

Инжекционные фотодиоды на основе низкоомных монокристаллов ZnS

В.В.Лосев

Московский государственный институт электронной техники
(технический университет)

Представлены результаты экспериментального исследования фотодиодных структур Ni-n-n⁺-In, изготовленных из низкоомного кристалла ZnS:Al (n⁺-область). Высокоомный компенсированный n-слой получен термодиффузией серебра. Фотодиоды обладают инжекционным усилением фототока при прямом смещении 1–10 В. Выявлены закономерности изменения токов через диоды от толщины n-слоя в темноте и при УФ-освещении. Фоточувствительность максимальна в области собственного поглощения в узкой спектральной полосе.

Монокристаллы сульфида цинка ZnS относятся к широкозонным полупроводниковым соединениям $A^{II}B^{VI}$ с шириной запрещенной зоны 3,7 эВ. Интерес к этим полупроводникам обусловлен перспективой широкого использования их в качестве исходного материала для создания источников и приемников излучения при освоении коротковолновой видимой и УФ-областей спектра [1–3].

Фотодиоды с высокой чувствительностью к ультрафиолетовому излучению (330–380 нм) на основе высокоомного ZnS реализованы в [2]. Фотодиоды изготовлены из высокоомных монокристаллов ZnS с удельным сопротивлением в темноте порядка 10^{13} Ом·см. Диоды имели структуру Ag-ZnS:Ag-ZnS-In. При прямом включении они обладали интегральной токовой фоточувствительностью, равной 1,5 А/Вт (что на порядок больше, чем при обратном включении), при мощности падающего УФ-излучения 0,1–10 мкВт/см².

В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования фотодиодов, изготовленных из низкоомных монокристаллов ZnS с удельным темновым сопротивлением $10^3 - 10^4$ Ом·см. Исходные монокристаллы n⁺-типа легированы алюминием в процессе выращивания. Алюминий при замещении атомов цинка является донором и образует примесные уровни в запрещенной зоне с энергией 0,15–0,25 эВ от края зоны проводимости [1].

С одной стороны полупроводниковой пластины толщиной 500 мкм, прошедшей операцию механической и химической полировки, формировался высокоомный слой n-типа путем термодиффузии серебра в атмосфере аргона. Серебро является акцепторной примесью для ZnS при замещении атомов цинка с энергией 0,20–0,25 эВ от края валентной зоны [1]. Толщина d компенсированного высокоомного слоя ZnS:Al:Ag в разных структурах составляла от 1,2 до 16 мкм и зависела от режимов термодиффузии. Удельное сопротивление n-области изменялось от 10^9 до 10^{13} Ом·см. Параметры n-слоя определялись из частотных и CV -характеристик методом, сходным с тем, который описан в [4].

После процесса термодиффузии оставшееся серебро стравливалось и напылением в вакууме создавался контакт из полупрозрачной пленки никеля (Ni-контакт) с коэффициентом пропускания 20–30%. На обратной стороне пластинки формировался антизапорный контакт напылением индия с последующим вжиганием. В результате были изготовлены диодные структуры Ni– n – n^+ –In, которые освещались через полупрозрачный никелевый слой площадью 1 мм^2 . Кроме n^+ -ZnS, в качестве исходных монокристаллов для изготовления таких же структур с площадью полупрозрачного контакта $6,25 \text{ мм}^2$ использовался твердый раствор ZnS:CdS.

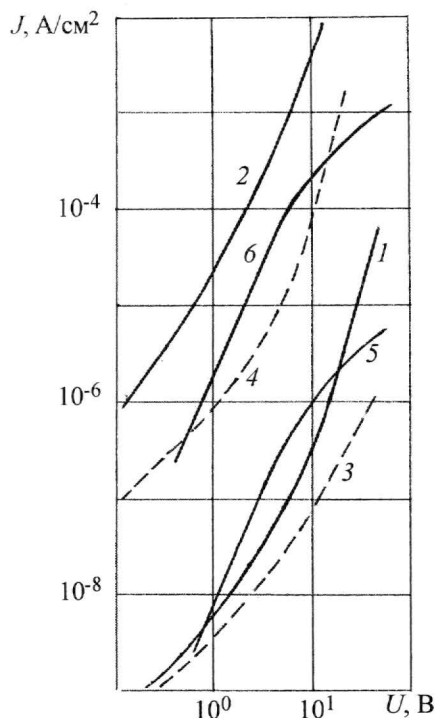


Рис.1. ВАХ диодов из ZnS (кривые 1–4) и ZnS:CdS (кривые 5, 6) в темноте (кривые 1, 3, 5) и при освещении (кривые 2, 4, 6). Интенсивность излучения $1,6 \cdot 10^{-6} \text{ Вт/см}^2$, $\lambda = 365 \text{ нм}$ (кривые 2, 4); 10^{-6} Вт/см^2 , $\lambda = 500 \text{ нм}$

10^{-4} до 10^{-1} А/см^2 , а показатель степени плавно уменьшался от 2 до 1. Аналогичное поведение ВАХ наблюдалось для диодов из ZnS:CdS в темноте (см. рис.1, кривая 5) и при монохроматическом освещении ($\lambda = 500 \text{ нм}$, 10^{-6} Вт/см^2 , кривая 6).

На рис.2 показаны зависимости показателя степени n от толщины d высокоомной n -области вблизи напряжений 1 и 10 В в темноте (пунктирные кривые) и при освещении (сплошные кривые) диодов из ZnS. Важным параметром для фотодиодов является отношение токов при освещении $J_{\text{св}}$ и в темноте $J_{\text{т}}$: $J_{\text{св}}/J_{\text{т}} \sim U^{\Delta n}$, где Δn – разность показателей степени при неизменном напряжении на диоде. Как видно из рис.2, отношение $J_{\text{св}}/J_{\text{т}}$ максимально у диодов с $d = 7$ – 12 мкм .

На рис.1 представлены ВАХ диода из ZnS с толщиной n -области $d = 5 \text{ мкм}$ (кривые 1–4) и диода из ZnS:CdS (кривые 5,6) с толщиной n -области $d = 11 \text{ мкм}$. При малых напряжениях смещения диодов из ZnS в прямом направлении («+» источника питания на Ni-контакте) зависимость тока от напряжения близка к линейной (кривая 1, $U < 1 \text{ В}$). В представлении ВАХ в виде $J \sim U^n$, где J – плотность тока, показатель степени n плавно увеличивается до 3,5 при повышении напряжения до 30 В. Темновые токи при обратном смещении (кривая 3) меньше, чем при прямом смещении. При монохроматическом освещении ($\lambda = 365 \text{ нм}$, интенсивность $1,6 \cdot 10^{-6} \text{ Вт/см}^2$) токи через диод при прямом смещении увеличиваются на 3 порядка и более, а показатель степени n изменяется от 1,4 до 2,6 в диапазоне напряжений от 0 до 10 В (кривая 2). Световые токи при обратном смещении более чем на порядок меньше прямых токов (кривая 4).

Подобные ВАХ наблюдались и для диодов из ZnS с толщиной n -области $d = 3$; 12; 16 мкм, за исключением диодов с толщиной $d = 1,2 \text{ мкм}$. Для этих диодов максимальное значение n в темноте наблюдалось вблизи $U = 1 \text{ В}$ и составляло 2,5–2,8. С увеличением напряжения показатель степени n уменьшился до $n \approx 1$ при $U = 10 \text{ В}$. Темновые токи находились в пределах от 10^{-7} до 10^{-2} А/см^2 при $U = 30 \text{ В}$.

Прямые токи при освещении диодов с $d = 1,2 \text{ мкм}$ в диапазоне напряжений от 0,1 до 10 В изменялись от

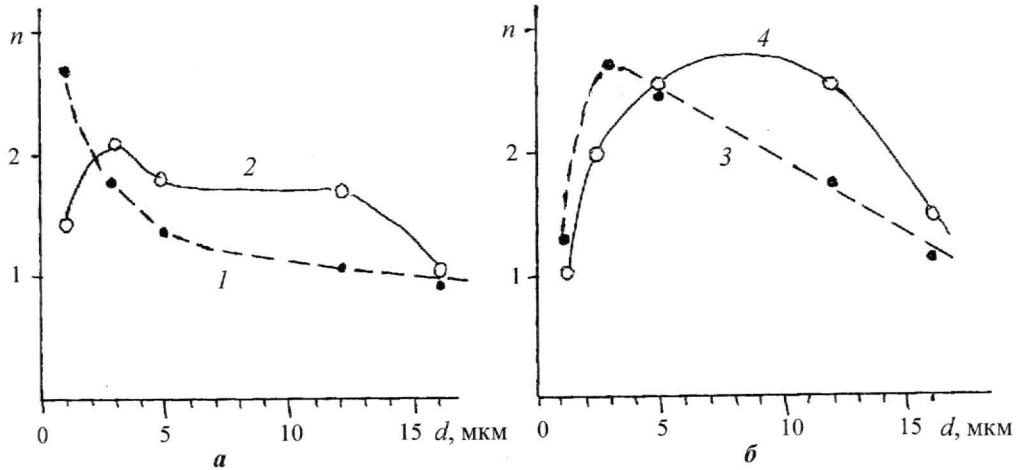


Рис.2. Зависимость показателя степени n от толщины d n -ZnS-области диодов в представлении ВАХ в виде $J \sim U^n$ в темноте (кривые 1, 3) и при освещении (кривые 2, 4): $U = 1$ В (а); $U = 10$ В (б)

Зависимости плотности тока через диод от толщины n -ZnS области при постоянном напряжении (в двойном логарифмическом масштабе) показаны на рис.3. Эти зависимости можно представить в виде $J \sim d^{-m}$.

Характерно, что для диодов в темноте показатели степени m для $d < 5$ мкм существенно отличаются от значений для $d > 5$ мкм. В то время как при освещении диодов m сохраняет свое значение при всех рассматриваемых толщинах d . На рис.3 значения m указаны рядом с аппроксимирующими прямыми. При прямом смещении при $U = 10$ В (рис.3,б) значение m при освещении диодов меньше, чем в темноте. Для диодов в темноте с толщиной $d \leq 5$ мкм при прямом смещении при $U = 1$ В (прямая 1, рис.3,а) и $U = 10$ В (прямая 4, рис.3,б) показатели степени m имеют одинаковое значение 5,6. Для диодов с толщиной $d \geq 5$ мкм эти значения отличаются примерно в 2 раза ($m = 3,3$ при $U = 10$ В, $m = 1,7$ при $U = 1$ В).

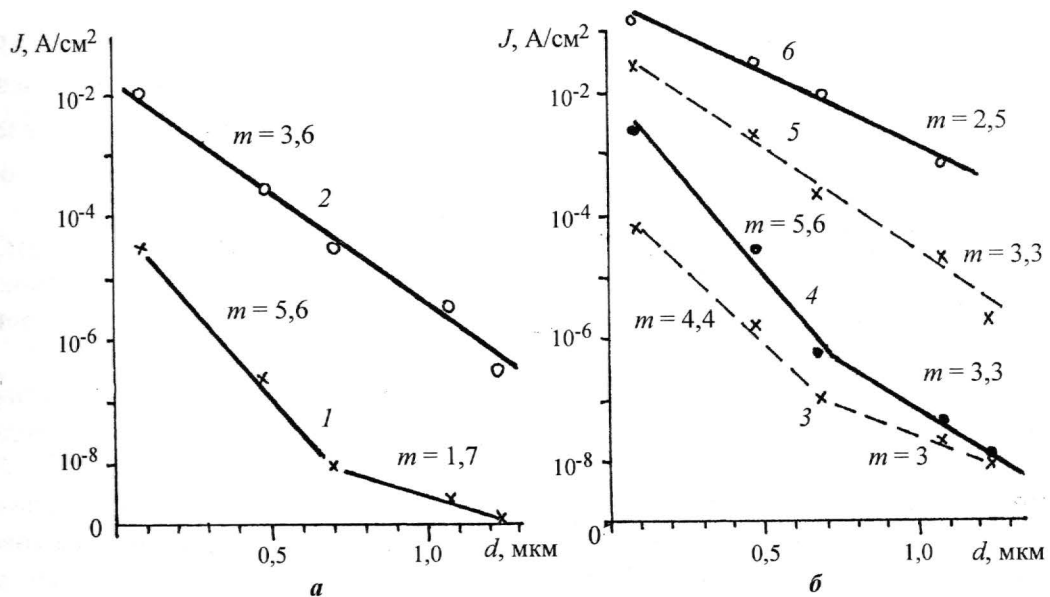


Рис.3. Зависимость плотности тока через диод от толщины n -ZnS области при прямом (сплошные линии) и обратном (пунктирные) смещении: $U = 1$ В (а); $U = 10$ В (б). Кривые 1, 3, 4 – в темноте; кривые 2, 5, 6 – при освещении ($\lambda = 365$ нм, интенсивность $1,6 \cdot 10^{-6}$ Вт/см²)

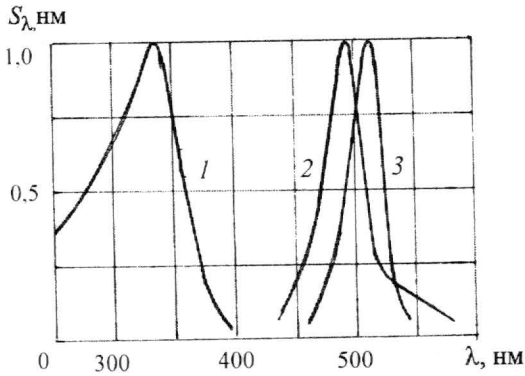


Рис.4. Спектры фоточувствительности диодов на основе низкоомных кристаллов ZnS (кривая 1), ZnS:CdS (кривая 2), CdS (кривая 3)

Спектры фоточувствительности диодов при прямом смещении представлены на рис.4, где для сравнения показан спектр подобных структур, изготовленных на основе CdS, использованных для контроля момента окончания сухого размерного травления слоя SiO₂ на кремнии в плазме CHF₃ [3].

Диоды в режиме продольного освещения (в направлении электрического поля) имеют резко селективный характер фоточувствительности. Токовая фоточувствительность диодов из ZnS в максимуме ($\lambda = 335$ нм) достигала значений $S_\lambda \sim 10^3$ А/Вт ($d = 12$ мкм), 10^4 А/Вт ($d = 5; 3$ мкм) при напряжениях до 10 В и плотности темновых токов $3 \cdot 10^{-8}$ А/см² ($d = 12$ мкм), $5 \cdot 10^{-7}$ А/см² ($d = 5$ мкм).

Таким образом, для фотодиодов Ni-n-n⁺In на основе низкоомных монокристаллов ZnS, работающих при прямом смещении ($U \leq 10$ В) в режиме продольного освещения через полупрозрачный Ni-контакт, оптимальная толщина n-области находится в пределах 7–12 мкм. При этих значениях кратность изменения тока $J_{св}/J_T$ максимальна, а токовая фоточувствительность достигает 10^4 А/Вт при плотности темновых токов порядка 10^{-8} А/см² и менее.

Использование твердых растворов ZnS:CdS для изготовления инжекционных фотодиодов позволит создавать высокочувствительные диодные структуры на любую заданную длину волны λ в существующем «окне» (см. рис.4) от 365 до 500 нм.

Внедрение Ag в ZnS сопровождается сильной зарядовой самокомпенсацией с активным участием собственных дефектов кристаллической решетки. Электрический заряд, накапливающийся на акцепторной примеси Ag, компенсируется не зарядом свободных дырок, а заряженными дефектами $Z_i^+, V_S^+, V_S^{2+}, (Ag_{Zn}V_S)^+$, где V_S – вакансия серы; Ag_{Zn} – атом серебра на месте атома Zn; Zn_i^+ – междоузельный атом Zn. Кроме этих дефектов образуются и отрицательно заряженные и нейтральные центры $V_{Zn}^-, V_{Zn}^{2-}, V_S^0, Zn_i^0, (V_{Zn}Al_S)^-$ и др. Перезарядка глубоких центров при фотовозбуждении существенно влияет на электрические свойства люминесцентных излучателей на основе ZnS:Mn [5].

Оценка концентрации свободных электронов и положения уровня Ферми ΔF в исследованных диодных структурах дает следующие значения: в n⁺-области темновая концентрация $n_T \sim 5 \cdot 10^{13}$ см⁻³, $\Delta F \approx 0,3$ эВ; в n-области $n_T \sim 10^4$ см⁻³, $\Delta F \approx 0,8-0,9$ эВ. Между n- и n⁺-областями образуется переход диффузионного профиля с высотой барьера 0,5–0,6 эВ.

Вид барьера в контакте Ni-n-ZnS зависит от соотношения работ выхода и влияния поверхностных состояний. Работа выхода никеля равна 4,84 эВ, электронное сродство для ZnS (энергия от дна зоны проводимости до уровня вакуума) составляет 3,8–3,9 эВ [1]. Кроме того, отрицательно заряженные поверхностные состояния с плотностью порядка 10^9-10^{10} см⁻² приводят к изгибу зон вверх и образованию барьера вблизи поверхности порядка 10^{-1} эВ [6]. Поверхностный заряд компенсируется положительным зарядом в области обеднения, прилегающей к Ni-контакту. Таким образом, контакт Ni-n-ZnS является запирающим для основных носителей с высотой барьера около 0,2 эВ.

Край собственного поглощения ZnS находится в ближней УФ-области спектра вблизи $\lambda = 335$ нм. Поглощение обусловлено прямыми переходами из валентной зоны в основную минимум зоны проводимости. Коэффициент поглощения α в интервале $\lambda = 335 \pm 9$ нм меняется от 10 до 10^5 см⁻¹. Для УФ-света ($\lambda = 365$ нм), используемого для освещения диодов при измерении ВАХ, $\alpha \approx 3 \cdot 10^2$ см⁻¹. Это означает, что интенсивность света уменьшается в $e = 2,73$ раз на глубине примерно 30 нм.

Высокую фоточувствительность диодов при прямом смещении можно объяснить следующим образом. Почти все напряжение, приложенное к диоду, приходится на высокоомный n -слой, сопротивление которого в темноте на несколько порядков больше, чем в n^+ -области. Темновой ток обусловлен в основном инжекцией электронов из n^+ -области и дрейфом в n -области. При толщине $d = 10$ нм, подвижности $\mu_n = 140$ см²/В·с, времени жизни $\tau_n \sim 10^{-6}$ с [1] и напряжении $U = 10$ В время пролета электронов $t \approx \frac{d^2}{\mu_n U} \approx 10^{-9}$ с.

При освещении проводимость n -слоя увеличивается в результате следующих процессов:

- фоторезистивный эффект;
- генерированные светом дырки захватываются глубокими центрами и нейтрализуют отрицательный объемный заряд, что приводит к снижению потенциального барьера и увеличению инжекции электронов. Нейтрализация заряда может происходить, например, по схеме $V_S^0 + p \rightarrow V_S^+$, $V_S^+ + p \rightarrow V_S^{2+}$ с участием вакансий серы;

- снижение сопротивления n -слоя приводит к перераспределению напряжения в диодной структуре. Напряжение на n^+ - n -переходе и инжекция электронов увеличиваются, что вызывает вновь перераспределение напряжения и т.д.;

- дырки, генерированные светом вблизи контакта Ni- n -ZnS, нейтрализуют отрицательный заряд поверхностных состояний, что снижает барьер Шотки.

При обратном смещении диодных структур инжекция электронов из Ni-контакта затруднена, так как высота барьера на этом контакте составляет примерно 1 эВ. Напряжение, приложенное к диоду, перераспределяется между переходами и n -слоем. Генерированные светом дырки движутся к Ni-контакту и рекомбинируют, что приводит к значительно меньшим токам при обратном смещении.

Литература

1. Физика соединений / Под ред. А.Н.Георгобиани, М.К.Шейнкмана. – М.: Наука, 1986. – 320 с.
2. Лосев В.В., Орлов Б.М., Стафеев В.И. Фотоэлектрические свойства диодов на основе высокоомного ZnS // ФТП. – 1975. – Т. 9, вып.1. – С. 41–45.
3. Лосев В.В., Лубегин Г.В., Орлов Б.М. Селективные фотодиоды на основе монокристаллов $A^{II}B^{VI}$ для контроля процессов сухого размерного травления // Электронная техника. Сер. 3. Микроэлектроника. – 1990. – Вып. 2(136). – С. 72–74.
4. Мамедов А.Л. Аппроксимации температурно-частотных характеристик контактов металл-полупроводник с барьером Шотки // Изв. вузов. Электроника. – 2007. – № 1. – С. 36–40.
5. Гурин Н.Т., Шляпин А.В., Сабитов О.Ю., Рябов Д.В. Влияние фотовозбуждения на электрические характеристики тонкопленочных электролюминесцентных структур на основе ZnS:Mn // ЖТФ. – 2003. – Т. 73, вып. 4. – С. 90–99.
6. Дэвисон С., Левин Дж. Поверхностные состояния. – М.: Мир, 1973. – 390 с.

Статья поступила
8 февраля 2008 г.

Лосев Виктор Васильевич – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики МИЭТ. *Область научных интересов:* физика полупроводников и диэлектриков, фотоэлектрические процессы в фотоприемных структурах, зондовая микроскопия.