi. 2004. V. A201. P. 2686.
22. *Liu K.W., Ma J.G., Zhang J.Y. et al.* // Solid State Electron. 2007. V. 51. № 5. P. 757.
23. *Janow N.N., Yam F.K., Thahab S.M. et al.* // Current Appl. Phys. 2010. V. 10. P. 1452.
24. *Chang S.J., Su Y.K., Chen W.R. et al.* // IEEE Photonics Technol. Lett. 2002. V.14. № 2. P. 188.
25. *Yan Z., Jinglan S., Nili W. et al.* // J. Semiconductors. 2010. V. 31. № 12. P. 124015.
26. *Zhang Z., Wenckstern H., Schmidt M., Grundmann M.* // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 99. № 8. P. 083502.
27. *Rhoderick E.H., Williams R.H.* Metal-Semiconductor Contacts: Oxford: Univ. Press, 1988.
28. *So I.K., Ma H., Zhang Z.Q., Wong G.K.L.* // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 76. № 9. P. 1098.
29. *Sou I.K., Wu M.C.W., Sun T. et al.* // J. Electronic Mater. 2001. V. 30. № 6. P. 673.
30. *Lin T.K., Chang S.J., Su Y.K. et al.* // Mater. Sci. Engineering B. 2005. V. 119. № 2. P. 202.