

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID

**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
DE TELECOMUNICACIÓN**



TESIS DOCTORAL

**DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE
FOTODETECTORES DE RADIACIÓN ULTRAVIOLETA
BASADOS EN NITRUROS DEL GRUPO III**

Autora:

D^a Eva María Monroy Fernández

Ingeniera de Telecomunicación

Directores:

D. Fernando Calle Gómez

Dr. en Ciencias Físicas

D. Elías Muñoz Merino

Catedrático de Universidad

Madrid, Noviembre de 1999

Tribunal nombrado por el Mgco. y Excmo. Sr. Rector de la Universidad
Politécnica de Madrid, el día ~~24~~ 3 de ~~Febrero~~ de 2000.

Presidente D. Enrique Calleja Pardo

Vocal D. Francisco Jaque Rechea

Vocal D. Franck Omnes

Vocal D. Juan Jiménez López

Secretario D. Antonio Luque López

Realizado el acto de defensa y lectura de la Tesis el día ²⁴ de
Febrero de 2000 en Madrid

Calificación: Sobresaliente cum laude

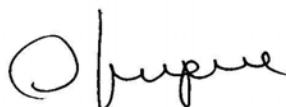
EL PRESIDENTE



LOS VOCALES



EL SECRETARIO



Juan Jiménez
Franck Omnes

Resumen

La detección de radiación ultravioleta (UV) ha atraído una gran atención en los últimos años. Tanto la industria civil como la militar requieren una mejora en la instrumentación UV, para aplicaciones como control de motores, seguimiento de la radiación UV solar, calibración de emisores, estudios astronómicos, sensores de llama, detección de misiles y comunicaciones espaciales seguras. Los nitruros del grupo III se han revelado como los materiales más prometedores para la fabricación de fotodetectores de UV basados en semiconductores, gracias a la anchura de su *gap* directo, que proporciona coeficientes de absorción elevados y una insensibilidad intrínseca a la radiación visible. Entre otras ventajas se incluyen la posibilidad de fabricar dispositivos de heterounión y de seleccionar la longitud de onda de corte modificando la fracción molar de los compuestos ternarios.

En esta memoria, se describen en primer lugar las principales propiedades de los nitruros del grupo III y los parámetros más importantes que caracterizan el comportamiento de los fotodetectores de semiconductor. Posteriormente, se detallan los distintos tipos de fotodetectores fabricados en este trabajo (fotoconductores, fotodiodos Schottky, fotodiodos metal-semiconductor-metal y fotodiodos de unión *p-n* y *p-i-n*), incluyendo sus principales prestaciones y los modelos propuestos para explicar su comportamiento.

Los fotoconductores de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ presentan grandes responsividades a temperatura ambiente (~ 100 para $P_{\text{opt}} = 1 \text{ W/m}^2$), como resultado de una elevada ganancia interna. Desafortunadamente, esta ganancia está asociada a un comportamiento sublineal con la potencia óptica, un contraste UV/visible reducido y efectos persistentes. Estos inconvenientes hacen que los fotoconductores resulten inadecuados para la mayor parte de las aplicaciones. Tanto la linealidad como el rechazo al visible mejoran significativamente mediante un sistema de detección síncrono, utilizando un amplificador *lock-in*. Sin embargo, en esta configuración los fotoconductores pierden todas sus ventajas, ya que la responsividad disminuye y el sistema de medida se complica y encarece.

Los fotodiodos Schottky presentan una responsividad plana para excitación con energías por encima del *gap* del semiconductor, independientemente de la potencia óptica y de la temperatura. Su respuesta espectral muestra un corte abrupto, con un contraste UV/visible de 10^3 . El tiempo de respuesta de estos dispositivos está limitado por su producto RC, con constantes de tiempo mínimas en el rango de nanosegundos. Los fotodiodos fabricados sobre GaN recrecido lateralmente presentan un rechazo al visible un orden de magnitud superior, mayor ancho de banda y mayor detectividad. Se ha demostrado que los fotodiodos Schottky son adecuados para aplicaciones medioambientales, como la evaluación de la radiación UV solar.

Por otra parte, se han fabricado fotodiodos metal-semiconductor-metal con bajas corrientes en oscuridad. Estos dispositivos se comportan linealmente con la potencia óptica y presentan un contraste UV/visible de 10^4 . Dado su gran ancho de banda y sus bajos niveles de ruido, estos detectores son los mejores candidatos para la fabricación receptores en comunicaciones ópticas en el rango UV. En este sentido, una ventaja añadida es la facilidad de integración de los fotodiodos metal-semiconductor-metal con transistores de efecto campo.

Los fotodiodos de unión *p-n* y *p-i-n* son lineales con la potencia óptica y presentan un contraste UV/visible de 10^4 . Sin embargo, su tiempo de respuesta suele estar limitado por el comportamiento de los centros relacionados con el Mg, que también pueden deteriorar la respuesta espectral. Por otra parte, la longitud de onda de corte mínima que puede alcanzarse con estos dispositivos está limitada por la dificultad de conseguir conducción tipo p en $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ con altos contenidos de Al. Aunque los resultados son prometedores, resulta todavía necesario un esfuerzo investigador en el dopaje tipo p del $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ para mejorar las prestaciones de estos detectores.

En conclusión, los resultados actuales confirman a las aleaciones de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ como los semiconductores más adecuados para la fotodetección en el rango ultravioleta del espectro. Las prestaciones de los dispositivos están todavía limitadas por la elevada densidad de defectos de las capas heteroepitaxiales. Así pues, cabe esperar mejoras en el comportamiento de los detectores derivadas del progreso en la tecnología y crecimiento de los nitruros del grupo III, como demuestran los resultados sobre material recrecido lateralmente presentados en este trabajo.

Abstract

Ultraviolet (UV) photodetection has drawn a great deal of attention in the recent years. Both civil and military industries demand better UV instrumentation, for applications such as engine control, solar UV monitoring, source calibration, UV astronomy, flame sensors, detection of missile plumes, and secure space-to-space communications. III-Nitrides have become the most promising materials for the fabrication of semiconductor UV photodetectors, due to their wide direct bandgap, which results in high absorption coefficients and intrinsic visible-blindness. Other advantages include their capability for heterojunction devices, and the possibility of selecting the cutoff wavelength by changing the mole fraction of their ternary alloys.

In this work, we first describe the main properties of III-nitrides, and the most important parameters which characterize semiconductor photodetectors. Then, different III-nitride photodetectors (photoconductors, Schottky photodiodes, metal-semiconductor-metal photodiodes, and *p-n* and *p-i-n* photodiodes) are treated in separate chapters, compiling their main features, and the models proposed to explain their performance.

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ photoconductors present high responsivity at room temperature (~ 100 for $P_{\text{opt}} = 1 \text{ W/m}^2$), due to their high internal gain. Unfortunately, this gain is associated with a sublinear behavior with incident power, poor UV/visible contrast, and persistent photoconductivity effects. These drawbacks make photoconductors unsuitable for most applications. Both linearity and visible rejection can be considerably improved by using a lock-in detection system. In this configuration, however, photoconductors lose all their advantages, since responsivity is much reduced and the measuring system becomes more complex and expensive.

Schottky photodiodes present a flat responsivity for excitation above the semiconductor bandgap, independent of incident power and temperature. Their spectral response shows a sharp cutoff, with a visible rejection of 10^3 . Their time response is RC limited, with minimum time constants in the nanosecond range. Photodiodes fabricated on epitaxial lateral overgrown GaN present a visible rejection one order of magnitude higher than standard devices, with larger bandwidths and higher detectivities. Schottky photodiodes have proven to be suitable for environmental applications, such as solar UV monitoring.

Metal-semiconductor-metal photodiodes with very low dark currents have been fabricated. These detectors are linear with optical power, and present a UV/visible contrast of 10^4 . Provided their large bandwidth and low noise, these devices can be a good choice for visible-blind communications. Moreover, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ MSM photodiodes could be easily integrated with III-nitride based field effect transistors, in order to fabricate optical receivers.

P-n and *p-i-n* junction photodiodes are linear with optical power, and present a visible rejection of 10^4 . However, their time response is usually limited by the behavior of Mg-related centers, which can also deteriorate the spectral response. The minimum cutoff wavelength of these devices is limited by the difficulty to achieve p-type $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ with high Al content. Although published results are promising, progress in p-type doping is required to improve the device performance and reliability.

In conclusion, current results confirm $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys as the best semiconductor choice for UV photodetection. Device performance is still limited by the high density of defects in state-of-the-art heteroepitaxial layers. Therefore, further improvements are expected from progress in III-nitride growth and technology, as already obtained in this work using epitaxial lateral overgrown material.

Índice

1. Introducción y objetivos	1
1.1 La radiación ultravioleta	1
1.2 Detectores de radiación ultravioleta	2
1.2.1 Clasificación de detectores de ultravioleta	2
1.2.2 Fotodetectores basados en semiconductor	3
1.2.3 Semiconductores utilizados en la detección de ultravioleta	5
1.3 Propiedades fundamentales de los nitruros del grupo III	7
1.3.1 Evolución histórica	7
1.3.2 Estructura cristalina	11
1.3.3 Estructura de bandas	12
1.3.4 Propiedades mecánicas	17
1.3.5 Propiedades ópticas	20
1.3.6 Propiedades eléctricas	22
1.4 Objetivos de la tesis	23
1.5 Estructura de la memoria	24
2. Teoría general de fotodetectores	27
2.1 Parámetros generales de los fotodetectores	27
2.1.1 Responsividad, ganancia y eficiencia cuántica	27
2.1.2 Contraste UV/VIS	27
2.1.3 Ancho de banda y respuesta temporal	28
2.1.4 Potencia equivalente de ruido	29
2.1.5 Detectividad	30
2.1.6 Relación señal a ruido	30
2.2 Detectores fotoconductivos	30
2.2.1 Eficiencia cuántica	31
2.2.2 Responsividad y ganancia	31
2.2.3 Respuesta temporal	36
2.2.4 Ruido	36
2.3 Fotodiodos de barrera Schottky	37
2.3.1 La formación de la barrera Schottky	37
2.3.2 La capacidad del diodo Schottky	39
2.3.3 Mecanismos de transporte	41
2.3.4 Responsividad	45
2.3.5 Velocidad de respuesta	47
2.3.6 Ruido	47
2.4 Fotodiodos metal-semiconductor-metal	48
2.4.1 Estructura de bandas y mecanismos de transporte	48
2.4.2 Responsividad	51
2.4.3 Velocidad de respuesta	52
2.4.4 Ruido	53
2.5 Fotodiodos de unión $p-n$	53
2.5.1 La capacidad de la unión $p-n$	54
2.5.2 Mecanismos de transporte	55

2.5.3	Responsividad	57
2.5.4	Velocidad de respuesta	58
2.5.5	Ruido	59
2.5.6	El fotodiodo <i>p-i-n</i>	59
3.	Técnicas experimentales	61
3.1	Crecimiento del material	61
3.1.1	Substratos	61
3.1.2	Epitaxia en fase vapor con precursores metalorgánicos	62
3.2	Tecnología de fabricación de dispositivos	64
3.2.1	Fotolitografía	64
3.2.2	Metalización	65
3.2.3	Ataque	66
3.2.4	Encapsulado	67
3.3	Técnicas de caracterización estructural	68
3.3.1	Microscopía electrónica de barrido	68
3.3.2	Microscopía electrónica de transmisión	68
3.3.3	Difracción de rayos X	68
3.3.4	Microscopía de fuerza atómica	69
3.3.5	Espectroscopía de electrones fotogenerados por rayos X	69
3.3.6	Espectroscopía de dispersión de energía	70
3.4	Técnicas de caracterización óptica	71
3.4.1	Fotoluminiscencia	71
3.4.2	Transmisión óptica	72
3.4.3	Espectroscopía de deflexión fototérmica	72
3.5	Técnicas de caracterización eléctrica	74
3.5.1	Efecto Hall	74
3.5.2	Medidas de capacidad-tensión	74
3.5.3	Espectroscopía de admitancia	75
3.6	Técnicas de caracterización de detectores	78
3.6.1	Espectroscopía de fotocorriente	78
3.6.2	Responsividad	79
3.6.3	Tiempo de respuesta	79
3.6.4	Ruido	80
4.	Caracterización de capas epitaxiales de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	83
4.1	Crecimiento del material	83
4.1.1	Crecimiento por LP-MOVPE (<i>CRHEA-CNRS</i>)	83
4.1.2	Crecimiento por AP-MOVPE (<i>CRHEA-CNRS</i>)	87
4.1.3	Crecimiento por LP-MOVPE (<i>CQD-Northwestern University</i>)	88
4.2	Caracterización estructural	88
4.3	Caracterización óptica	93
4.3.1	Fotoluminiscencia	93
4.3.2	Índice de refracción y coeficiente de absorción	99
4.3.3	Parámetro de curvatura	102
4.4	Caracterización eléctrica	103

4.5	Crecimiento y caracterización de GaN ELOG	109
4.5.1	Caracterización estructural	111
4.5.2	Caracterización óptica	113
4.5.3	Caracterización eléctrica	113
4.6	Conclusiones	114
5.	Detectores fotoconductivos	115
5.1	Fabricación y caracterización eléctrica	116
5.1.1	Tecnología de contactos óhmicos	116
5.1.2	Fabricación de los fotoconductores	119
5.2	Responsividad	120
5.2.1	Variación con la potencia y con la temperatura	120
5.2.2	Respuesta espectral	124
5.3	Respuesta temporal: fotoconductividad persistente	127
5.4	Fotoconductores en GaN ELOG	133
5.5	Efecto del dopaje tipo n	134
5.6	Efecto del dopaje tipo p	137
5.7	Efecto de la frecuencia de modulación de la luz	139
5.8	Ruido	143
5.9	Conclusiones	144
6.	Fotodiodos de barrera Schottky	147
6.1	Fabricación y caracterización eléctrica	148
6.1.1	Limpieza del material	148
6.1.2	Tecnología de contactos Schottky	152
6.1.3	Proceso de fabricación del dispositivo	156
6.1.4	Análisis superficial de los contactos Schottky	159
6.1.5	Caracterización eléctrica de los contactos Schottky	162
6.2	Responsividad	168
6.2.1	Resultados experimentales	168
6.2.2	Justificación teórica	173
6.3	Respuesta temporal	176
6.4	Ruido	180
6.5	Efecto del dopaje tipo p	181
6.6	Fotodiodos de barrera Schottky en GaN ELOG	183
6.6.1	Caracterización eléctrica	184
6.6.2	Responsividad	185
6.6.3	Respuesta temporal	186
6.6.4	Ruido	187
6.7	Conclusiones	188
7.	Fotodiodos metal-semiconductor-metal	191
7.1	Fabricación y caracterización eléctrica	191
7.1.1	Proceso de fabricación del dispositivo	191
7.1.2	Caracterización eléctrica	193
7.2	Responsividad	195

7.2.1	Resultados experimentales	195
7.2.2	Justificación teórica	198
7.3	Respuesta temporal	204
7.4	Ruido	206
7.5	Efecto del dopaje tipo p	209
7.6	Conclusiones	212
8.	Fotodiodos de unión $p-n$ y $p-i-n$	215
8.1	Fabricación y caracterización eléctrica	215
8.1.1	Proceso de fabricación del dispositivo	215
8.1.2	Caracterización eléctrica	218
8.2	Responsividad	222
8.3	Respuesta temporal	228
8.4	Ruido	231
8.5	Conclusiones	234
9.	Aplicaciones de los detectores de ultravioleta	237
9.1	Comparación de prestaciones	237
9.1.1	Responsividad y linealidad	237
9.1.2	Respuesta temporal	240
9.1.3	Detectividad	241
9.2	Aplicaciones	242
9.3	Ejemplo de aplicación: medida de la radiación UV solar	245
9.3.1	Interés de la aplicación	245
9.3.2	Tipos de detectores	247
9.3.3	Detección de la radiación solar UV con fotodiodos Schottky	250
9.4	Conclusiones	251
10.	Conclusiones	253
10.1	Fotoconductores	253
10.2	Fotodiodos de barrera Schottky	254
10.3	Fotodiodos metal-semiconductor-metal	255
10.4	Fotodiodos de unión $p-n$ y $p-i-n$	256
10.5	Pautas para la optimización del material	256
10.6	Mejoras en el diseño de los dispositivos	258
Bibliografía		261