

К. ф.-м. н. В. Л. ПЕРЕВЕРТАЙЛО, к. т. н. Ю. Г. ДОБРОВОЛЬСКИЙ,
к. ф.-м. н. В. М. ПОПОВ, А. П. ПОКАНЕВИЧ, В. М. МАЦКЕВИЧ,
д. ф.-м. н. В. Д. РЫЖИКОВ, Б. Г. ШАБАШКЕВИЧ, В. Г. ЮРЬЕВ

Украина, г. Киев, НИИ микроприборов;
г. Черновцы, НПФ «Тензор»;
г. Харьков, Институт сцинтилляционных материалов
E-mail: td_tenzor@mail.ru

Дата поступления в редакцию
25.01.2010 г.

Оппонент к. т. н. В. В. РЮХТИН
(ЦКБ «Ритм», г. Черновцы)

ФОТОДИОД УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ДИАПАЗОНА НА ОСНОВЕ СЕЛЕНИДА ЦИНКА

Исследования электрофизических и фотоэлектрических характеристик разработанных фотодиодов Шоттки на основе Ni-ZnSe(Te, O)-In показали, что они могут быть применены в приборах для радиометрии и дозиметрии УФ-излучения.

Широкое использование разнообразных источников ультрафиолетового (УФ) излучения как в промышленности, так и в бытовой сфере, в сфере услуг, медицине, ставит задачу корректного измерения параметров этого излучения. Необходимость и актуальность проведения таких измерений очевидна — УФ-излучение различного спектрального состава влияет на биологические процессы, протекающие в организме человека. Именно эта область спектра оптического излучения (200—400 нм) предопределяет разные фотохимические реакции и разрыв химических связей для многих химических веществ [1, с. 19—30].

Различают три диапазона УФ-излучения: «А» с длиной волны от 315 до 400 нм, «В» — от 280 до 315 нм, «С» — от 200 до 280 нм [2, 3].

Одним из основных параметров, подлежащих контролю, является энергетическая освещенность или интенсивность УФ-излучения. Обычно для измерения этого параметра используются УФ-радиометры. В качестве датчиков в них используются различные приемники УФ-излучения — вакуумные фотоэлементы, электронные фотоумножители, фотодиоды. Первые два класса фотоприемников обладают высокой чувствительностью, что обуславливает их эффективность при измерении излучения, генерированного отдельными квантами. Однако они требуют высокого напряжения, а нелинейность их энергетической характеристики находится в пределах от 4 до 10%. Фотодиоды, в отличие от первых двух классов фотоприемников, обладают меньшей чувствительностью, но могут работать без электрического напряжения (смещения), а нелинейность энергетической характеристики у них может быть доведена до 1% и менее.

Существуют фотодиоды УФ-диапазона на основе различных материалов — кремния [4], фосфида

галлия [5, 6], карбида кремния [7], нитрида галлия [8] и др.

Недостатком кремниевых фотодиодов является наличие чувствительности за пределами УФ-диапазона — в видимой и инфракрасной областях спектра. Фотодиоды на основе фосфида галлия имеют малую чувствительность в области 200—250 нм. Фотодиоды на основе карбида кремния достаточно чувствительны к излучению с длиной волны около 300 нм, однако их чувствительность в диапазоне 200—250 и 350—400 нм невелика. Фотодиоды на основе нитрида галлия имеют хорошие параметры, но сам материал достаточно дорогой, что ограничивает его широкое использование в продукции общего применения.

В последние годы проводятся интенсивные исследования диодов Шоттки на основе ZnSe [9—11] с целью создания энергоселективных УФ-фотодиодов, нечувствительных к оптическому излучению видимого и ближнего инфракрасного диапазонов. Такой интерес продиктован широким диапазоном чувствительности селенида цинка в УФ-области спектра, что в сочетании с фильтрами позволяет создавать энергоселективные УФ-фотоприемники, а также тем, что в настоящее время селенид цинка производится Институтом сцинтилляционных материалов [11], т. е. стал доступен для изготовления УФ-фотодиодов.

Целью настоящей работы является разработка фотодиодов с барьером Шоттки на основе селенида цинка и исследование их электрофизических и фотоэлектрических характеристик.

Направления и результаты предварительных исследований

Свойства ZnSe как полупроводникового материала и диодов Шоттки на его основе, в том числе УФ-фотодиодов, были изучены недостаточно полно для их успешной технологической реализации. Поэтому перед изготовлением экспериментальных образцов были проведены исследования следующих характеристик исходного материала ZnSe (Te, O) [12—16]:

- концентрация свободных носителей заряда и удельное поверхностное сопротивление;
- спектры пропускания ИК-излучения;
- состав неконтролируемых примесей и характер их распределения по поверхности кристаллов.

Концентрация свободных носителей заряда в приповерхностной области кристаллов ZnSe(Te), отражающая эффективную концентрацию легирующей

Работа выполнена при поддержке Фонда гражданских исследований и развития США (CRDF) (проект № UKE2-2958-KH-08).

примеси, рассчитывалась по высокочастотным вольт-фарадным характеристикам. Для подложек, которые были изготовлены методом Бриджмена на предприятии ИСМА НАНУ [11, с. 344], значения концентрации лежат в диапазоне 10^{15} — 10^{17} см⁻³. Установлено, что профили распределения концентрации свободных носителей заряда по глубине полупроводника могут быть как с повышением, так и с понижением концентрации от границы раздела «металл—полупроводник». Выявлена также значительная неоднородность электрофизических характеристик кристалла ZnSe по площади, которая обусловлена его мультикристаллической структурой [12—14].

При разработке приборов учитывалось, что чувствительность фотоприемника за пределами измеряемых поддиапазонов спектра, недостаточная линейность энергетической характеристики в рабочем диапазоне энергетической освещенности и температурная нестабильность могут привести к искажению результатов измерений энергетической освещенности УФ-излучения.

Схематическое изображение предложенной конструкции УФ-фотодиода на основе селенида цинка [17] и его внешний вид приведены на рис. 1.

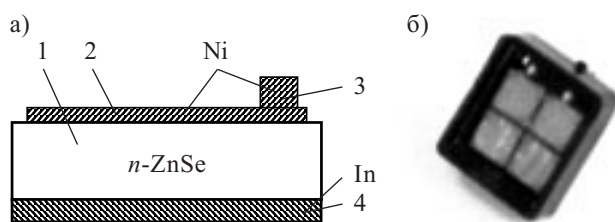


Рис. 1. Схематическое изображение (а) и внешний вид (б) УФ-фотодиода на основе ZnSe:

1 — кристалл ZnSe; 2 — полупрозрачный слой Ni; 3 — контактный слой Ni; 4 — омический контактный слой In

На кристалле ZnSe *n*-типа проводимости, легированном теллуром или кислородом, толщиной 1 мм (1) располагается полупрозрачный слой никеля (2) толщиной менее 10 нм, который создает барьер Шоттки и должен пропускать не менее 70% излучения с длиной волны 400 нм. На периферии кристалла сформирован более толстый, чем барьерный, контактный слой никеля (3) толщиной не менее 0,2 мкм (область контакта к барьеру Шоттки). Никелевый электрод отступает от торцов кристалла селенида цинка на расстояние, не меньше чем сумма диффузионной длины неосновных носителей заряда и толщины области пространственного заряда (в нашем случае оно составляло от 10 до 50 мкм). Минимальная величина этого расстояния определяется объемным сопротивлением материала базы, а максимальная продиктована технологическими и экономическими соображениями. Общий нижний омический контакт из индия (4) расположен на обратной стороне кристалла селенида цинка.

Технология изготовления фотодиодов Шоттки со структурой Ni–ZnSe(Te,O)–In

С учетом вышесказанного, нами предложена технология изготовления фотодиодов Шоттки со струк-

турой Ni–ZnSe(Te,O)–In [18], которая базируется на использовании технологических процессов изготовления кремниевых фотодиодов, в частности групповой обработки кристаллов с чипами УФ-сенсоров. Проведены исследования электрофизических и фотоэлектрических характеристик чипов на разных этапах изготовления.

Разработанная технология включает в себя следующие этапы и процессы:

- очистка и химобработка поверхности ZnSe;
- нанесение наноразмерных полупрозрачных металлических покрытий для формирования барьера Шоттки;
- создание омических контактов к обратной стороне ZnSe(Te)-подложки;
- создание контактов к полупрозрачной металлической пленке Ni;
- формирование микрорисунка чипов-диодов;
- термообработка для оптимизации параметров металлических пленок и перехода «металл—полупроводник»;
- нанесение пассивирующих покрытий (варианты фотодиодов с покрытиями и без покрытия представлены в [19, 20]);
- разделение кристалла ZnSe на отдельные чипы;
- сборка УФ-сенсоров в корпуса;
- проведение измерений параметров полученных структур.

На стадии подготовки поверхности ZnSe к операции нанесения пленки металла, которая образует барьер Шоттки, необходимо было исследовать влияние операций очистки поверхности ZnSe на электрофизические и фотоэлектрические параметры диода Шоттки. Наиболее перспективными способами очистки поверхности ZnSe является плазмохимическая очистка (травление) или термоионное травление, которое может предшествовать процессу термоионного напыления пленки металла для формирования диода Шоттки.

Операция нанесения наноразмерных полупрозрачных металлических покрытий для формирования диода Шоттки требует как контроля толщины пленки для обеспечения прозрачности металлического электрода, так и чистоты процесса и бездефектности структуры для обеспечения низких обратных токов через барьер Шоттки. Контроль толщины пленки, которая должна составлять 80—100 Å, осуществлялся после напыления металла на кристалл и на специальную стеклянную пластину-спутник. Толщина пленки определялась на профилометре по высоте перепада «стекло — металлическая пленка», который формируется с помощью металлической маски на пластине-спутнике. Точность измерения толщины пленки с помощью микропрофилометра колеблется в пределах 5—10 Å.

Создание омического контакта к обратной стороне кристалла ZnSe(Te) усложнено наличием оксидной пленки на поверхности материала, которая очень быстро формируется в присутствии кислорода в окружающей среде. Невзирая на высокий коэффициент диффузии металла, который используется для создания омического контакта (в нашем случае —

индия), оксидная пленка не дает возможности металлу продиффундировать с поверхности в объем материала. Поэтому ее необходимо удалить и не допускать контакта ZnSe с кислородом до нанесения пленки индия.

Омический контакт к полупрозрачной пленке никеля формируется напылением толстой пленки Ni через маску, что обеспечивает защиту поверхности полупроводника и барьерной пленки от возможных повреждений в области формирования контакта.

Формирование микрорисунок (топологии) чипов-фотодиодов может осуществляться либо напылением тонкой металлической пленки никеля через маску, либо напылением сплошной тонкой пленки никеля с последующей фотолитографией по ней и формированием металлических площадок фотодиодов.

Разделение кристалла ZnSe на отдельные чипы осуществляется на автомате дисковой резки пластин. Толщина режущего диска составляет 50—100 мкм.

На опытных образцах УФ-фотодиодов на подложку из селенида цинка была нанесена сверхтонкая никелевая пленка толщиной 8—10 нм, а в областях контактов — никелевая пленка толщиной около 0,2 мкм. На обратную сторону подложки наносился контакт из индия. Размеры кристаллов опытных образцов составляли 4×4 мм.

Электрофизические и фотоэлектрические характеристики диодов Шоттки Ni-ZnSe(Te)-In

Сформированные барьерные структуры Ni-ZnSe(Te)-In имели типичные диодные характеристики и фоточувствительность в УФ-области спектра. На рис. 2 показаны типичные вольт-амперные характеристики четырех образцов из партии исследуемых структур Ni-ZnSe(Te)-In для прямого и обратного смещения на фотодиоде.

Зависимость емкости C_0 УФ-фотоприемника от частоты тестового сигнала f может быть слабой (см. рис. 3, кривая 1') или заметно спадающей (кривая 2'), что обусловлено величиной последовательного сопротивления R_s фотодиода, которое в первом случае мало и слабо зависит от частоты (кривая 1''), а во

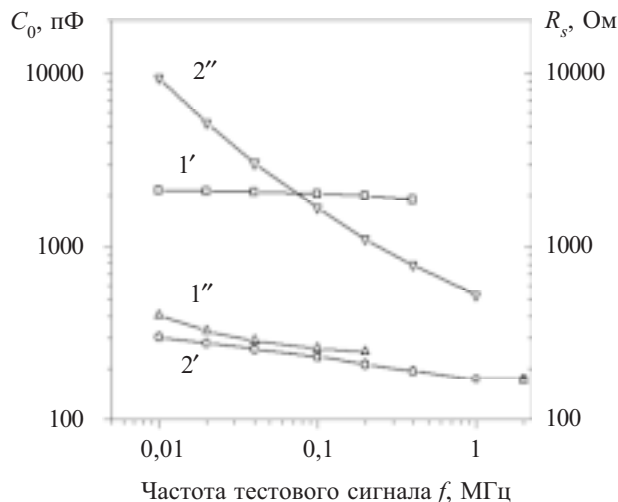


Рис. 3. Зависимость емкости C_0 ($1'$, $2'$) и последовательного сопротивления R_s ($1''$, $2''$) для двух образцов УФ-фотоприемника от частоты f . Напряжение на фотодиоде $U=0$ В

втором случае выше и сильно зависит от частоты (кривая 2''). Следует отметить, что образец с малым R_s и слабой зависимостью от частоты (кривые 1' и 1'') является более предпочтительным практически для всех применений в сравнении с другим образцом (кривые 2' и 2'').

По зависимости емкости от обратного напряжения на фотодиоде получены значения концентрации свободных носителей заряда в приповерхностной области структуры и профиль ее распределения по глубине полупроводника, начиная с глубины около 0,1 мкм от границы раздела «металл—полупроводник» для образцов №1 и 2 (рис. 4).

Значения концентрации свободных носителей заряда в поверхностной области структуры для разных подложек ZnSe находятся в пределах от 10^{15} до 10^{17} см $^{-3}$. Для структур, представленных на рис. 4, эти значения составляют $(1,2—1,6) \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$. Здесь видно, что

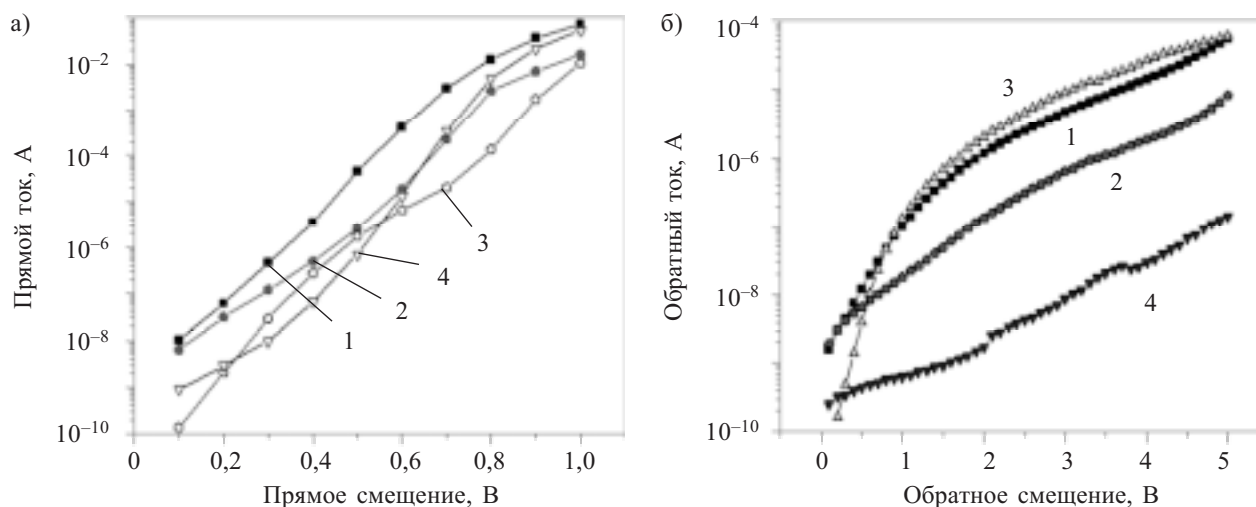


Рис. 2. Прямые (а) и обратные (б) ветви вольт-амперных характеристик четырех образцов УФ-фотоприемников на ZnSe(Te)

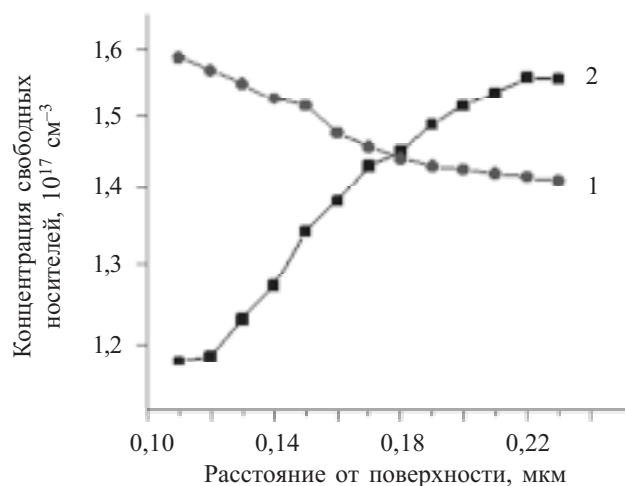


Рис. 4. Профили распределения концентрации свободных носителей заряда в приповерхностной области ZnSe под барьерным электродом для двух образцов УФ-фотодиодов (см. рис. 2)

профили распределения концентрации свободных носителей заряда по глубине полупроводника могут быть как с повышением, так и с понижением концентрации от поверхности раздела «металл—полупроводник».

Спектральные характеристики УФ-фотодиодов на основе барьеров Шоттки Ni–ZnSe(Te)–In измерялись с помощью установки ИДНМ4.011.00.00, предназначенной для измерения спектральных характеристик чувствительности электронно-оптических приборов. Усредненная спектральная характеристика УФ-фотодиодов на основе барьера Шоттки Ni–ZnSe(Te)–In показана на рис. 5.

Фотоэлектрические параметры разработанных УФ-фотодиодов на ZnSe измерялись по стандартным методикам [21]. Измерение нелинейности энергетической характеристики производилось с помощью установки ИДНМ4.004.00.00 методом сложения оптических потоков излучения от двух источников (ртутных ламп ДРТ-220).

Токовая монохроматическая чувствительность фотодиодов к излучению с длиной волны 400 нм

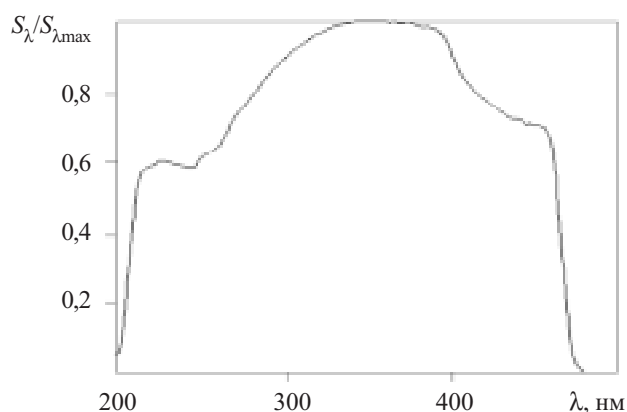


Рис. 5. Усредненная типичная спектральная характеристика УФ-фотодиодов на основе барьеров Шоттки Ni–ZnSe(Te)–In.

измерялась в области максимума спектральной характеристики и составляла 0,096—0,1 А/Вт. Нелинейность энергетической характеристики в диапазоне $1 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^2$ Вт/м² не превышала 1,0%, темновой ток при рабочем напряжении 100 мВ не превышал $1 \cdot 10^{-9}$ А.

Также была разработана конструкция и технология сборки фотодиодов с площадью фоточувствительного элемента 64 мм², который собирался из четырех кристаллов с размерами 4×4 мм.

С комплектом соответствующих светофильтров, оптимизированных на выделение спектральных поддиапазонов А, В и С, разработанные фотодиоды способны эффективно измерять потоки УФ-излучения. Это позволяет использовать их в качестве датчиков в приборах, предназначенных для измерения энергетической освещенности УФ-излучением, в том числе в приборах для аттестации рабочих мест в целях профилактики профессиональных заболеваний, вызванных повышенными дозами УФ-облучения.

Проведен также сравнительный анализ измеренных параметров разработанных фотодиодов с барьером Шоттки на основе селенида цинка (ZnSe–Ni) и серийных фотодиодов на основе фосфида галлия (см. таблицу).

Сравнение параметров разработанных и серийных фотодиодов

Параметр	Тип фотодиода		
	УФД 20 (GaP–SnO ₂) [5, 22]	ФД-УФ1 (GaP–Au) [6]	ФД ZnSe–Ni
Площадь фоточувствительного элемента, мм ²	49	10	16
Максимальные значения темнового тока при $U=1$ В, нА, не более	5	5	1
Монохроматическая чувствительность к излучению с длиной волны $\lambda=400$ нм, А/Вт	0,18	0,110	0,10
Спектральный диапазон, нм	220—500	190—530	200—480
Длина волны максимума спектральной чувствительности, нм	430	370	330—370
Емкость при $f=1$ МГц, $U=0$ В, пФ, не более	8000	6000	2000
Нелинейность энергетической характеристики в диапазоне энергетической освещенности $1 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^2$ Вт/м ² , %, не более	1	1	1

Параметры фотодиодов, приведенные в таблице, измерены на выборках приборов, поставленных для комплектования серийных ультрафиолетовых радиометров и дозиметров: 30 фотодиодов на основе GaP–Au (ФД-УФ1), 20 фотодиодов на основе GaP–SnO₂ (УФД 20) и 20 фотодиодов на основе ZnSe–Ni.

Измерения параметров фотодиодов проводились по стандартным методикам, разработанным в НПФ «Тензор» и утвержденным соответствующими органами Госкомитета Украины по вопросам технического регулирования и потребительской политики.

Величина токовой монохроматической чувствительности к излучению с длиной волны 400 нм фотодиодов с барьерами Шоттки на основе селенида цинка и фосфида галлия примерно одинакова — 0,1 А/Вт, однако площадь фоточувствительного элемента фотодиода на ZnSe–Ni больше, чем площадь фотодиода на GaP–Au. Чувствительность же фотодиода УФД 20 существенно выше. Фотодиод на основе ZnSe–Ni менее чувствителен в видимой области спектра (край поглощения — на длине волны 480 нм), чем аналоги, что важно при измерении потоков ультрафиолетового излучения. Все фотодиоды имеют примерно одинаковую нелинейность энергетической характеристики, а обратный ток фотодиодов на основе GaP–Au и GaP–SnO₂ больше, чем у фотодиода на основе ZnSe–Ni. Существенным преимуществом фотодиода на основе селенида цинка является то, что на частоте 1 МГц и нулевом смещении его емкость в 3–4 раза меньше, чем у фотодиодов на основе фосфида галлия, что дает преимущества при применении в высокочастотных и импульсных оптико-электронных приборах. Малые значения темнового тока характеризуют низкий уровень шумов, что позволяет повысить чувствительность и дает преимущество при регистрации слабых сигналов.

Выводы

Таким образом, исследования электрофизических и фотоэлектрических характеристик разработанных фотодиодов Шоттки на основе Ni–ZnSe(Te,O)–In показали, что они могут быть применены в приборах для радиометрии и дозиметрии УФ-излучений в диапазонах УФА, УФВ и УФС.

Существенным отличием фотодиодов на ZnSe от аналогов является их малая емкость и низкое значение темнового тока.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

- Курик М. Людина й ультрафіолет.— Київ: Рада, 2003.
- ДНАОП 0.03-3.17-88. Санітарні норми УФ випромінювання у виробничих приміщеннях (№ 4557-88).
- International commission of illumination, 1993 (Guide to Recommended Practice of Daylight Measurement. ICI TC-3.07)
- Добровольский Ю. Г., Рюхтин В. В., Шимановский А. Б. Кремниевые *p-n*-фотодиоды для ближней ультрафиолетовой области спектра // Технология и конструирование в электронной аппаратуре.— 2001.— № 4—5.— С. 44—46.
- Биксей М. П., Добровольский Ю. Г., Шабашкевич Б. Г. Фотоприемник ультрафиолетового излучения на основе фосфида галлия // Прикладная физика.— 2005.— № 4.— С. 97—100.
- <http://www.mery.spb.ru>
- Verenchikova T. D., Sankin V. I. Ultraviolet photodetector using a Cr-SiC surface-barrier diode // Sov. Tech. Phys. Lett.— 1988.— Vol. 14, N. 10.— P. 756—758.
- Xu D., Salvador A., Botchkarev A. E., Kirn W. et al. High speed, low noise ultraviolet photodetectors based on GaN p-i-n and AlGaIn(p)-GaN(i)-GaN(n) structures // Materials Science Forum.— Switzerland: TransTech Publications.— 1998.— Vols. 264—268.— P. 1441—1444.
- Monroy E., Omnes F., Calle F. Wide-bandgap semiconductor ultraviolet photodetectors // Semiconductor Science and Technology.— 2003.— Vol. 18.— P. R33—R51.
- Bouhdada M., Hanzaz F., Vigue J. P., Faurie J. Schottky barrier near-ultraviolet photodetectors based on ZnSe // Active and Passive Electronic Device.— 2005.— Vol. 1.— P. 79—89.
- Гринев В. В., Рыжиков В. Д., Семиноженко В. П. Сцинтилляционные детекторы и системы контроля радиации на их основе.— К.: Наукова думка, 2007.
- Перевертайло В. Л., Попов В. М., Поканевич О. П., Тарасенко Л. И. Дослідження характеристик структур з бар'єром Шотткі Ni-ZnSe та технологія енергоселективних сенсорів УФ випромінювання // III Українська наукова конференція з фізики напівпровідників «УНКФН-3».— Одеса.— 2007.— С. 3—46.
- Perevertaylo V. L., Popov V. M., Pokanovich A. P., Tarasenko L. I. Investigation of ZnSe(Te) from electrophysical characteristics of structures with Schottky barrier // Abstract book of International Conference «Crystal Materials 2007».— Ukraine, Kharkov.— 2007.— P. 165.
- Перевертайло В. Л., Попов В. М., Поканевич А. П., Тарасенко Л. И. ZnSe(Te) – материал для монолитных рентгеновских детекторов // Матер. 15-й междунар. конф. «Современные методы и средства неразрушающего контроля и технической диагностики».— Украина, Ялта.— 2007.— С. 43—46.
- Перевертайло В. Л., Добровольский Ю. Г., Шабашкевич Б. Г. Исследование характеристик структур с барьером Шоттки Ni-ZnSe и технологий энергоселективных УФ фотодиодов // Тезисы докладов XX Междунар. конф. по фотоэлектронике и приборам ночного видения.— Россия, Москва.— 2008.— С. 103—104.
- Перевертайло В. Л., Добровольский Ю. Г., Шабашкевич Б. Г. Ультрафиолетовый фотодиод с барьером Шоттки на основе Ni-ZnSe // Тези доп. наук.-практ. конф. «Сенсор-2008».— Украина, Одеса.— 2008.— С. 30—31.
- Пат. на корисну модель 42429. Фотодіод з бар'єром Шотткі, чутливий в ультрафіолетовому діапазоні спектру / В. Л. Перевертайло, В. Д. Рижи́ков, Ю. Г. Добровольський та ін.— 2008.— Бюл. № 13.
- Перевертайло В. Л., Попов В. М., Поканевич А. П. и др. Влияние технологических обработок на электрофизические и фотоэлектрические характеристики диода Шоттки на ZnSe // Тр. IX МНПК «Современные информационные и электронные технологии».— Украина, Одесса.— 2008.— Ч. 2.— С. 133.
- Заявка u2009 06302 від 17.06 2009 на видачу патенту України на корисну модель «Фотодіод з бар'єром Шотткі, чутливий в ультрафіолетовому діапазоні спектру» / Перевертайло В. Л., Рижи́ков В. Д., Добровольський Ю. Г. та ін. Позитивне рішення № 10685/1 від 21.09 2009.
- Dobrovolskiy Yu. G., Perevertaylo V. L., Shabashkevich B. G., Pidkamin L. J. Clarifying coverages on the basis of tapes SnO₂, SiO₂, Si₃N₄ for photodiodes of ultraviolet and visible range // SPIE Proc.— 2009.— Vol. 7388.— P. 63—69.
- ГОСТ17772-88. Приемники излучения. Полупроводниковые фотоэлектрические и фотоприемные устройства. Методы измерения фотоэлектрических параметров и определение характеристик.
- <http://www.tenzor.org.ua>