

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Центр физики наногетероструктур

Лаборатория инфракрасной оптоэлектроники

Пивоварова Антонина Александровна

Научный доклад

**Быстродействующие фотоприемники для спектрального диапазона
1-5 мкм**

Направление подготовки: 03.06.01 – физика и астрономия

Специальность: 01.03.11 – физика полупроводников

Санкт-Петербург

2023 г.

Научный руководитель: Куницына Екатерина Вадимовна
кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник лаборатории ИК оптоэлектроники
ФТИ им. А.Ф. Иоффе

Рецензент: Слипченко Сергей Олегович
кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник, заведующий лабораторией
полупроводниковых лазерных диодов
ФТИ им. А.Ф. Иоффе

Рецензент: Понуровский Яков Яковлевич
кандидат физико-математических наук,
Ведущий научный сотрудник, заведующий отделом
диодной лазерной спектроскопии
ИОФ РАН

Содержание

Общая характеристика работы	4
Введение	4
Цель научного исследования	6
Задачи научного исследования	6
Научная новизна и практическая значимость работы	7
Апробация работы	7
Основное содержание работы	9
Глава 1. Быстродействующие Air Bridge фотоприемники	9
Глава 2. Разработка и исследование прецизионного травителя для InAs и его твёрдых растворов	16
Глава 3. Увеличение дифференциального сопротивления InAs/InAsSbP фотоприемников за счет использования нового травителя	21
Заключение	27
Список публикаций по теме работы	27
Список литературы	28

Общая характеристика работы

РАБОТА СОДЕРЖИТ 29 СТРАНИЦ, 8 РИСУНКОВ, 1 ТАБЛИЦУ, 2 ФОРМУЛЫ, 25 ИСТОЧНИКОВ.

Введение

В последние годы быстрое развитие науки и техники в области создания полупроводниковых лазеров [1, 2] и современных систем на их основе требует разработки быстродействующих фотоприёмников для средней ИК-области спектра, способных регистрировать когерентное излучение с микросекундной и пикосекундной длительностью импульса.

Приборы должны обладать, прежде всего, высоким быстродействием и низким уровнем шумов. Данные параметры являются определяющими при выборе фотоприемника для таких направлений современной науки и техники, как лазерная диодная дальнометрия и локация, лазерная спектроскопия газов и молекул, а также для волоконно-оптических линий связи и систем оптической связи в свободном пространстве. При достаточно развитой технологии создания фотоприемников на основе InAs вопрос их быстродействия (инерционности) поднимался крайне редко. Даже критерии отнесения фотоприемника к классу быстродействующих не являются устоявшимися [3]. Тем не менее, для многих конструкций динамическая характеристика фотоприемника (время нарастания/спада импульса фотоответа) определяет возможности его работы. В работе [4] сообщалось о p-InAsSbP/n-InAs фотоприемниках, быстродействие которых, исследованное с помощью лазера на основе GaAs, не превышало длительности лазерного импульса $\tau = 15$ нс. Быстродействие фотоприемника с активной областью InAs оценивалось как $\tau \leq 1$ нс при диаметре чувствительной площадки 1 мм [5]. На основе InAs разработан быстродействующий лавинный фотоприемник с полосой пропускания 3.5 ГГц по уровню -3 дБ, соответствующей времени нарастания импульса фотоответа $\tau = 0.045$ пс [6]. Последние достижения в

создании быстродействующих фотоприемников для спектрального диапазона 2—10 мкм рассмотрены в [7].

Шумовые характеристики фотоприемника также имеют большое значение. В свою очередь отношение сигнал – шум определяется темновыми токами прибора. Известно, что темновые токи включают как объемную компоненту, так и поверхностную. С уменьшением площади фоточувствительной области вклад поверхностной компоненты возрастает и при небольших площадях $A \leq 3.0 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2$ становится преобладающим. Величина поверхностной компоненты зависит от состояния поверхности полупроводника и способа ее обработки. При создании фотоприемников для ограничения площади р-п-перехода часто используют химическое травление, являющееся одним из ключевых этапов постростовой технологии. Важно, чтобы процесс травления был контролируемым и воспроизводимым, при необходимости проводился с прецизионной точностью, а также не ухудшал параметры приборов. Широко известная система $\text{HBr}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ для травления для InAs и его твердых растворов [A1] демонстрирует высокую скорость травления и ее экспоненциальную зависимость от времени, что не позволяет получать на данных материалах рельеф малой глубины с заданной точностью.

Одним из важнейших параметров фотоприемников является обнаружительная способность D^* . Известно, что D^* прямо пропорциональна квадратному корню из произведения дифференциального (динамического) сопротивления и площади фоточувствительной области $(R_0A)^{1/2}$ [8]:

$$D^* = \frac{q\eta\lambda\sqrt{R_0A}}{2hc\sqrt{kT}}, \quad (1)$$

где q – заряд электрона, $\eta\lambda$ – монохроматическая квантовая эффективность фотоприемника, λ – длина волны, h – постоянная Планка, c – скорость света, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура.

Таким образом, перед разработчиками фотоприемников стоит задача получения максимально возможных величин параметра R_0A . Увеличение

площади A не всегда оправдано, поскольку приводит к снижению быстродействия прибора, поэтому усилия, в первую очередь, направлены на повышение значений дифференциального сопротивления R_0 , которое обратно пропорционально величине темнового тока при нулевом смещении. Для достижения пороговой чувствительности фотоприемных устройств, работающих в среднем ИК диапазоне, дифференциальное сопротивление фотоприемника на основе InAs и его твердых растворов должно составлять не менее 50 Ом [9]. В настоящее время созданы фотоприемники с активной областью InAs и длиной волны максимальной чувствительности 3.3–3.4 мкм, R_0 которых при комнатной температуре достигает 900–1600 Ом для $A=(3.46-6.0) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2$ [10,11]. Типичная величина R_0A для фотоприемников на основе InAs и его твердых растворов, работающих в диапазоне длин волн $\lambda = 3.0-3.5$ мкм, составляет 0.1–1.0 Ом·см² при $T=300$ К [12].

Таким образом, создание быстродействующих фотоприемников для средней ИК области, разработка прецизионного травителя для InAs и его твердых растворов, а также повышение значения дифференциального сопротивления фотоприемников остаются актуальными задачами на сегодняшний день.

В данной работе исследования велись в трех описанных выше направлениях. Основные полученные результаты были опубликованы в работах [A1 – A7].

Цель научного исследования

Создание быстродействующих неохлаждаемых InAs/InAsSbP фотоприемников диапазона 1.1—3.8 мкм.

Задачи научного исследования

- 1) Разработать постростовую технологию создания Air Bridge фотоприемников на основе InAs/InAsSbP гетероструктур;
- 2) Изготовить первые опытные образцы Air Bridge фотоприемников;

- 3) Исследовать фотоэлектрические характеристики полученных приборов;
- 4) Разработать и исследовать новый травитель для прецизионного травления InAs и твердых растворов на его основе;
- 5) Исследовать влияние нового травителя на дифференциальное сопротивление InAs/InAsSbP фотоприемников.

Научная новизна и практическая значимость работы

Впервые изготовлены InAs/InAsSbP быстродействующие фотоприемники Air Bridge конструкции.

Разработана постростовая технология, позволяющая создать быстродействующие мостиковые фотоприемники на основе InAs/InAsSbP гетероструктур.

Проведено исследование фотоэлектрических характеристик полученных Air Bridge фотоприемников.

Разработан прецизионный травитель HBr:KMnO₄ для InAs и его твердых растворов.

Показано, что изменяя соотношение компонентов травителя HBr:KMnO₄, можно задавать скорость травления InAs в диапазоне 0.1–1.6 мкм/мин без ухудшения качества боковой поверхности полупроводника.

Продемонстрировано, что применение нового травителя позволяет увеличить дифференциальное сопротивление R_0 , снизить обратные темновые токи фотоприемников и повысить воспроизводимость параметров фотоприемников.

Апробация работы

Результаты данной работы были представлены на следующих российских и международных конференциях:

- 1) Научный форум с международным участием «Неделя науки СПбПУ», Санкт-Петербург, 1–6 декабря 2014 г.
- 2) XLVIII «Неделя науки СПбПУ», Санкт-Петербург, 18-23 ноября 2019г.
- 3) Международная конференция Физика.СПб, Санкт-Петербург, 19-23 октября 2020 г.
- 4) Международная конференция Физика.СПб, Санкт-Петербург, 18–22 октября 2021 г.
- 5) 1-ая Международная конференция ЛАЗЕРЫ, ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ИЗЛУЧАТЕЛИ И СИСТЕМЫ НА ИХ ОСНОВЕ, Минск, Беларусь, 23-27 мая 2022 г.

Основное содержание работы

Глава 1. Быстродействующие Air Bridge фотоприемники

Известно, что быстродействие фотоприемника определяется тремя факторами: временем пролета носителями области пространственного заряда (ОПЗ); временем диффузии созданных излучением электронно-дырочных пар до ОПЗ р-n-перехода и временем зарядки-разрядки собственной емкости р-n-перехода [А2]. Для р-i-n фотоприемников, самым длительным является время зарядки-разрядки собственной емкости р-n-перехода, остальные величины очень малы и ими можно пренебречь. Таким образом, быстродействие фотоприемника определяется временем RC, т.е. произведением величины нагрузочного сопротивления и емкости р-n-перехода. Следовательно, для увеличения быстродействия прибора необходимо снижать его емкость.

Существует два пути уменьшения емкости фотоприемника: снижение концентрации носителей в активной области прибора и уменьшение площади р-n-перехода. Снижение концентрации в материале ограничено собственной концентрацией носителей в полупроводнике. В данной работе рассмотрено уменьшение емкости прибора за счет уменьшения площади р-n-перехода.

В статье [А3] представлено исследование фотоэлектрических характеристик фотоприемников с различными диаметрами фоточувствительной области, уменьшение которой ведет к уменьшению площади р-n-перехода, и, следовательно, к снижению емкости прибора и увеличению его быстродействия. При диаметре площадки 100–300 мкм переходят к конструкции фотоприемника с мезоструктурой в виде капли с точечным контактом. Это необходимо для уменьшения затенения фронтальным металлическим контактом фоточувствительной поверхности. Однако реализация данной конструкции при диаметре площадки менее 100 мкм неэффективна: область затенения контактом становится сопоставима с рабочей площадью, что уменьшает обнаружительную способность и вносит

большой вклад в общую емкость прибора.

В данной работе предлагается Air Bridge конструкция InAs/InAsSbP фотоприемника, которая представляет собой две отдельные мезоструктуры с перекинутым между ними воздушным металлическим контактом. Отличительной особенностью данной конструкции является то, что контактная площадка для сборки выведена на отдельно стоящую, электрически изолированную диэлектриком опорную мезу. Это позволяет получить минимальное затенение фоточувствительной области. Воздушный тоннель (протрав) под металлической балкой обеспечивает электрическую изоляцию слоев структуры. Использование такой конструкции позволяет изготавливать контактную площадку для сборки большого размера $\sim 200 \times 200$ мкм. Ранее аналогичная конструкция была реализована для фотодиодов на основе GaSb и его твердых растворов [13].

В данной работе фотоприемники создавались на основе гетероструктур InAs/InAsSbP, выращенных методом газофазной эпитаксии (MOCVD). Преимуществом данных гетероструктур является наличие «широкозонного» окна InAsSbP с шириной запрещенной зоны $E_g \sim 0.6$ эВ, что существенно расширяет диапазон спектральной чувствительности в коротковолновой области. Гетероструктуры InAs/InAsSbP создавались на подложках n-InAs(111). Сначала выращивался автоэпитаксиальный нелегированный слой n-InAs толщиной 7–8 мкм с концентрацией носителей $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Далее был получен широкозонный слой $\text{InAs}_{0.27}\text{Sb}_{0.23}\text{P}_{0.50}$ p-типа проводимости с концентрацией порядка $1 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$, толщиной около 1 мкм. В представленной гетероструктуре p-n-переход располагается в активной области n-InAs, на расстоянии 1.5–2.0 мкм от гетерограницы InAsSbP/InAs. Сдвиг p-n-перехода в активную область происходит за счет диффузии цинка из широкозонного слоя в нелегированный слой InAs и изменения проводимости части слоя с n- на p-тип, что подтверждается измерением тока, наведенного электронным зондом (EBIC).

Фотоприемники мостиковой конструкции были изготовлены на основе

полученных гетероструктур InAs/InAsSbP с помощью методов стандартной оптической литографии. При получении диэлектрических и металлических слоев использовался метод взрывной литографии. Для изоляции контактной площадки от опорной мезы создавалась диэлектрическая подкладка из двухкомпонентной системы материалов TiO_2-SiO_2 , нанесенных методом магнетронного распыления. Формирование омического контакта к слою InAsSbP проводилось напылением системы Cr-Au-Ni-Au методом высоковакуумного термического испарения. Вывод омического контакта на опорную мезу также осуществлялся методом термического испарения системы Cr-Au. Полученная металлическая балка утолщалась с помощью селективного гальванического осаждения золота до толщины 2–3 мкм. Следует отметить, что за счет краевого эффекта, наблюдаемого при электрохимическом осаждении, образуется «швеллер», т.е. балка имеет ребра жесткости, что увеличивает ее механическую прочность. Сплошной тыльный контакт формировался после утонения подложки путем послойного напыления системы Cr-Au-Ni-Au и системы Cr-Au методом высоковакуумного термического испарения. Метод жидкостного химического травления был использован для создания мезоструктур и разделительных канавок. Далее чипы фотоприемников монтировались на корпус ТО-18 из никелевого сплава с золочением.

Ключевым этапом создания Air Bridge фотоприемников является получение воздушного тоннеля под металлическим мостиком, обеспечивающего электрическую изоляцию слоев гетероструктуры между фоточувствительной и опорной мезами. Для формирования такого тоннеля необходимо провести травление мезоструктуры на достаточную глубину, от которой напрямую зависит механическая прочность конструкции.

Для травления InAs/InAsSbP гетероструктур применялся травитель (HBr:H₂O₂:H₂O) на основе широко известной системы Br:HBr, который позволяет получать зеркальную гладкую поверхность и минимальные токи утечки. При жидкостном химическом травлении происходит травление

мезоструктуры в глубину и латеральное травление под металлической балкой. При этом на получение протрава под балкой оказывает влияние, как ширина самой балки, так и физико-химические процессы, протекающие в травителе. Экспериментально было установлено, что наличие открытых участков золота в травителе $\text{HBr}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ оказывает негативное влияние на ход процесса и затрудняет латеральное травление под балкой. Поэтому для создания фотоприемников мостиковой конструкции на основе гетероструктур $\text{InAs}/\text{InAsSbP}$ нами была разработана топология прибора, позволяющая полностью исключить контакт металла как с травителем, так и с полупроводником [А4]. В результате были получены механически прочные фотоприемники мостиковой конструкции (рис.1).

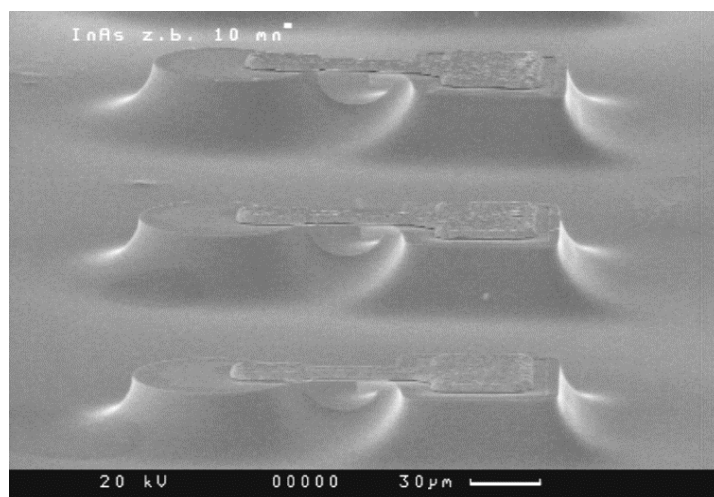


Рис. 1. СЭМ-изображение мостиковых фотоприемников на основе гетероструктуры $\text{InAs}/\text{InAsSbP}$

Изучение динамики фотоотклика $\text{InAs}/\text{InAsSbP}$ фотоприемников проводилось с помощью лазера на основе InP с длиной волны излучения 1550 нм. Полупроводниковый лазер накачивался импульсами тока длительностью не более 500 пс. Проводились измерения фотоответа экспериментальных образцов $\text{InAs}/\text{InAsSbP}$ фотоприемников. Для проведения измерений образцы фотоприемников в корпусе ТО-18 монтировались на высокочастотную линию (ВЧ) с SMA-выходом. ВЧ-линия

обеспечивала подачу напряжения смещения на фотоприемник и служила согласованной (50 Ом) нагрузкой.

Распределение спектральной чувствительности исследуемых фотоприемников на основе InAs/InAsSbP гетероструктур представлено на рис. 2.

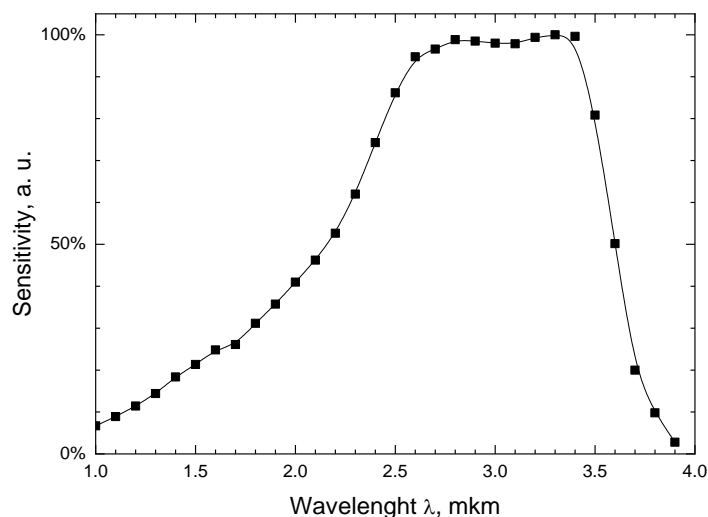


Рис. 2 Распределение спектральной чувствительности InAs/InAsSbP фотоприемников

Как видно из рисунка, длина волны длинноволновой границы чувствительности (на уровне 10% от максимума) – 3.8 мкм при комнатной температуре. Разработанные фотоприемники обладают максимальной спектральной чувствительностью в диапазоне 2.8–3.1 мкм, где токовая монохроматическая чувствительность составляет величину $S_I = 1.0\text{--}1.2$ А/Вт.

Исследования вольт-амперных характеристик (ВАХ) показали, что величина темнового тока для различных образцов составляла $I_d = 2\text{--}3$ мкА при малых обратных смещениях $U_{\text{rev}} < 0.02$ В и $I_d = 0.2\text{--}0.26$ мА при $U_{\text{rev}} = 0.4$ В (рис. 3).

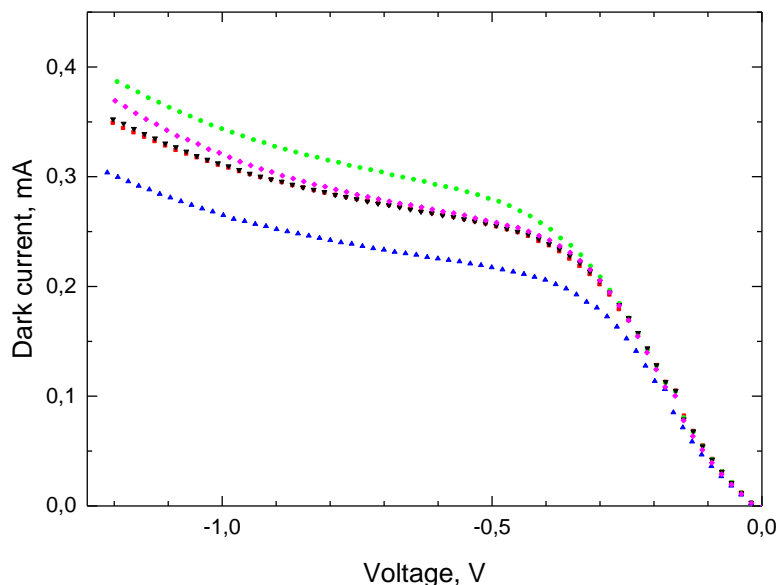


Рис. 3 Зависимость темнового тока от напряжения обратного смещения для InAs/InAsSbP фотоприемников

Величина отсечки в прямой ветви ВАХ – 0.4 В. Дифференциальное сопротивление фотоприемников – $R_0 = 1.0\text{--}5.6$ кОм.

При исследовании быстродействия были получены осциллограммы фотоответа InAs/InAsSbP фотоприемников при засветке импульсным лазерным излучением с $\lambda=1.55$ мкм различных участков фоточувствительной мезы фотоприемника. Импульс фотоответа был изучен при различных вариантах фокусировки лазерного излучения – в центре фоточувствительной площадки, при смещении на 10 мкм ее от центра и на краю. При фокусировке в центре мезы, либо на небольшом расстоянии от центра, импульсы фотоответа различаются несущественно. Однако при фокусировке на краю мезы чувствительность на спаде сигнала становится существенно выше. Эта закономерность, как мы полагаем, связана с засветкой подложки InAs, когда часть носителей заряда диффундирует из подложки к р-п переходу и вносит свой вклад в фотоответ.

На рис. 4 представлены импульсы фототовета при различных напряжениях обратного смещения U_{rev} . Фокусировка лазерного излучения производилась в центр чувствительной площадки фотоприемника.

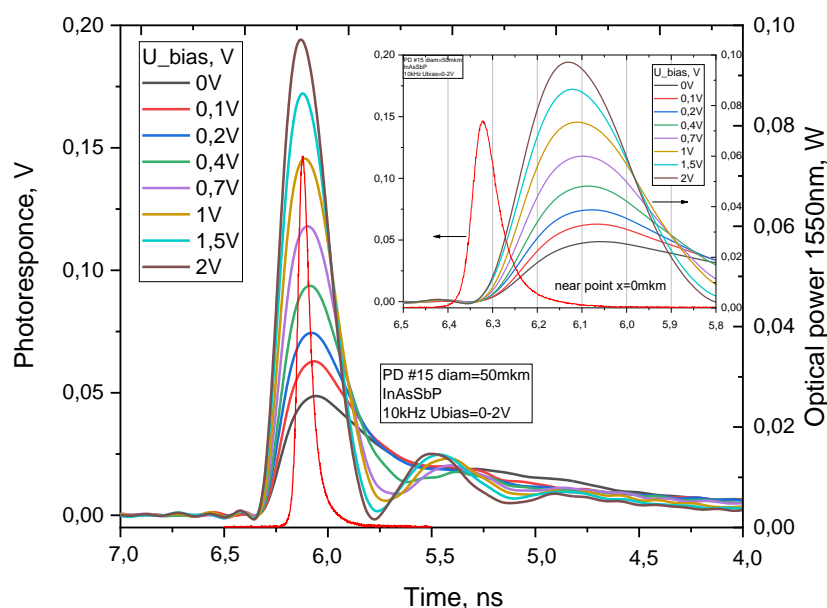


Рис.4. Импульсы фототовета при различных напряжениях обратного смещения U_{rev}

Как видно из рисунка, амплитуда сигнала сильно зависит от величины U_{rev} : при изменении U_{rev} от 0.0 В до 2 В максимальное значение фототовета возрастает от 40 мВ до 190 мВ. Это объясняется тем, что при приложении обратного смещения к р-п переходу увеличивается ширина области пространственного заряда, и большее количество падающих фотонов преобразуется в электрический ток.

В то же время при изменении U_{rev} от 0.0 В до 2 В амплитуда фототовета увеличивается и время нарастания импульса $\tau_{0.1-0.9}$ падает от 140 пс до 100 пс. Следовательно, увеличение напряжения обратного смещения до $U_{rev} = 2.0$ В ведет к некоторому увеличению быстродействия фотоприемника.

Таким образом, быстродействие фотоприемника, определенное по фронту нарастания импульса фототовета, составило $\tau_{0.1-0.9} = 100-140$ пс.

Выводы к Главе 1

Созданы быстродействующие Air Bridge фотоприемники на основе гетероструктур InAs/InAsSbP для спектрального диапазона 1.1–3.8 мкм.

Полная изоляция металлической балки от полупроводника и травителя при формировании мезоструктур позволила получить механически прочную мостиковую конструкцию прибора. Разработанные фотоприемники обладают максимальной спектральной чувствительностью в диапазоне 2.8–3.1 мкм и дифференциальным сопротивлением в нуле смещения $R_0=1.0\text{--}5.6$ кОм. Величина темнового тока составляет 2–3 мкА при малых обратных смещениях $U_{\text{rev}} < 0.02$ В, емкость лучших приборов – $C=3.4\text{--}3.6$ пФ при $U_{\text{rev}}=0$ В. Измерения с помощью InGaAsP/InP лазера с длиной волны 1.55 мкм показали, что быстродействие фотоприемника составляет 100–140 пс.

Глава 2. Разработка и исследование прецизионного травителя для InAs и его твёрдых растворов

Для соединений A^3B^5 широко используются травители на основе системы $Br_2\text{--}HBr$ [14], одним из способов получения которой является добавление окислителя в бромистоводородную кислоту HBr . При этом происходит химическая реакция окисления HBr до образования свободного брома Br_2 . В результате в травителе присутствуют бромистоводородная кислота, какой-либо окислитель, вода и свободный бром. Количество Br_2 зависит от концентрации и окислительного потенциала вводимого окислителя. В работе [15] для травления мезоструктуры при создании каскадных солнечных элементов на основе гетероструктуры GaInP/GaInAs в качестве окислителя использовался водный раствор бихромата калия $K_2Cr_2O_7$. При создании квантово-каскадных лазеров на основе гетеропары InGaAs/AlInAs применялся травитель $HBr:HNO_3:H_2O$ [16], где окислителем являлась азотная кислота HNO_3 . Для приборов на основе InAs в качестве окислителя обычно применяется перекись водорода H_2O_2 . Травитель $HBr_{\text{конц}}:H_2O_{2\text{конц}}$ 8:1 (объемные доли) позволяет получать зеркальную стенку мезоструктуры, при этом скорость травления InAs и его твердых растворов не отличается существенно [A1]. Главным недостатком данных травителей для практического использования является высокая скорость травления,

экспоненциально зависящая от времени. Над проблемой снижения скорости травления работают различные научные группы [A1,17]. Травитель с низкой постоянной скоростью травления необходим для проведения таких операций как утонение слоев, обработка структуры перед напылением контактов, формирование рельефа поверхности с высокой точностью и др.

В работе [A1] предложен травитель на основе системы $\text{HBr}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ с добавлением органического растворителя. В данном случае скорость травления была снижена почти в два раза, тем не менее, экспоненциальное падение скорости со временем не позволяет проводить прецизионное травление полупроводника на заданную малую глубину. Нами был предложен травитель на основе системы $\text{HBr}:\text{KMnO}_4:\text{H}_2\text{O}$, в котором используется водный раствор перманганата калия, являющийся более слабым окислителем [A5].

Для исследований нового травителя были изготовлены образцы на основе гетероструктуры $n\text{-InAs}/p\text{-InAsSb}$. Эпитаксиальные слои InAsSb p -типа проводимости выращивались на подложке InAs (100) с концентрацией $p=1\cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$ методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (МОГФЭ). Методика эксперимента заключалась в травлении топологического рисунка полупроводника через маску фоторезиста с последующим измерением глубины вытравленного рельефа на профилометре DektakXT. Качество поверхности оценивалось с помощью оптического и растрового электронного микроскопов.

Нами были исследованы зависимости скорости травления V от соотношения компонентов травящего раствора в системе $\text{HBr}:\text{KMnO}_4:\text{H}_2\text{O}$. Приготовление травителя проводили путем сливания объемных долей водного раствора перманганата калия и концентрированной бромистоводородной кислоты. В дальнейшем составы травителя будут указаны в объемных долях.

Как видно из рис.5, с увеличением объемной доли водного раствора перманганата калия для каждой из приведенных концентраций скорость

травления растет, и до достижения максимального значения (точка экстремума на графике) наблюдается зеркально гладкая поверхность травления. При дальнейшем увеличении объемной доли водного раствора KMnO_4 происходит снижение скорости травления и ухудшение качества получаемой поверхности, а после достижения некоторого критического происходит выпадение нерастворимого осадка продуктов восстановления марганца. Уменьшение концентрации водного раствора окислителя приводит к уменьшению скорости травления. При использовании 0.7% водного раствора перманганата калия зеркальная поверхность наблюдалась во всем исследуемом диапазоне. Показано, что в зависимости от концентрации водного раствора перманганата калия (от 0.7% до 3%) и его объемной доли в растворе можно получать различные скорости травления – от ~ 0.1 мкм/мин до $\sim 1,6$ мкм/мин.

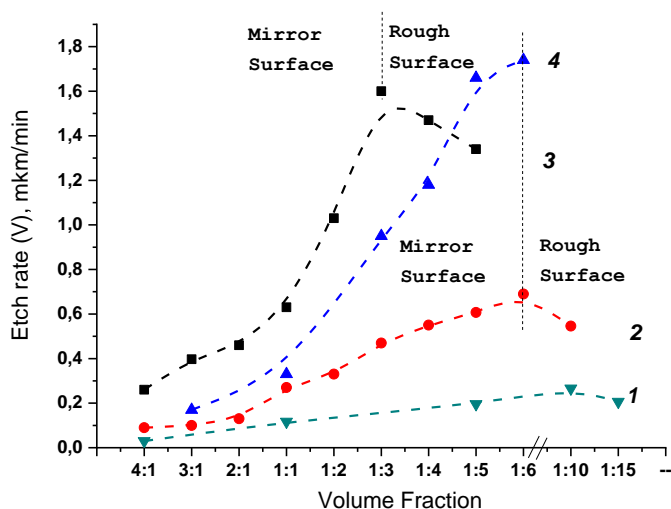


Рис.5. Зависимости скорости травления V в травителе $\text{HBr}:\text{KMnO}_4$ от об. доли водного раствора перманганата калия при его различных концентрациях:
 1 – 0.7% водн.раств., для InAs ; 2 – 1.5% водн.раств., для InAs ; 3 – 3% водн.раств., для InAs ; 4 – 1.5% водн.раств., для InAsSb

Качество поверхности, получаемой после травления мезоструктур в разработанном медленном травителе $\text{HBr}:\text{KMnO}_4$, оценивалось с помощью растрового электронного микроскопа (рис.6).

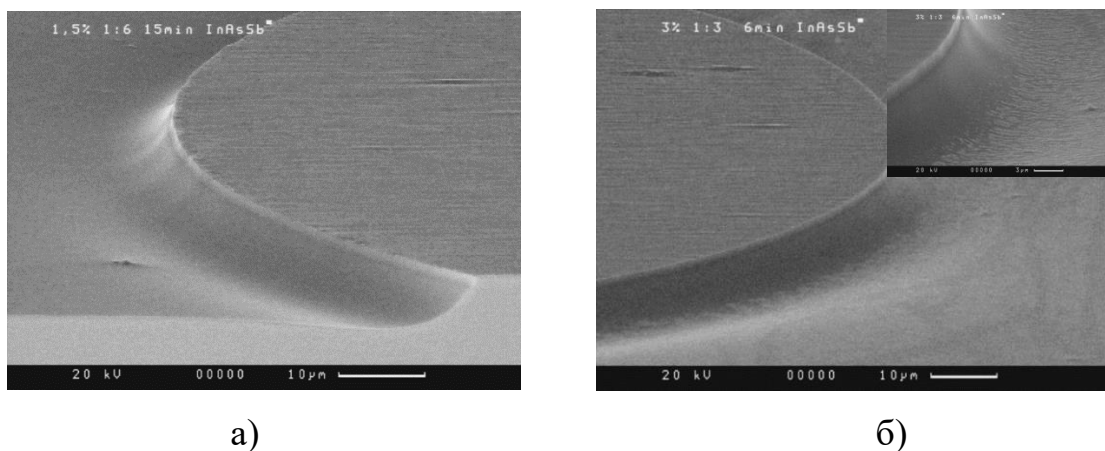


Рис.6. РЭМ изображение поверхности гетероструктуры $\text{InAs}/\text{InAsSb}$ после травления в $\text{HBr}:\text{KMnO}_4$ состава: а) 1:6 (об. доли) для 1.5% водного раствора KMnO_4 ; б) 1:3 (об. доли) для 3% водного раствора KMnO_4 ; на вставке изображение в увеличенном масштабе

На рис.6а представлена зеркальная поверхность травления, в то время как на рис.6б наблюдаются шероховатости, связанные, по нашему предположению, с выпадением на поверхности нерастворимых продуктов реакции. Исследование поверхности показало, что увеличение концентрации водного раствора KMnO_4 от 1.5% до 3% приводит к некоторому ухудшению качества поверхности. Следует отметить, что для $\text{HBr}:\text{KMnO}_4$ оба состава 1:6 и 1:3 дают возможность получить зеркальную боковую поверхность $\text{InAs}/\text{InAsSb}$ мезоструктуры. При этом ухудшение качества поверхности для состава 1:3 наблюдается только в горизонтальной плоскости, поэтому данный травитель также может быть использован при травлении на большую глубину.

В результате проведенных исследований для создания фотоприемников нами был выбран 1.5% водный раствор KMnO_4 , позволяющий получать зеркальную поверхность травления в диапазоне составов травителя $\text{HBr}:\text{KMnO}_4$ от 4:1 до 1:6.

Исследована зависимость скорости травления от времени $V(t)$ для различных травителей. На рис.7 представлено сравнение широко известного травителя $\text{HBr}:\text{H}_2\text{O}_2$ (кривая 4), травителя с добавлением этиленгликоля [А6] (кривая 3) и разработанного нами травителя $\text{HBr}:\text{KMnO}_4$ с использованием 1.5% водного раствора KMnO_4 (кривые 1 и 2). Показано, что разработанный травитель позволяет на порядок снизить скорость травления, при этом его существенным преимуществом является постоянная скорость травления, наблюдаемая при ряде соотношений компонентов раствора.

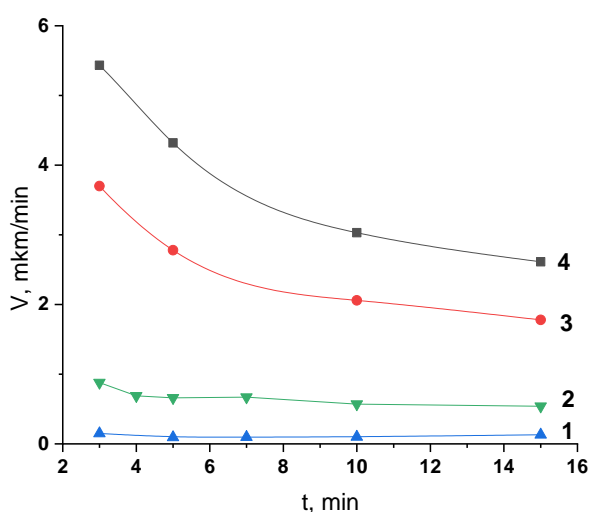


Рис.7. Зависимость скорости травления от времени для различных травителей: 1– $\text{HBr}:\text{KMnO}_4$ (1.5%) 4:1; 2 – $\text{HBr}:\text{KMnO}_4$ (1.5%) 1:6; 3 – $\text{HBr}:\text{H}_2\text{O}_2$ 8:1; 4– $\text{HBr}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 24:3:10

Мы полагаем, что линейная зависимость скорости травления от времени в разработанном травителе с преобладающим количеством бромистоводородной кислоты обусловлена поддержанием постоянной концентрации окислителя Br_2 в растворе.

Была определена энергия активации процесса травления InAs E_a , по величине которой возможно судить о механизме протекания данного химического процесса. Для этого были получены температурные

зависимости скорости травления в диапазоне от 3°C до 50°C для составов 1:3 и 4:1 с максимальной и минимальной скоростями травления. Для травителя HBr:KMnO₄ 1:3 с использованием 3% вод. раствора окислителя она составила $E_a=12.2$ кДж/моль, а для состава 4:1 – $E_a=7.4$ кДж/моль. Известно, что для диффузионного ограничения, при котором травитель является полирующим, характерна энергия активации ~8–20 кДж/моль, а для кинетического ограничения, когда скорость травления различна для различных плоскостей, значение E_a составляет ~35–40 кДж/моль [18]. Как видно, для составов с преобладающим количеством перманганата калия характерен диффузионный механизм травления, при котором поверхность InAs получается зеркальной. Энергия активации травления для составов с большим объемом бромистоводородной кислоты имеет промежуточное значение, что связано, вероятно, со смешанным механизмом травления.

Выводы к главе 2

Разработан прецизионный травитель HBr:KMnO₄ для InAs и его твердых растворов, позволяющий получить зеркальную боковую поверхность мезоструктур. Изучено влияние соотношения компонентов в травителе и концентрации водного раствора KMnO₄ на скорость травления материалов на основе InAs и качество получаемой поверхности. Показано, что в зависимости от концентрации водного раствора перманганата калия и его объемной доли в растворе можно получать скорости травления InAs от 0.1 мкм/мин до 1.6 мкм/мин.

Глава 3. Увеличение дифференциального сопротивления InAs/InAsSbP фотоприемников за счет использования нового травителя

Как обсуждалось выше, одним из основных параметров фотоприемников является обнаружительная способность, которая во многом определяется произведением R_0A . Для повышения D^* необходимо повышать R_0 , которое обратно пропорционально величине темнового тока при нулевом смещении (на практике, при малых смещениях):

$$R_0 = \frac{kT}{qI_0}, \quad (2)$$

где $I_0=I_V+I_S$ – величина темнового тока при малых смещениях, имеющего объемную I_V и поверхностную I_S компоненты; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; q – заряд электрона.

Поверхностная компонента обратного темнового тока I_S может быть обусловлена различными механизмами: генерацией и рекомбинацией через поверхностные состояния либо в приповерхностной обедненной области, туннелированием через поверхностные состояния, омическим шунтированием р-п перехода на поверхности и др. При этом эффективное время жизни носителей в полупроводнике по значению ближе к поверхностному времени жизни, чем к объемному. На величину компоненты I_S в значительной степени влияет травитель, используемый при изготовлении фотоприемников с заданным размером и формой фоточувствительной площадки.

Было проведено исследование влияния разработанного травителя на величину обратных темновых токов фотоприемников. Для создания фотоприемников на основе гетроструктур InAs/InAsSbP был выбран 1.5% водный раствор $KMnO_4$. Использовался травитель $HBr:KMnO_4$ с соотношением компонентов 1:6.

Для проведения эксперимента использовались гетероструктуры n-InAs/p-InAs_{0.55}Sb_{0.15}P_{0.3} выращенные методом МОГФЭ на подложке n-InAs (100). Осаждение проводилось в горизонтальном реакторе с резистивным типом нагрева при атмосферном давлении. При выращивании твердых растворов использовались металлоорганические соединения (триметилиндий TMI_n, триметилстибин TMSb) и гидридные газы (арсин AsH₃, фосфин PH₃). Соотношение между компонентами пятой и третьей группами задавалось потоком арсина в реакторе, активная область InAs не легировалась. В качестве источника легирующей акцепторной примеси для InAsSbP

применялся диэтилцинк (DEZn). Толщина полученных слоев составляла 3 мкм для n-InAs и 1.9 мкм для p-InAs_{0.55}Sb_{0.15}P_{0.3}. Концентрация в InAs – $n=(3 \cdot 5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$; в InAsSbP – $p \sim (1 \cdot 2) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Фотоприемники изготавливались с помощью методов стандартной фотолитографии. Диаметр фоточувствительной площадки составлял 300 мкм. Омический контакт к широкозонному слою InAsSbP формировался методом высоковакуумного термического послойного напыления системы Cr-Au-Ni-Au с последующим утолщением путем локального электрохимического осаждения золота до 2 мкм. Со стороны подложки после утонения последней проводилось напыление сплошного контакта методом высоковакуумного термического напыления системы Cr-Au-Ni-Au с последующим напылением системы Cr-Au до суммарной толщины ≈ 0.6 мкм. Мезоструктуры травились на глубину порядка 7 мкм. Для удобства дальнейшего разделения пластины на чипы также проводилось жидкостное травление разделительной сетки.

Для исследования влияния разработанного травителя на величину обратных темновых токов фотоприемники изготавливались на одной и той же гетероструктуре n-InAs/p-InAsSbP. На стадии травления пластина была разделена на две части, одна из которых подвергалась обработке в стандартном HBr:H₂O₂, а другая – в разработанном HBr:KMnO₄ 1:6 с 1.5% водным раствором перманганата калия. На рис. 8. приведены вольт-амперные характеристики приборов, изготовленных с помощью стандартного и разработанного травителя.

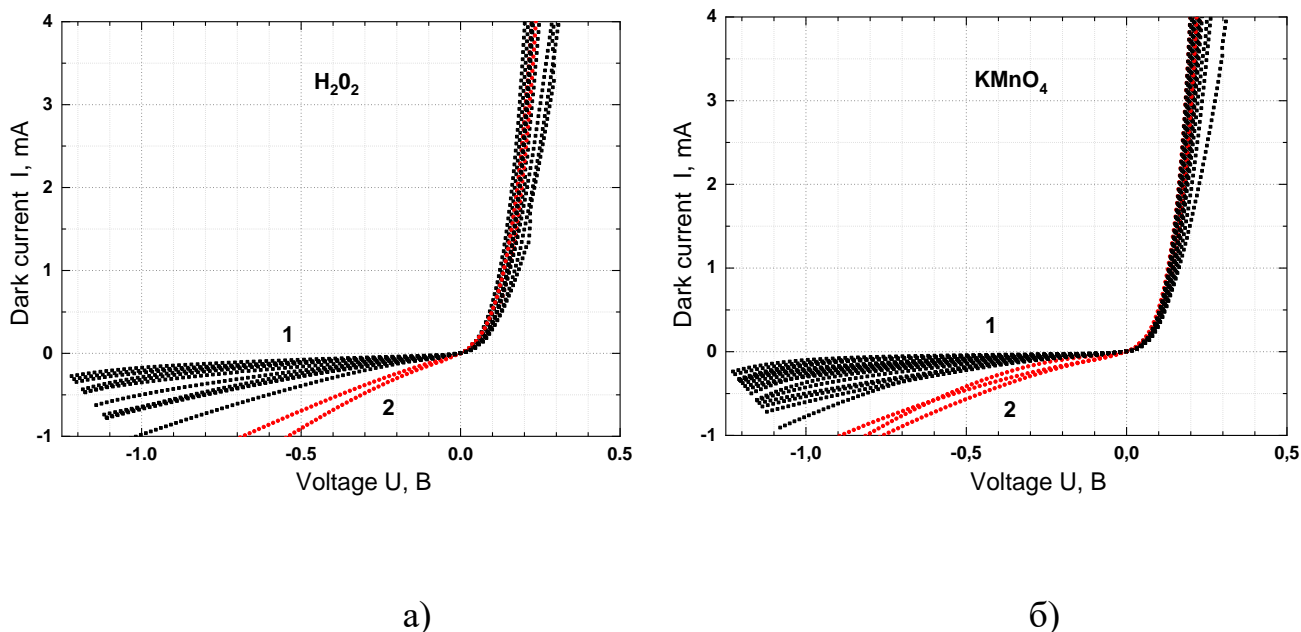


Рис. 8. Вольт-амперные характеристики InAs/InAsSbP фотоприемников, изготовленных с помощью травителей: а – HBr:H₂O₂, $I_{\min} = 0.076$ мА при $U_{\text{rev}} = 0.5$ В; б – HBr:KMnO₄, $I_{\min} = 0.041$ мА при $U_{\text{rev}} = 0.5$ В

Минимальное значение тока при напряжении обратного смещения $U_{\text{rev}} = 0.5$ В для исследованных образцов InAs/InAsSbP фотоприемников составляет $I_{\min} = 0.076$ мА в случае травителя HBr:H₂O₂ и $I_{\min} = 0.041$ мА для HBr:KMnO₄. Как видно из рис.8, для каждого из травителей можно выделить по две группы образцов с различным разбросом величины тока ΔI при $T = 300$ К. При этом большее количество исследуемых образцов для обоих травителей относится к первой группе с меньшими токами утечки. Так, в случае стандартного травителя HBr:H₂O₂ для группы образцов 1 разброс по токам относительно минимального значения составляет $\Delta I \leq 0.314$ мА, в то время как для группы 2 – $0.614 \leq \Delta I \leq 0.844$ мА. При использовании разработанного нами травителя HBr:KMnO₄ уменьшается не только минимальное значение тока, но и разброс: для группы 1 – $\Delta I \leq 0.169$ мА, для группы 2 – $0.369 \leq \Delta I \leq 0.529$ мА.

Таким образом, приборы, изготовленные при использовании HBr:KMnO₄, имеют меньший разброс значений обратного темнового тока по

пластине и, следовательно, бóльшую воспроизводимость получаемых результатов.

В таблице 1 приведены значения параметров, полученных при анализе вольт-амперных характеристик InAs/InAsSbP фотоприемников. Для каждого из травителей HBr:H₂O₂ и HBr:KMnO₄, рассматривались группы образцов 1 и 2 (см. рис. 8).

Таблица 1. Параметры InAs/InAsSbP фотоприемников

Параметр	Травитель			
	HBr:H ₂ O ₂		HBr:KMnO ₄	
	1	2	1	2
I_{\min} , мА ($U_{\text{rev}}=0.5$ В)	0.076	0.69	0.041	0.41
I_{\max} , мА ($U_{\text{rev}}=0.5$ В)	0.39	0.92	0.21	0.57
I_{av} , мА ($U_{\text{rev}}=0.5$ В)	0.189	0.807	0.114	0.48
$R_{0 \min}$, Ом	586	457	891	617
$R_{0 \max}$, Ом	1422	631	1654	866
$R_{0 \text{av}}$, Ом	993	544	1287.3	707
$(R_0A)_{\min}$, Ом·см ²	0.416	0.324	0.632	0.438
$(R_0A)_{\max}$, Ом·см ²	1.009	0.448	1.174	0.615
$(R_0A)_{\text{av}}$	0.705	0.393	0.914	0.050

Как видно из Таблицы 1, для двух групп образцов, изготовленных с помощью HBr:KMnO₄, средние значения $R_{0\text{av}}$ и $(R_0A)_{\text{av}}$ увеличиваются на 30 % по сравнению с $R_{0\text{av}}$ и $(R_0A)_{\text{av}}$ образцов, полученных при использовании стандартного травителя HBr:H₂O₂. Максимальное значение R_0A для

исследованных образцов составляет $1.174 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, что выше типичных значений R_0A [5] для фотоприемников на основе InAs, описанных в литературе.

По результатам работы [A7], представленной во второй главе, получен патент [A4] по способу создания приборов на основе InAs и его твердых растворов.

Выводы к главе 3

Предложен способ увеличения дифференциального сопротивления фотоприемников на основе InAs/InAsSbP гетероструктур за счет применения нового травителя HBr:KMnO₄. При сравнении вольт-амперных характеристик приборов, изготовленных с помощью разработанного травителя HBr:KMnO₄ и стандартного HBr:H₂O₂, показано, что HBr:KMnO₄ позволяет снизить обратные темновые токи и уменьшить разброс параметров по пластине. Продемонстрировано, что применение разработанного травителя позволяет увеличить средние значения R_0 и R_0A на 30%. При этом значение R_0A для лучших образцов составляет $1.174 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$.

Заключение

В результате работы впервые изготовлены быстродействующие InAs/InAsSbP фотоприемники Air Bridge конструкции. Быстродействие приборов составило $\tau_{0.1-0.9}=100-140$ пс.

Разработан травитель HBr:KMnO₄ для травления InAs и его твердых растворов, позволяющий получить зеркальную боковую поверхность мезоструктуры. Показано, что в зависимости от концентрации водного раствора перманганата калия и его объемной доли в растворе можно получать скорости травления InAs от 0.1 мкм/мин до 1.6 мкм/мин.

Предложен способ повышения дифференциального сопротивления InAs/InAsSbP фотоприемников за счет применения нового травителя HBr:KMnO₄. Показано, что применение разработанного травителя при изготовлении приборов позволяет увеличить средние значения R_0 и R_{0A} на 30%. Полагаем, что увеличение дифференциального сопротивления обусловлено снижением величины поверхностной компоненты обратного темнового тока.

Список публикаций по теме работы

A1) А.А. Пивоварова, О.Ю. Серебренникова, Н.Д. Ильинская. Неделя науки СПбПУ: Матер. научной конференции с международным участием (СПб., Россия, 2015), с.246.

A2) Е. В. Куницына, А. А. Пивоварова, И. А. Андреев, Г. Г. Коновалов, Э. В. Иванов, Н. Д. Ильинская, Ю. П. Яковлев. Физика и техника полупроводников, 55, № 7 (2021), с. 607–613

A3) И. А. Андреев, О. Ю. Серебренникова, Н. Д. Ильинская, А. А. Пивоварова, Г. Г. Коновалов, Е. В. Куницына, В. В. Шерстнев, Ю. П. Яковлев. Физика и техника полупроводников, 49, № 12 (2015), с. 1720–1726

A4) А. А. Пивоварова, Е. В. Куницына, Г. Г. Коновалов, С. О. Слипченко, А. А. Подоскин, И. А. Андреев, Н. А. Пихтин, Н. Д. Ильинская, А. Е. Черняков, Ю. П. Яковлев, Быстродействующие мостиковые фотоприемники

для средней ИК области спектра, Журнал прикладной спектроскопии, 90, № 1 (2023), с. 102–108. DOI:10.47612/0514-7506-2023-90-1-102-108

А5) Н.Д. Ильинская, А.А. Пивоварова, Е.В. Куницына, Ю.П. Яковлев. Способ изготовления фотоэлектрических преобразователей на основе многослойной структуры. Пат. № 2783353, Российская Федерация, приоритет изобретения 10 марта 2022 г.

А6) А.А. Пивоварова. Неделя науки СПбПУ : Матер. научной конференции с международным участием (СПб., Россия, 2019), с. 161.

А7) А.А. Пивоварова, Н.Д. Ильинская, Е.В. Куницына, Ю.П. Яковлев, Повышение дифференциального сопротивления InAs/InAsSbP фотодиодов, ЖТФ, 2023 (статья подана в редакцию)

Список литературы

[1] E. Tournie, A. N. Baranov. Semiconductors and Semimetals, 86 (2012), p.183–226. DOI:10.1016/b978-0-12-391066-0.00005-8

[2] L. J. Mawst, D. Botez. IEEE Photonics Journal, 14, № 1 (2022) 1508025–24

[3] Б. Матвеев. Фотоника, 3, № 51 (2015), с. 152–164

[4] А. В. Сукач, В. В. Тетеркин, С. В. Старый, Н. В. Зотова, С. А. Карандашев, Б. А. Матвеев, М. А. Ременный, Н. М. Стусь, Г. Н. Талалакин. Тез. докл. XVII Международной науч.-тех. конф. по фотоэлектронике и приборам ночного видения, 25–28 мая 2004 г., Москва, Россия, с. 29

[5] С. С. Кижаяев, М. П. Михайлова, С. С. Молчанов, Н. Д. Стоянов, Ю. П. Яковлев. Письма в ЖТФ, 24, №7 (1998), с. 1–7

[6] A. R. Marshall, P. J. Ker, A. Krysa, J. P. David, C. H. Tan. Optics Express, 19, №23 (2011) 23341-9

[7] B. Chen, Y. Chen, Z. Deng. Photonics, 8, 14, (2021), p. 2–19

[8] A. Rogalski. Infrared Detectors. Electrocomponent Science Monographs, V. 10 (Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, 2000).

[9] Г.А. Гаврилов, Б.А. Матвеев, Г.Ю. Сотникова. Письма в ЖТФ, 37, № 18 (2011), с. 50 – 57. DOI: 10.1134/S1063785011090197]

- [10] M.A. Remennyu, B.A. Matveev, N.V. Zotova, S.A. Karandashev, N.M. Stus, N.D. Ilinskaya. In: *Optical Sensing Technology and Applications*, ed. by F. Baldini, J. Homola, R.A. Lieberman, M. Miler (Proc. SPIE, Vol. 6585, 2007, 658504). DOI: 10.1117/12.722847
- [11] N. Dyakonova, S.A. Karandashev, M.E. Levinshtein, B.A. Matveev, M.A. Remennyi, A.A. Usikova. *Infrared Phys. Technol.*, 117, 103867 (2021). DOI: 10.1016/j.infrared.2021.103867
- [12] А.Ю. Рыбальченко, автореф. канд. дисс. (Санкт-Петербург, ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 2013).
- [13] И. А. Андреев, О. Ю. Серебренникова, Г.С. Соколовский, В. В. Дюделев, Н. Д. Ильинская, Г. Г. Коновалов, Е. В. Куницына, Ю. П. Яковлев. *Физика и техника полупроводников*, 47, № 8 (2013), с. 1109–1115.
- [14] A.R. Clawson. *Mater. Sci. Eng.*, 31, 1 (2001). DOI: 10.1016/S0927-796X(00)00027-9
- [15] А.В. Малевская, Н.Д. Ильинская, В.М. Андреев. *Письма в ЖТФ*, 45(24), 14 (2019). DOI: 10.21883/PJTTF.2019.24.48795.17953
- [16] A.S. Kurochkin, A.V. Babichev, D.V. Denisov, L.Ya. Karachinsky, I.I. Novikov, A.N. Sofronov, D.A. Firsov, L.E. Vorobjev, A. Bousseksou, A.Yu. Egorov. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 993, 012031 (2018). DOI:10.1088/1742-6596/993/1/012031
- [17] З.Ф. Томашик, И.А. Шелюк, В.Н. Томашик, Г.М. Окрепка, П. Моравец, И.Б. Стратийчук. *Неорган. Материалы*, 48, № 9 (2012), с. 985-989.
- [18] Л.В. Чугаева. *Металлургия благородных металлов* (Металлургия, М., 1987).