

DETEKTORY PROMIENIOWANIA ULTRAFIOLETOWEGO z GaN i AlGaN

Jadwiga Zynek¹

Artykuł zawiera opis stosowanych obecnie konstrukcji i technologii fotodetektorów z GaN i AlGaN przeznaczonych do detekcji promieniowania ultrafioletowego oraz analizę wpływu parametrów fizycznych warstw epitaksjalnych GaN i AlGaN na właściwości tych fotodetektorów. Analiza dotyczy fotorezystorów, fotodetektorów z barierą Schottky'ego i fotodiod p-i-n. Omówiono uzyskane dotychczas charakterystyki elektryczne i fotoelektryczne tych przyrządów.

1. WSTĘP

W ostatnich latach w wielu ośrodkach naukowych na świecie prowadzi się intensywne badania nad fotodetektorami z materiałów półprzewodnikowych GaN i AlGaN. Ze względu na swoje właściwości fizyczne $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ jest najbardziej obiecującym materiałem na detektory promieniowania ultrafioletowego. Zmiana zawartości aluminium w związku półprzewodnikowym od $x = 0$ do $x = 1$ umożliwia zmianę szerokości przerwy energetycznej w zakresie odpowiednio od 3,4 eV do 6,2 eV, co oznacza zmianę długości fali, przy której występuje krawędź absorpcji międzypasmowej w zakresie od 365 do 200 nm.

Półprzewodnik $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ charakteryzuje się prostą przerwą energetyczną w całym zakresie składów, co umożliwia szybki wzrost czułości fotodetektora po przekroczeniu krawędzi absorpcji. Zaletą tego materiału jest również względnie duża (jak na tak szeroką przerwę energetyczną) ruchliwość nośników. Stwarza to warunki do uzyskania dużej czułości fotoelektrycznej i dużej szybkości działania fotodetektorów. Ponadto szeroka przerwa energetyczna powinna umożliwić uzyskanie małego prądu ciemnego. Możliwość regulacji składu obszaru absorbującego promieniowanie oraz możliwość zastosowania struktury składającej się z wielu warstw o różnym składzie (heterostruktury) stwarza warunki do uzyskania wymaganej charakterystyki spektralnej w zakresie długości fal 200 – 365 nm. Wyróżnia to $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ spośród innych półprzewodników stosowanych na fotodetektory UV, takich jak krzem i SiC, w przypadku których możliwości wpływania na kształt charakterystyki spektralnej czułości są niewielkie.

¹⁾ Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa, e-mail: zynek-j@sp.itme.edu.pl

2. KONSTRUKCJA I TECHNOLOGIA DETEKTORÓW PROMIENIOWANIA UV WYKONANYCH Z GaN I AlGaN

Technologia wytwarzania i obróbki materiałów półprzewodnikowych GaN i $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ rozwija się na świecie bardzo szybko, lecz jeszcze nie osiągnęła stanu pełnej dojrzałości. W przeciwieństwie do innych półprzewodników III-V (z układu AlGaAs i InGaAsP), z których możliwe jest wykonanie fotodetektorów o różnych konstrukcjach, w przypadku GaN i $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ technologia ogranicza możliwości stosowania różnych rozwiązań konstrukcyjnych.

Podstawowym problemem wytwarzania dobrej jakości warstw epitaksjalnych GaN i $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ jest duża różnica stałych sieciowych tych półprzewodników i monokryształów, na których mogą one być osadzone. Niedopasowanie sieciowe (16% w przypadku podłoża z szafiru) powoduje generację dużej ilości dyslokacji niedopasowania ($10^8 - 10^{10} \text{ cm}^{-2}$). Defekty sieci krystalicznej przyczyniają się do powstania głębokich poziomów energetycznych w paśmie zabronionym i w konsekwencji do wzrostu tunelowania, pułapkowania i rekombinacji nadmiarowych nośników ładunku, a także do wzrostu absorpcji promieniowania o energii mniejszej od szerokości przerwy energetycznej. Przy zwiększaniu zawartości aluminium w związku półprzewodnikowym problemy te pogłębiają się.

Podstawowym problemem przy wytwarzaniu przyrządów na warstwach epitaksjalnych GaN i $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ jest duża odporność tych materiałów na trawienie chemiczne i trudność ich kontrolowanego domieszkowania, szczególnie trudność uzyskania niskorezystywnego materiału typu p, ze względu na małą efektywność jonizacji domieszki akceptorowej, i trudność uzyskania materiału typu n o małej koncentracji swobodnych elektronów. Również i w tym przypadku, przy zwiększaniu zawartości aluminium w związku półprzewodnikowym, problemy pogłębiają się.

2.1. Fotorezystory

Najprostszym konstrukcyjnie fotodetektorem, wymagającym najmniejszej liczby operacji technologicznych jest fotorezystor. Uzyskuje się go poprzez wytworzenie na pojedynczej warstwie epitaksjalnej GaN typu n o możliwie najmniejszej koncentracji swobodnych nośników (osadzonej na buforze z GaN lub AlN) dwóch kontaktów metalicznych o kształcie grzebieniowym. Badania nad fotorezystorami z GaN zostały opisane w pracach [1-9].

Pomimo że stosowane w elektronice metale mają pracę wyjścia elektronów większą niż ma GaN (4,1 eV), udało się opracować technologię kontaktów do GaN typu n o dobrych właściwościach omowych. Powszechnie stosuje się kontakt Ti/Al, rzadziej kontakt Ti/Au lub Ti/Al/Ni/Au. Uważa się, że mała rezystywność tych kontaktów wynika z faktu, że w czasie wygrzewania w temperaturze $\sim 900^\circ\text{C}$ (stosowane jest wygrzewanie - *rapid thermal annealing* (RTA) na styku Ti-GaN tworzy się półmetaliczna warstwa TiN i zawierająca wakanse azotowe warstwa GaN typu n⁺, dzięki

czemu przepływ prądu ma charakter tunelowy. Inne badania wykazały, że w czasie wygrzewania warstw Ti/Al pewien procent glinu dyfunduje do styku Ti-GaN. Tworzy się wówczas związek Ti-Al-N, który prawdopodobnie ma przerwę energetyczną zbliżoną do GaN i przepływ prądu może zachodzić ponad barierą potencjału. Dla kontaktów Ti/Al i Ti/Au uzyskano rezystywność $8 \cdot 10^{-6} \Omega \text{cm}^2$ [10]. Poddanie powierzchni warstwy epitaksjalnej GaN trawieniu jonowemu - *reactive ion etching (RIE)* przed nałożeniem metalizacji poprawia, właściwości kontaktu. Trawienie RIE umożliwiło uzyskanie rezystywności kontaktu Ti/Al/Ni/Au na poziomie $8,9 \cdot 10^{-8} \Omega \text{cm}^2$ [11].

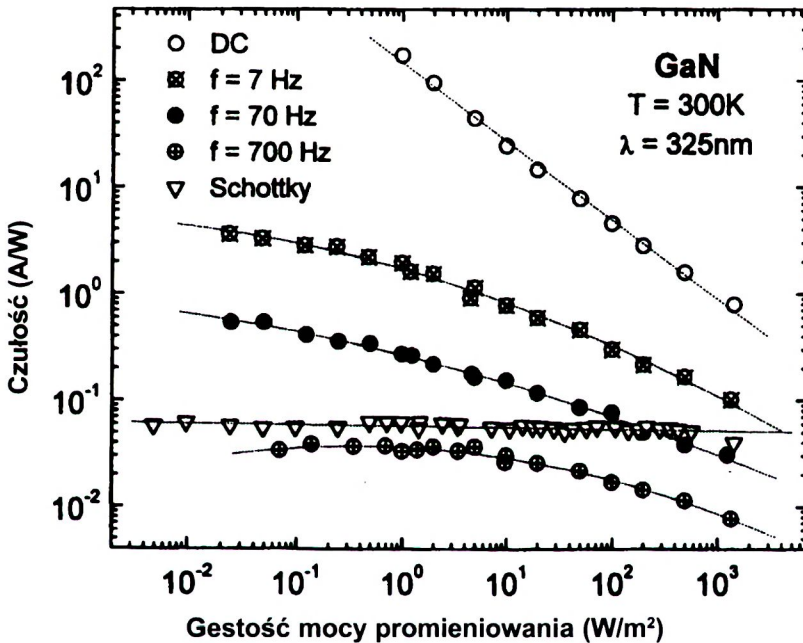
W warunkach statycznych fotorezystory wykonane z azotku galu charakteryzują się wyjątkowo dużym (znacznie większym niż przewidywano) wzmocnieniem, dochodzącym do 10^5 . Ta cecha fotorezystorów byłaby korzystna, gdyby nie wiązała się z innymi, niekorzystnymi zjawiskami: nieliniową zależnością prądu fotoelektrycznego I_p od mocy padającego promieniowania P_λ i bardzo długim czasem zaniku tego prądu po zaniku promieniowania. Mierzone stałe czasowe zaniku prądu fotoelektrycznego są o kilka rzędów wielkości większe niż typowe czasy życia nadmiarowych nośników ładunku w półprzewodnikach z prostą przerwą energetyczną.

Najlepsze wyniki uzyskano, wytwarzając fotorezystory na półizolacyjnych warstwach epitaksjalnych GaN. Khan et al. [1] zastosowali półizolacyjny GaN wytworzony w procesie - *switched atomic-layer-epitaxy (SALE)* niskociśnieniową metodą *metal-organic chemical vapour deposition (MOCVD)*. Przypuszcza się, że przyczyną właściwości izolacyjnych tego materiału jest kompensacja donorów lub tworzenie się obszarów zubożonych wewnątrz materiału niespolaryzowanego. Odległość między elektrodami wynosiła $10 \mu\text{m}$. Uzyskano prąd ciemny 2 nA przy napięciu 200 V . Fotorezystor wykazywał niemal stałą czułość $S_\lambda = I_p / P_\lambda = 1000 - 2000 \text{ A/W}$ w zakresie $\lambda = 200 - 365 \text{ nm}$ i gwałtowny spadek czułości (o trzy rzędy wielkości) przy wzroście długości fali o 10 nm poza krawędź absorpcji. Uzyskano liniową zależność $I_p (P_\lambda)$ dla małych mocy promieniowania. Stała czasu zaniku prądu fotoelektrycznego po wyłączeniu promieniowania wynosiła $\sim 1 \text{ ms}$.

Fotorezystor opisany w pracy [4] charakteryzował się stałą czułością fotoelektryczną 4000 A/W , gdy gęstość mocy padającego promieniowania nie przekraczała 40 W/m^2 . Dla większych gęstości mocy optycznych zmierzono zależność $I_p \sim P_\lambda^{0,5}$, co oznacza zmniejszanie się czułości ze wzrostem mocy optycznej według zależności $S_\lambda \sim P_\lambda^{-0,5}$. Dla gęstości mocy $< 40 \text{ W/m}^2$ zanik prądu fotoelektrycznego po wyłączeniu promieniowania był eksponencjalny ze stałą czasową $3,9 \text{ ms}$, zaś dla gęstości mocy $> 40 \text{ W/m}^2$ zanik tego prądu po wyłączeniu promieniowania stawał się nieeksponencjalny.

Po siedmiu latach od ukazania się publikacji [1], w czasie których w wielu ośrodkach naukowych na świecie prowadzono intensywne badania nad fotodetektorami z GaN, parametry fotorezystorów tylko nieznacznie poprawiły się. W komunikacie [8] przedstawiono linijkę składającą się z 16 fotorezystorów o konstrukcji podobnej do opisanej w pracy [1]. Uzyskano niedużą poprawę stałej czasu zaniku prądu fotoelektrycznego do $(0,5 \pm 0,2 \text{ ms})$. Charakterystyka spektralna czułości tego detektora niewiele różniła się od zaprezentowanej w pracy [1].

Próbowano wykonywać fotorezystory na warstwach niskorezystywnych ($n = 5 \cdot 10^{17} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) umieszczając elektrody na końcach paska warstwy epitaksjalnej GaN w odległości 1 mm. Fotorezystory opisane w pracach [6-7] charakteryzowały się nieliniową zależnością prądu fotoelektrycznego od mocy padającego promieniowania ($I_p \sim P_\lambda^{0,12}$) w całym badanym zakresie od 10^{-2} do $2 \cdot 10^3 \text{ W/m}^2$. Wzrost mocy promieniowania o 5 rzędów wielkości powodował wzrost prądu fotoelektrycznego tylko ~ 1 rząd wielkości. Zanik tego prądu po zaniku promieniowania był nieeksponencjalny, a obecność reszkowego prądu fotoelektrycznego rejestrowano nawet po wielu godzinach po wyłączeniu promieniowania. W przypadku modulacji promieniowania za pomocą *choppera* zależność $I_p(P_\lambda)$ zmieniała się znacznie ze zmianą częstotliwości modulacji, stając się ze wzrostem częstotliwości bardziej liniową, lecz jednocześnie (jak widać na Rys. 1) czułość malała wówczas i przy częstotliwości 700 Hz wzmocnienie spadało do 1. Fotorezystor tracił swą główną zaletę pozwalającą zrekompensować duży prąd ciemny.



Rys. 1. Zależność czułości fotoelektrycznej od gęstości mocy promieniowania UV dla fotorezystora z GaN przy różnej częstotliwości modulacji tego promieniowania. Na rysunku podano również zależność czułości fotoelektrycznej od gęstości mocy promieniowania UV dla fotodetektora z barierą Schottky'ego wykonanego na tej samej płytce [7].

Fig. 1. Responsivity vs optical power density measured in a GaN photoconductor using lock-in detection with different chopping frequencies. Data corresponding to a Schottky photodiode on the same sample is also presented for comparison [7].

Również charakterystyka widmowa czułości omawianego fotorezystora nie była zgodna z przewidywaniami wynikającymi z charakterystyki widmowej absorpcji GaN. W warunkach statycznych dla promieniowania o energii kwantu mniejszej od szerokości pasma zabronionego, czułość fotorezystora zmniejszała się znacznie wolniej ze wzrostem długości fali niż współczynnik absorpcji i dopiero dla częstotliwości modulacji większych od 700 Hz charakterystyka widmowa czułości stawała się podobna do charakterystyki widmowej absorpcji.

Powstało wiele teorii tłumaczących te specyficzne właściwości fotorezystorów wykonanych z GaN. Pierwsze teorie wiązały je z pułapkowaniem nośników przez różnego typu defekty punktowe. Ostatnio w pracy [12] zaproponowano mechanizm fotoprzewodnictwa w GaN, wynikający z obecności dużej koncentracji defektów rozciągniętych (nieciągłości sieci), wokół których tworzą się obszary ładunku przestrzennego. Absorpcja promieniowania powoduje przesuwanie się tych obszarów. Wzrost przewodności fotodetektora wynika więc w większym stopniu ze zmiany obszaru przewodzącego niż ze zmiany koncentracji nośników. Obszary ładunku przestrzennego przyczyniają się do izolowania generowanych optycznie nośników, powoduje to ich długi czas życia i długie czasy zaniku prądu fotoelektrycznego.

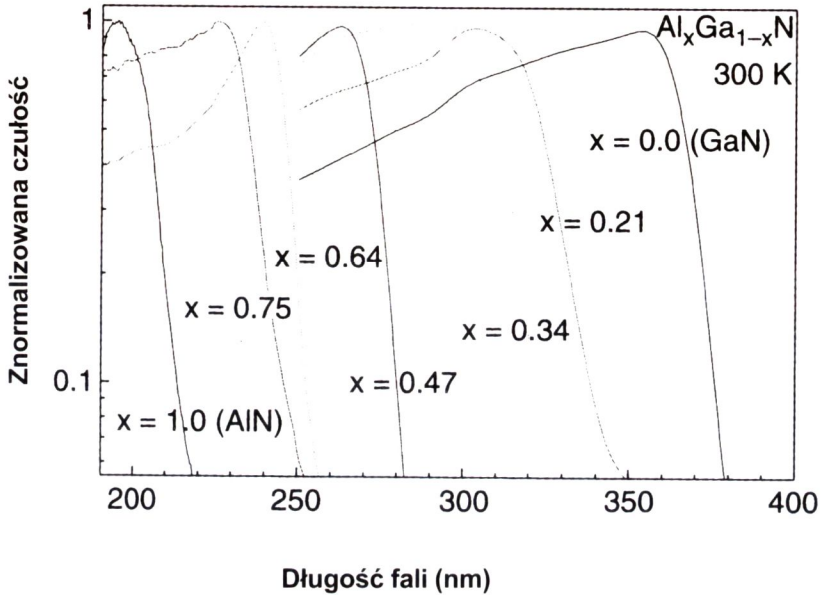
W zależności od jakości uzyskanych warstw epitaksjalnych GaN opisane powyżej niekorzystne zjawiska występują w większym lub mniejszym stopniu w wytworzonych na tych warstwach fotorezystorach. Dotychczas jednak nie udało się zminimalizować tych zjawisk w takim stopniu, aby nie decydowały one o charakterze fotoprzewodnictwa w fotorezystorach z GaN. Wpływ defektów na zjawisko fotoelektryczne może być zminimalizowany poprzez zastosowanie fotodetektorów złączowych.

Fotorezystory wykonane z GaN są dobrym narzędziem do badania defektów w tym materiale, zaś jako fotodetektory mają ograniczone zastosowanie. Mogą być stosowane jako wskaźniki promieniowania UV, gdy nie jest wymagany dokładny pomiar mocy promieniowania i duża szybkość działania, np. w urządzeniach wykrywających płomień.

Fotodetektory wykonane z azotku galu są czułe na promieniowanie UV-A, UV-B i UV-C, a nieczułe na promieniowanie widzialne (tzw. *visible blind*). Do wielu zastosowań konieczne jest zawężenie charakterystyki spektralnej. Przykładem mogą być fotodetektory do zastosowań medycznych – do pomiaru promieniowania UV powodującego różne efekty biologiczne (np. poparzenia słoneczne skóry dla $\lambda < 297$ nm, działanie bakteriobójcze dla $210 < \lambda < 310$ nm). Z punktu widzenia zastosowań militarnych i telekomunikacji w przestrzeni interesujący jest zakres długości fal 230 – 280 nm, stanowiący pasmo absorpcji ozonu. Fotodetektor o progu czułości 280 nm byłby nieczuły na promieniowanie słoneczne dochodzące do powierzchni ziemi (tzw. *solar blind*).

Dodanie do GaN aluminium przesuwą próg czułości w kierunku krótszych fal. Fotodetektory o charakterystyce widmowej czułości podobnej do charakterystyki widmowej intensywności poparzenia skóry powinny być wykonane z $\text{Al}_{0,32}\text{Ga}_{0,68}\text{N}$. Fotodetektory *solar blind* wymagają $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ o $x > 0,4$. Względnie charakterystyki widmowe czułości fotorezystorów wykonanych z $\text{Al}_x\text{So}_{1-x}\text{N}$ o różnej zawartości aluminium

przedstawiono na Rys.2. Fotorezystory wykonane z $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ mają gorsze parametry niż fotorezystory wykonane z GaN ze względu na gorszą jakość warstw epitaksjalnych. Im większa jest zawartość aluminium w związku, tym większe są trudności ze wzrostem warstw. Ponadto fotorezysty wykonane z $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ mają te same wady co fotorezystory wykonane z GaN, powodujące ograniczenie ich zastosowań.



Rys. 2. Znormalizowane charakterystyki widmowe czułości fotorezystów wykonanych na warstwach $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ o różnej zawartości aluminium [48].

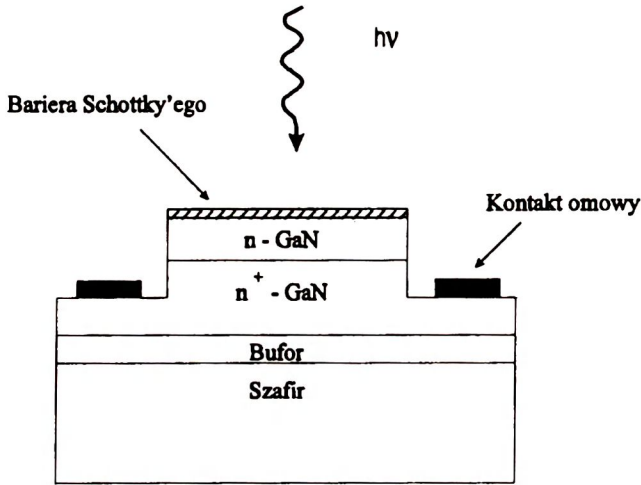
Fig. 2. Normalised 300 K spectral response from $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ photoconductors [48].

2.2. Fotodetektory z barierą Schottky'ego

Najłatwiejszym do wytworzenia fotodetektorem złączowym z GaN jest fotodioda z barierą Schottky'ego. Badania nad fotodetektorami z barierą Schottky'ego z GaN zostały opisane w pracach [13-19].

W najprostszej wersji fotodetektor taki uzyskuje się poprzez wytworzenie na pojedynczej warstwie epitaksjalnej GaN typu n (osadzonej na buforze z GaN lub AlN) dwóch obszarów metalicznych: jednego półprzezroczystego (najczęściej o kształcie kołowym) tworzącego z GaN barierę Schottky'ego i drugiego otaczającego go pierścieniem, tworzącego kontakt omowy. W tej wersji fotodetektor nie ma ani optymalnej bariery Schottky'ego, ani optymalnego kontaktu omowego. Charakteryzuje się zbyt dużą pojemnością i zbyt dużą rezystancją szeregową. Optymalizację fotodiody można uzyskać stosując dwie warstwy GaN: dolna warstwa powinna być silnie domieszkowa-

na $n > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, zaś górna niedomieszkowana intencjonalnie (zwykle uzyskuje się $n = 2 \cdot 10^{16} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$). Strukturę diodową kształtuje się w postaci mesy za pomocą trawienia jonowego RIE. Kontakt omowy wykonuje się na dolnej, silnie domieszkowanej warstwie GaN, zaś barierę Schottky'ego na warstwie górnej (Rys. 3).



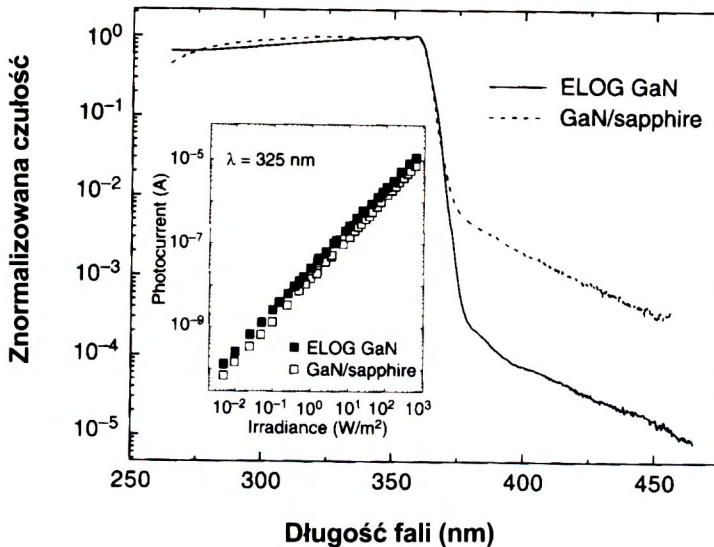
Rys. 3. Struktura fotodetektora z barierą Schottky'ego.

Fig. 3. Structure of the GaN Schottky barrier photodetector.

Ze względu na małą gęstość stanów powierzchniowych w GaN wysokość bariery potencjału pomiędzy GaN i metalem zależy bezpośrednio od różnicy prac wyjścia elektronów z tych materiałów (nie obserwuje się zjawiska 'pinningu' charakterystycznego dla GaAs). Metale o największej pracy wyjścia elektronów, umożliwiające uzyskanie najwyższej bariery Schottky'ego z GaN to Pt (5,65 eV), Ni (5,15 eV), Pd (5,12 eV), Au (5,1 eV). Najbardziej powtarzalne właściwości barier uzyskano dla kontaktów Pd-GaN, Pt-GaN i Au-GaN [20]. W przypadku kontaktu Ni-GaN w różnych publikacjach są podawane różne wysokości wytworzonej bariery, często znacznie niższe od przewidywanej. Wymienione metale mają różny zespolony współczynnik załamania, decydujący o odbiciu i absorpcji promieniowania. Dla platyny współczynnik odbicia i absorpcji jest największy, co uniemożliwia uzyskanie warstwy półprzezroczystej. Najlepsze półprzezroczyste bariery Schottky'ego na GaN uzyskano stosując pallad lub złoto. Z badań wynika, że przy zastosowaniu warstwy Pd o grubości 50 Å do powierzchni GaN dociera 70 % promieniowania, zaś przy zastosowaniu warstwy Au o grubości 100 Å do powierzchni GaN dociera tylko 30 %.

Fotodiody z barierą Schottky'ego nie mają wewnętrznego wzmocnienia (tak jak mają fotorezystory). Dla uzyskania dużej detekcyjności powinien cechować je mały prąd ciemny (rzędu nA/mm²). Stwierdzono, że fotodiody z barierą Schottky'ego wyko-

nane z GaN mają liniową charakterystykę $I_p(P_\lambda)$ w zakresie wielu dekad (mają stałą czułość, co widać na Rys. 1). Charakteryzują się ostrym spadkiem czułości dla długości fali większej od krawędzi absorpcji (Rys.4). To, co stanowi główną zaletę fotodiod w stosunku do fotorezystorów, to krótki czas zaniku prądu fotoelektrycznego (rzędu nanosekund). Również możliwość pracy w trybie fotowoltaicznym, bez przykładania zewnętrznego napięcia jest ważną zaletą fotodiod.



Rys. 4. Znormalizowane charakterystyki widmowe czułości fotodetektorów z barierą Schottky'ego wykonanych na warstwach GaN wyhodowanych na szafirze standardową technologią i wykonanych na warstwach GaN wyhodowanych na szafirze technologią ELOG. Wewnątrz rysunku zależność prądu fotoelektrycznego od gęstości mocy promieniowania zmierzona za pomocą lasera He-Cd (325 nm) [9].

Fig. 4. Normalized spectral response of Schottky barrier photodetectors made on standard GaN/sapphire and on GaN grown on sapphire by ELOG process. In the inset, photocurrent dependence on the optical power density measured with a He-Cd laser (325 nm) [9].

W pierwszym fotodetektorze z barierą Schottky'ego wykonanym z GaN zastosowano grubą, nieprzezroczystą warstwę metalu do wytworzenia bariery potencjału [13]. W związku z tym fotodetektor musiał być oświetlany od strony podłoża z szafiru. Wymagało to zastosowania pojedynczej warstwy GaN typu p, tak aby nośnikami dyfundującymi do warstwy ładunku przestrzennego były elektrony (nośniki o większej długości drogi dyfuzji).

Opanowanie technologii wytwarzania dobrej jakości bariery Schottky'ego z półprzezroczystą warstwą metaliczną umożliwiło wykonanie fotodetektorów oświetlanych od strony tej metalizacji. Fotodiody o konstrukcji przedstawionej na Rys. 3 z barierą Schottky'ego wykonaną z Pd-GaN (warstwa Pd o grubości 50 Å), opisane w pracy

[14], miały niemal stałą czułość w zakresie $\lambda = 250 - 365$ nm z niewielkim maksimum 0,18 A/W dla $\lambda = 360$ nm. Dla $\lambda > 365$ nm czułość spadała gwałtownie o trzy rzędy wielkości. Prąd ciemny zależał liniowo od napięcia i wynosił 80 nA przy napięciu -5 V (powierzchnia złącza 4×4 mm²). Spadek prądu fotoelektrycznego po zaniku impulsu promieniowania UV miał przebieg eksponencjalny, wynikający ze stałej czasu RC. Osiągnięto stałą czasu zaniku tego prądu 118 ns dla $R_L = 50 \Omega$. Moc równoważna szumom (NEP) została oszacowana na $7 \cdot 10^{-12}$ W/Hz^{1/2}. Stwierdzono, że szумы mają charakter 1/f i przyjęto, że jest to słuszne w całym zakresie częstotliwości pracy fotodetektora wynoszącym 3 MHz. Fotodiody te zostały opracowane w firmie Apa Optics.

W firmie tej podjęto próbę opracowania fotodiod z barierą Schottky'ego z azotku galu osadzonego na krzemie [17]. Uzyskano gorszą charakterystykę spektralną czułości (mniejszy kontrast pomiędzy czułością na ultrafiolet i promieniowanie widzialne), większy prąd ciemny i większą stałą czasu zaniku prądu fotoelektrycznego (wynikającą prawdopodobnie z większej koncentracji pułapek) niż w przypadku zastosowania podłoża z szafiru. Z kolei zastosowanie dwustopniowej technologii *epitaxial lateral overgrowth* (ELOG), obniżającej gęstość dyslokacji w GaN o około dwa rzędy wielkości, umożliwiło poprawę charakterystyki prądowo – napięciowej i charakterystyki spektralnej czułości fotodiody (Rys. 4). Nastąpił wzrost kontrastu pomiędzy czułością na ultrafiolet i promieniowanie widzialne z 10^3 dla technologii standardowej do 10^4 dla technologii ELOG [21].

W pracy [18] zaprezentowano fotodetektory z barierą Ni-GaN. Uzyskano niższą barierę potencjału (0,7 eV), niż to wynika z różnicy prac wyjścia elektronów w obu materiałach i niższą niż w przypadku Au-GaN (1 eV). Odbiło się to niekorzystnie na wielkości prądu ciemnego. Ponadto spowodowało uzyskanie gorszego kontrastu pomiędzy czułością na ultrafiolet i promieniowanie widzialne dla Ni-GaN niż dla Au-GaN, prawdopodobnie z powodu większej fotoemisji elektronów z metalu przy niższej barierze.

Z przedstawionych wyników badań widać, jak duże znaczenie przy optymalizacji charakterystyk fotodetektora z barierą Schottky'ego ma jakość warstwy epitaksjalnej i bariery metal - półprzewodnik.

Fotodiody z barierą Schottky'ego wykonane na warstwach epitaksjalnych $Al_xGa_{1-x}N$ są wytwarzane w analogiczny sposób jak fotodiody z GaN. Uzyskują jednak gorsze parametry niż fotodiody wykonane z GaN ze względu na gorszą jakość warstw epitaksjalnych. Ze wzrostem zawartości aluminium następuje przesunięcie charakterystyki spektralnej w kierunku krótszych fal, lecz jednocześnie maleje czułość i rośnie czas zaniku prądu fotoelektrycznego. Fotodiody z $Al_{0,26}Ga_{0,74}N$, zaprezentowane w pracy [16], o konstrukcji analogicznej jaką miały fotodiody z GaN opisane w pracy [14], osiągnęły czułość 0,07 A/W w zakresie $\lambda = 260 - 290$ nm i czas zaniku prądu fotoelektrycznego 1,6 μ s.

W literaturze światowej są doniesienia o wykonaniu fotodetektorów z barierą Schottky'ego z $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ o $x \leq 0,35$. Dla takich zawartości aluminium uzyskiwano względnie dobre właściwości bariery Schottky'ego.

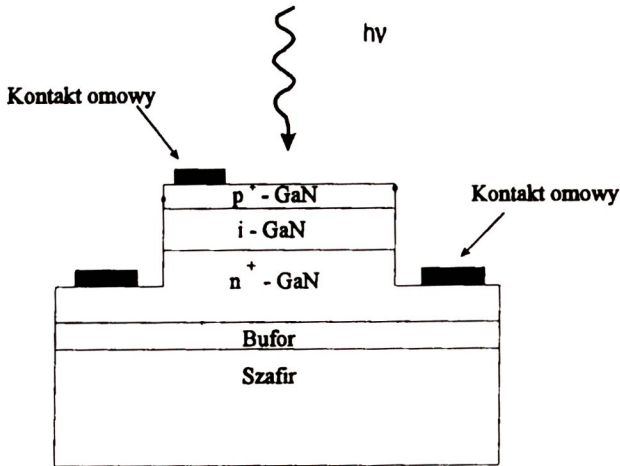
Innym fotodetektorem wykorzystującym bariery Schottky'ego do detekcji promieniowania UV jest fotodetektor *metal-półprzewodnik-metal (MSM)*. Ma on geometrię taką jak fotorezystor, natomiast elektrody o właściwościach omowych zostały zastąpione elektrodami z metalu tworzącego z GaN barierę Schottky'ego. Dzięki temu fotodetektor *MSM* powinien charakteryzować się dużą szybkością działania, wzmocnieniem równym 1 i małym prądem ciemnym. Aby to osiągnąć warstwa epitaksjalna GaN powinna zawierać małą, wypadkową koncentrację donorów (pozwalającą uzyskać szeroką warstwę ładunku przestrzennego, wypełniającą przestrzeń między elektrodami) i małą koncentrację centrów wprowadzających do pasma zabronionego głębokie poziomy energetyczne, w celu zminimalizowania emisji termoelektronowej z metalu. Niestety przez wiele lat nie udawało się uzyskać dostatecznie dobrej jakości warstw epitaksjalnych GaN i barier Schottky'ego. Wytwarzane fotodetektory *MSM* miały wzmocnienie większe od jedności i czasy zaniku prądu fotoelektrycznego 1-100 μs [22-25]. Ostatnio nastąpił w tej dziedzinie postęp. W pracach [26-27] zaprezentowano fotodetektor *MSM* o wzmocnieniu 1 i czasie zaniku prądu fotoelektrycznego (mierzonym pomiędzy 90%-10% wartości maksymalnej tego prądu) wynoszącym 28 ps (a więc wynikającym z czasu przelotu nośników).

2.3. Fotodiody p-i-n

Najbardziej uniwersalnym fotodetektorem jest fotodiody p-i-n. Ma ona bardziej skomplikowaną konstrukcję i technologię wytwarzania, niż fotodetektor z barierą Schottky'ego, lecz może osiągać lepsze parametry: większą czułość na promieniowanie UV, większy kontrast pomiędzy czułością na ultrafiolet i promieniowanie widzialne, mniejszy prąd ciemny, większą rezystancję diody niespolaryzowanej, mniejszą moc równoważną szumom (*NEP*), krótszy czas zaniku prądu fotoelektrycznego. Fotodiody p-i-n są ponadto bardziej niezawodne.

Fotodiody p-i-n wymaga wytworzenia na buforze GaN lub AlN trzech warstw epitaksjalnych: dolnej silnie domieszkowanej typu n, środkowej niedomieszkowanej intencjonalnie i górnej silnie domieszkowanej typu p. Strukturę diodową kształtuje się w postaci mesy za pomocą trawienia jonowego *RIE*. Na silnie domieszkowanych warstwach typu n i p wykonuje się kontakty omowe (Rys. 5).

Szczególne problemy stwarza wytworzenie niskorezystywnej warstwy GaN typu p, co wynika z trudności z jonizacją domieszki akceptorowej Mg, wbudowanej w sieć krystaliczną GaN w czasie jego wzrostu. Bezpośrednio po osadzeniu warstwa GaN domieszkowanego Mg jest wysokorezystywna i dopiero wygrzewanie w temperaturze około 800°C powoduje jonizację domieszki Mg i spadek rezystywności. Niemniej uzyskanie koncentracji dziur powyżej 10^{18} cm^{-3} nie jest sprawą trywialną.



Rys.5. Struktura fotodiody p-i-n z GaN.

Fig. 5. Structure of the GaN p-i-n photodiode.

Trudność wytworzenia niskorezystywnej warstwy pociąga za sobą trudności z uzyskaniem niskorezystywnych kontaktów omowych do GaN typu p. Pomimo że stosowane w elektronice metale mają pracę wyjścia mniejszą niż ma GaN typu p (7,5 eV), udało się opracować technologię wykonania kontaktów do GaN typu p o zadowalających właściwościach omowych. Powszechnie stosuje się kontakt Ni/Au. Uważa się, że względnie niska rezystywność tych kontaktów ($10^{-4} \Omega\text{cm}^2$) wynika z faktu, że w czasie wygrzewania w temperaturze 300-600°C w atmosferze utleniającej tworzy się warstwa NiO, niskorezystywnego półprzewodnika typu p ($p \approx 10^{19}\text{cm}^{-3}$).

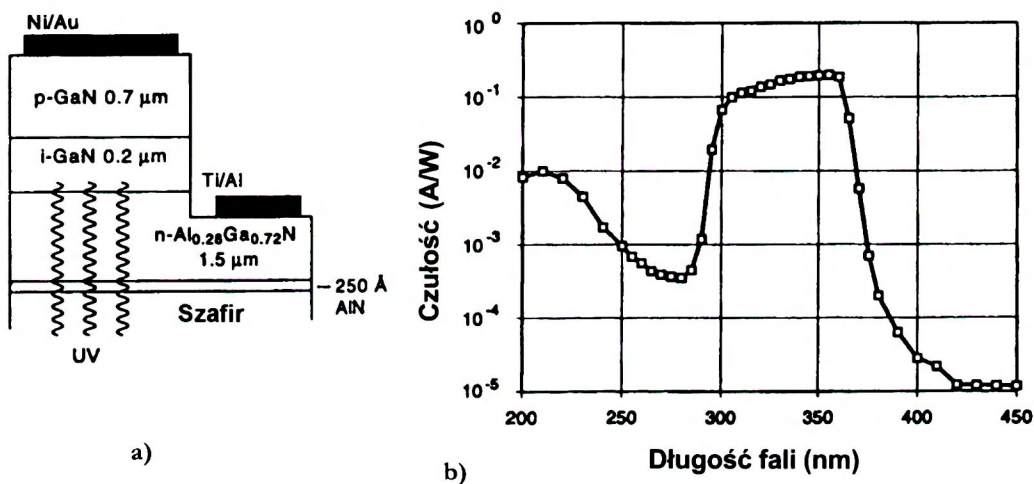
Również trawienie chemiczne GaN typu p jest trudniejsze niż GaN typu n. Opracowano trawienie jonowe RIE (głównie na bazie chlorków SiCl_4 , BCl_3 , Cl_2), nie udało się opracować trawienia mokrego GaN typu p.

Pierwsze fotodiody ze złączeń p-n lub p-i-n miały gorsze parametry niż fotodiody z barierą Schottky'ego [29-31]. Miały mniejszą czułość ze względu na złą jakość warstw epitaksjalnych GaN typu p i zbyt głębokie położenie złącza w stosunku do powierzchni GaN, na którą padało promieniowanie. Stosowano zarówno oświetlenie od strony warstw epitaksjalnych jak i od strony podłoża z szafiru. Uzyskiwane długie czasy zaniku prądu fotoelektrycznego (rzędu mikrosekund) wynikały prawdopodobnie z pułapkowania nośników w warstwie GaN typu p. Fotodiody charakteryzowały się dużym prądem ciemnym (rzędu kilkudziesięciu $\mu\text{A}/\text{mm}^2$) spowodowanym rekombinacją nośników na powierzchni bocznej mesy, zdefektowanej w procesie trawienia RIE.

Zmniejszenie grubości warstwy p i poprawienie jej jakości umożliwiło uzyskanie fotodiody oświetlanej od strony warstwy epitaksjalnej (Rys. 5) o następujących parametrach: czułość 0,15 A/W, kontrast pomiędzy czułością na promieniowanie UV i promieniowanie widzialne 10^6 , prąd ciemny poniżej 1 nA dla $U_R < 5\text{V}$ (powierzchnia

złącza $0,4 \times 0,4 \text{ mm}^2$), rezystancja diody niespolaryzowanej $10^{11} \Omega$, czas zaniku prądu fotoelektrycznego $2,5 \mu\text{s}$ [34].

Zastosowanie konstrukcji fotodiody p-i-n oświetlanej od strony podłoża z szafiru (Rys. 6a) z warstwą typu n wykonaną z $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, stanowiącą okno optyczne, było następnym krokiem w kierunku zwiększania czułości [35-37]. Osiągnięto czułość $0,2 \text{ A/W}$ dla $\lambda = 355 \text{ nm}$ i kontrast pomiędzy czułością na promieniowanie UV i promieniowanie widzialne 10^4 . Wprowadzenie warstwy $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ spowodowało ograniczenie charakterystyki widmowej od strony krótszych fal (Rys.6b). Jednocześnie fotodioda charakteryzowała się prądem ciemnym rzędu pojedynczych pA dla $U_R < 8\text{V}$ (średnica złącza $250 \mu\text{m}$), i rezystancją diody niespolaryzowanej $10^{13} \Omega$. Przepływ prądu wstecznego wynikał ze zjawisk w objętości złącza, a nie na jego powierzchni.



Rys.6. Fotodioda p-i-n z heterozłączeniem GaN/AlGaN oświetlaną od strony podłoża z szafiru: a) schemat struktury diodowej, b) charakterystyka widmowa czułości [36].

Fig. 6. Back-illuminated GaN/AlGaN heterojunction p-i-n photodiode: a) schematic structure. b) spectral response [36].

Opisane w pracach [34,36] fotodiody mają bardzo dobre charakterystyki spektralne czułości i mały prąd ciemny, co zadecydowało o ich dużej detekcyjności. Charakteryzują się jednak dłuższym czasem zaniku prądu fotoelektrycznego, niżby to wynikało ze stałej czasu RC. Fotodiody p-i-n o czasach zaniku prądu fotoelektrycznego rzędu $10 - 30 \text{ ns}$, wynikających ze stałej czasu RC zostały zaprezentowane w pracach [32-33], zaś w pracy [27] po raz pierwszy ukazało się doniesienie o fotodiodzie z GaN, dla której czas zaniku prądu fotoelektrycznego wynosi 43 ps , a więc zbliża się do czasu przelotu nośników (tak jak dla fotodiod p-i-n wykonanych z innych związków III-V).

Wyzwaniem jest dalsza poprawa charakterystyk prądowo – napięciowych w kierunku zaporowym. Fotodiody opisane w pracach [36-37] charakteryzują się rekordowo dużą rezystancją diody niespolaryzowanej i małym prądem ciemnym przy niskich napięciach wstecznych, co łącznie z dużą czułością powoduje, iż szacuje się, że ich detekcyjność jest o rząd wielkości lepsza niż uzyskiwana dla fotodiod krzemowych. Obliczono, że moc równoważna szumom NEP fotodiody niespolaryzowanej (wynikająca z szumów Johnsona) wynosi $6,5 \times 10^{-16} \text{ W/Hz}^{1/2}$. Jednak szybki wzrost prądu ciemnego ze wzrostem napięcia wstecznego (znacznie szybszy niż dla fotodiod krzemowych) powoduje pogarszanie się detekcyjności wraz ze zwiększaniem polaryzacji fotodiody.

Przypuszcza się [33], że mierzony prąd wsteczny jest spowodowany zależnym od pola elektrycznego tunelowaniem (*hoppingiem*) nośników poprzez stany defektowe, zaś obserwowany prąd szumów o charakterze $1/f$ wynika prawdopodobnie z fluktuacji obsadzenia tych stanów (pułapkowania i uwalniania nośników). Oszacowana w pracy [33] moc równoważna szumom NEP dla fotodiody o charakterystyce I-V podobnej do charakterystyki fotodiody analizowanej w pracy [36] wynosi $6,1 \times 10^{-14} \text{ W/Hz}^{1/2}$ przy polaryzacji -3 V , dla małych częstotliwości, gdy dominują szумы o charakterze $1/f$. W prezentowanych fotodiodach p-i-n szумы $1/f$ osiągają na tyle niski poziom, że już dla częstotliwości $>100 \text{ Hz}$ zaczynają dominować szумы śrutowe i odpowiadający im NEP wynosi $6,6 \times 10^{-15} \text{ W/Hz}^{1/2}$.

Poprawa charakterystyki I-V fotodiod p-i-n z GaN, tak aby ze wzrostem napięcia polaryzacji nie następował znaczny wzrost prądu ciemnego i związany z tym wzrost poziomu szumów, umożliwiłoby pracę fotodiody przy większym napięciu wstecznym. To z kolei wpłynęłoby na zwiększenie szybkości działania i czułości tych przyrządów.

Prowadzone są również prace nad fotodiodami p-i-n z charakterystyką spektralną czułości przesuniętą w kierunku krótszych fal, w których obszar absorpcji wykonany jest z $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Badania dotyczą fotodiod z homozłączeniem $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ o konstrukcji analogicznej jak na Rys. 5 [38-40] i z heterozłączeniem $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$, o konstrukcji przedstawionej na Rys. 6a [41-42]. Duży problem stanowi uzyskanie warstwy $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ typu p o większej zawartości Al ($x > 0,4$) ze względu na trudności z wbudowywaniem się domieszki Mg w sieć, a następnie z jej jonizacją. O pokonywaniu tych trudności świadczą doniesienia o wykonaniu pierwszych fotodiod *solar blind*, nieczułych na promieniowanie o długości fali większej od 280 nm [44, 47].

3. PODSUMOWANIE

Fotodetektory z GaN i AlGaN są w fazie intensywnego rozwoju i nie osiągnęły jeszcze parametrów, których można się spodziewać na podstawie właściwości fizycznych tych materiałów. Badania prowadzone nad fotorezystorami z GaN wykazały, że silny wpływ defektów w warstwie epitaksjalnej na zjawisko fotoprzewodnictwa uniemożliwia szerokie zastosowanie tych przyrządów. Wpływ defektów sieci krystalicznej

na zjawisko fotoelektryczne może być zminimalizowany poprzez zastosowanie fotodetektorów złączowych. Fotodiody z barierą Schottky'ego z GaN i $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x \approx 0,22$) są już produkowane przez firmę Apa Optics. Fotodiody p-i-n mogą osiągać lepsze parametry niż fotodiody z barierą Schottky'ego. Na opracowaniu fotodiod p-i-n o dużej czułości, niskim poziomie szumów i dużej szybkości działania, koncentrują się obecnie badania w wielu ośrodkach naukowych na świecie. Mocno zaawansowane są prace nad fotodiodami p-i-n z GaN o krawędzi absorpcji 365 nm (*visible blind*). Uzyskano znaczny postęp w pracach nad fotodiodami p-i-n z $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ o krawędzi absorpcji 280 nm (*solar blind*).

BIBLIOGRAFIA

- [1] Khan M.A., Kuznia J.N., Olson D.T. et al., Appl. Phys. Lett. 60, 1992, 2917
- [2] Walker D., Zhang X., Kung P. et al., Appl. Phys. Lett. 68, 1996, 2100
- [3] Lim B.W., Chen Q.C., Yang J.Y. et al., Appl. Phys. Lett. 68, 1996, 3761
- [4] Binet F., Duboz J.Y., Rosencher E., Appl. Phys. Lett. 69, 1996, 1202
- [5] Walker D., Zhang X., Saxler A. et al., Appl. Phys. Lett. 70, 949, 1997
- [6] Munoz E., Monroy E., Garrido J.A. et al., Appl. Phys. Lett. 71, 1997, 870
- [7] Monroy E., Calle F., Munoz E. et al., J. Electron. Mater. 28, 1999, 240
- [8] Huang Z., Mott D.B., Shu P.K., <http://www.nasatech.com/Briefs/Oct99/GSC1328.html>
- [9] Omnes F., Monroy E., Calle F. et al., Opto-Electr. Rev. 8, 2000, 43
- [10] Lin M.E., Ma Z., Huang F.Y. et al., Appl. Phys. Lett. 64, 1994, 1003
- [11] Fan Z., Mohammad S.N., Kim W., Appl. Phys. Lett. 68, 1996, 1692
- [12] Garrido J.A., Monroy E., Izpura I., et al., Semicond. Sci. Technol. 13, 1998, 563
- [13] Khan M.A., Kuznia J. N., Olson D.T. et al., Appl. Phys. Lett. 63, 1993, 2455
- [14] Chen Q., Yang J.W., Osinsky A. et al., Appl. Phys. Lett. 70, 1997, 2277
- [15] Binet F., Duboz J.Y., Laurent N. et al., J. Appl. Phys. 81, 1997, 6449
- [16] Osinsky A., Gangopadhyay S., Lim B.W. et al., Appl. Phys. Lett. 72, 1998, 742
- [17] Osinsky A., Gangopadhyay S., Yang J.W. et al., Appl. Phys. Lett. 72, 1998, 551
- [18] Monroy E., Calle F., Munoz E., Appl. Phys. Lett. 73, 1998, 2146
- [19] Monroy E., Calle F., Munoz E. et al., MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 3, 1998, 9
- [20] Schmitz A.C., Ping A.T., Khan M.A. et al., J. Electron. Mater. 27, 1998, 255
- [21] Monroy E., Calle F., Munoz E. et al., Electron. Lett. 35, 1999, 1488
- [22] Carrano J.C., Grudowski P.A., Eiting C.J. et al., Appl. Phys. Lett. 70, 1997, 1992
- [23] Carrano J.C., Li T., Grudowski P.A. et al., Electron. Lett. 33, 1997, 1980
- [24] Carrano J.C., Li T., Grudowski P.A. et al., Appl. Phys. Lett. 72, 1998, 542
- [25] Carrano J.C., Li T., Grudowski P.A. et al., J. Appl. Phys. 83, 1998, 6148

- [26] Carrano J.C., Li T., Brown D.L. et al., *Appl. Phys. Lett.* 73, 1998, 2405
- [27] Carrano J.C., Li T., Eiting C.J. et al., *J. Electron. Mater.* 28, 1999, 325
- [28] Walker D., Monroy E., Kung P. et al., *Appl. Phys. Lett.* 74, 1999, 762
- [29] Chen Q., Khan M.A., Sun C.J. et al., *Electron. Lett.* 31, 1995, 1781
- [30] Zhang X., Kung P., Walker D. et al., *Appl. Phys. Lett.* 67, 1995, 2028
- [31] Van Hove J.M., Hickman R., Klaassen J.J. et al., *Appl. Phys. Lett.* 70, 1997, 2282
- [32] Xu G.Y., Salvador A., Kim W. et al., *Appl. Phys. Lett.* 71, 1997, 2154
- [33] Osinsky A., Gangopadhyay S., Gaska R. et al., *Appl. Phys. Lett.* 71, 1997, 2334
- [34] Walker D., Saxler A., Kung P. et al., *Appl. Phys. Lett.* 72, 1998, 3303
- [35] Yang W., Nohava T., Krishnankutty S., *Compound Semiconductor Summer I*, 1998
- [36] Yang W., Nohava T., Krishnankutty S. et al., *Appl. Phys. Lett.* 73, 1998, 1086
- [37] Krishnankutty S., Yang W., Nohava T. et al., *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 3, 1998, 7
- [38] Kozodoy P., Ibbetson J.P., Marchand H. et al., *Appl. Phys. Lett.* 73, 1998, 975
- [39] Carrano J.C., Li T., Grudowski P.A. et al., *Electron. Lett.* 34, 1998, 692
- [40] Carrano J.C., Li T., Brown D.L. et al., *Electron. Lett.* 34, 1998, 1779
- [41] Monroy E., Munoz E., Sanchez F.J. et al., *Semicond. Sci. Technol.* 13, 1998, 1042
- [42] Monroy E., Hamilton M., Walker D. et al., *Appl. Phys. Lett.* 74, 1999, 1171
- [43] Parish G., Keller S., Kozodoy P. et al., *Appl. Phys. Lett.* 75, 1999, 247
- [44] Walker D., Kumar V., V. Mi V. et al., *Appl. Phys. Lett.* 76, 2000, 403
- [45] Tarsa E.J., Kozodoy P., Ibbetson J. et al., *Appl. Phys. Lett.* 77, 2000, 316
- [46] Brown J.D., Yu Z., Matthews J. et al., *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 4, 1999, 9
- [47] Brown J.D., Li J., Srinivasan P. et al., *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 5, 2000, 9
- [48] Kung P., Rozeghi M., *Opt. Electr. Rev.* 8, 2000, 201
- [49] Brown J.D., Boney J., Matthews J. et al., *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 5, 2000, 6
- [50] Razeghi M., Rogalski A., *J. Appl. Phys.* 79, 1996, 7433
- [51] Małachowski M.J., Rogalski A., *Opto-Electr. Rev.* 6, 1998, 141
- [52] Pearton S.J., Zolper J.C., Shul R.J. et al., *J. Appl. Phys.* 86, 1999, 1
- [53] Walker D., Razeghi M., *Opto-Electr. Rev.* 8, 2000, 25
- [54] Jain S.C., Willander M., Narayan J. et al., *J. Appl. Phys.* 87, 2000, 965

ULTRAVIOLET DETECTORS BASED ON GaN AND AlGaN

SUMMARY

The design and technology of ultraviolet photodetectors made of GaN and AlGaN have been reviewed. The influence of physical parameters of GaN and AlGaN epitaxial layers on properties of these photodetectors has been analyzed. Presented analysis concerns photoconductors, Schottky barrier photodetectors and p-i-n photodiodes. The performance of these devices is described in detail.