

Фотоэлектрические преобразователи лазерного излучения ($\lambda = 1064$ нм) на основе GaInAsP/InP

© В.П. Хвостиков, С.В. Сорокина[¶], Н.С. Потапович, Р.В. Левин, А.Е. Маричев, Н.Х. Тимошина, Б.В. Пушный

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

[¶] E-mail: svsorokina@mail.ioffe.ru, Lev@vpegroup.ioffe.ru

(Получена 5 июня 2018 г. Принята к печати 13 июня 2018 г.)

На основе решеточно-согласованных гетероструктур GaInAsP/InP, полученных газофазной эпитаксией из металлоорганических соединений, разработаны фотоэлектрические преобразователи лазерного излучения с засветкой со стороны подложки. Рассмотрены варианты просветляющих покрытий с минимумом отражения при длине волны $\lambda = 1064$ нм, а также особенности монтажа чипов с использованием паяльных паст с различающимися температурами плавления. В условиях равномерного облучения для мощности 1.2 Вт на фотопреобразователях площадью 3.5×3.5 мм² получен КПД 34.5% ($\lambda = 1064$ нм).

DOI: 10.21883/FTP.2018.13.46880.8926

1. Введение

Четверные твердые растворы GaInAsP, согласованные по периоду решетки с InP, являются перспективными материалами для создания фотоприемников лазерного излучения (ЛИ) с длиной волны $\lambda = 1064$ нм, в том числе излучения неодимового лазера на алюмо-иттриевом гранате. В настоящее время в Nd:YAG-лазере при мощности 87 Вт достигнут КПД $\sim 58.4\%$ [1]. При этом источники излучения такого типа способны обеспечивать малую расходимость луча без применения сложной вторичной оптики, что делает возможным беспроводную передачу энергии на большие расстояния как мобильным, так и стационарным потребителям.

Особенностью четверной системы GaInAsP является существование протяженных областей спинодального распада [2–4]. Термодинамическая неустойчивость твердых растворов обусловлена внутренними деформационными искажениями кристаллической структуры, возникающими при взаимозамещении атомов с сильно различающимися ковалентными радиусами. Эффективному преобразованию лазерного излучения с $\lambda = 1064$ нм соответствует p – n -переход в $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ с шириной запрещенной зоны $E_g \approx 1.10$ эВ и, следовательно, с $x \approx 0.15$ – 0.20 , $y \approx 0.25$ – 0.40 . Указанные составы находятся вблизи контура неустойчивости, что осложняет получение стабильных, кристаллически совершенных толстых слоев GaInAsP.

В ФТИ им. А.Ф. Иоффе гетероструктуры GaInAsP/InP выращиваются как методом жидкофазной эпитаксии [5,6], так и газофазной эпитаксией из металлоорганических соединений (МОСГФЭ) [7,8]. Представленная работа посвящена особенностям получения фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) лазерного излучения методом МОСГФЭ.

2. Формирование гетероструктуры фотоэлектрического преобразователя лазерного излучения

Базовые технологии роста слоев GaInAsP указанных составов и особенности получения решеточно-согласованных гетероструктур на подложках InP рассмотрены ранее в [7,8]. Как и прежде, эпитаксиальные процессы проводили на МОСГФЭ-установке AIXTRON AIX-200 при температуре $T = 600^\circ\text{C}$ и давлении в реакторе 100 мбар. При данной температуре в зоне роста фосфин в присутствии триметилдия практически полностью пиролизирован. Кроме того, скорость кристаллизации при $T \approx 600^\circ\text{C}$ относительно мала (~ 1.2 – 1.5 мкм/ч), что способствует высокому качеству осаждаемых слоев.

Разрабатывались ФЭП ЛИ с вводом излучения со стороны подложки, структура которых показана на рис. 1. Их создание становится возможным благодаря тому, что ширина запрещенной зоны InP ($E_g \approx 1.3$ эВ) превосходит требуемую $E_g \approx 1.10$ эВ для получения p – n -перехода в GaInAsP, и таким образом подложка прозрачна для излучения лазера на длине волны $\lambda = 1.064$ мкм (рис. 2). Полярность эпитаксиальной структуры задается выбором подложки n -типа проводимости: при одной и той же концентрации свободных носителей поглощение на донорной примеси будет меньше, чем на акцепторах.

Для улучшения морфологических характеристик структуры осаждался буферный слой n -InP толщиной $d \approx 0.5$ – 1.0 мкм, который характеризовался более высоким кристаллическим качеством по сравнению с подложкой n -InP:Te(100), разориентированной на 3° в направлении (111)A. Высоколегированный контактный слой (концентрация дырок $p > 5 \cdot 10^{18}$ см⁻³) толщиной $\sim (0.2$ – $0.5)$ мкм выращивался для снижения последовательного сопротивления ФЭП. Фотография структуры, полученная в растровом электронном микроскопе, а

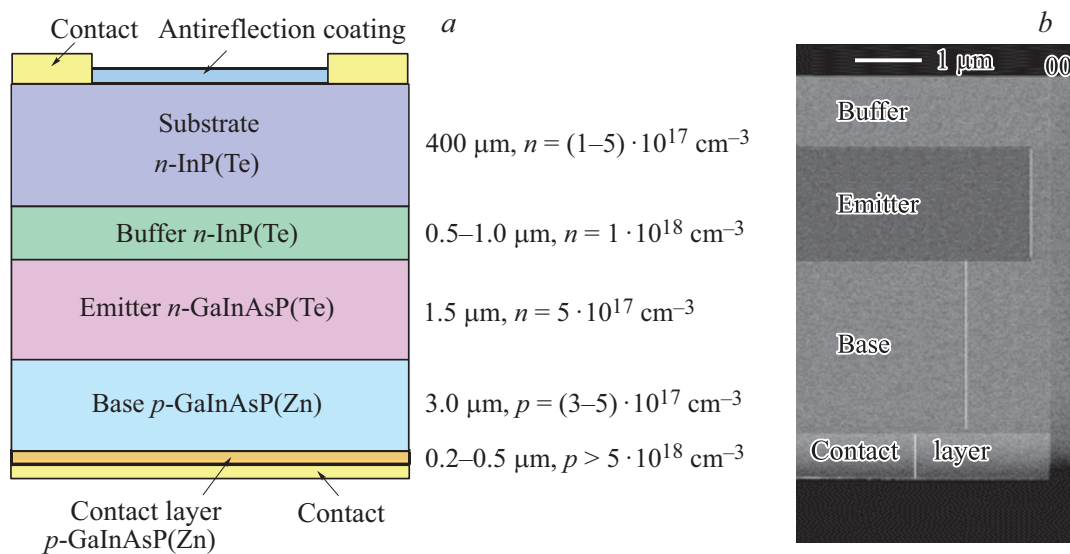


Рис. 1. Структура (а) и фотография (б) ФЭП ЛИ с инверсной засветкой. Толщина и уровень легирования слоев рекомендованы на основании наибольшего квантового выхода преобразователя.

также рекомендуемые толщины и уровни легирования всех слоев ФЭП ЛИ суммированы на рис. 1.

За счет того, что в „инверсных“ структурах фронтальный металлический контакт наносится на подложку, а не на тонкие слои эмиттера, как в случае „традиционных“ ФЭП ЛИ с засветкой со стороны твердого раствора, технологически упрощается формирование фронтальной контактной сетки. Более того, при достаточной проводимости подложки низкое сопротивление протеканию латеральных токов в ней дает возможность обойтись без металлических шин на светопринимающей поверхности. В этом случае исключаются потери на затенение в ФЭП ЛИ, а также омические потери в самой контактной сетке, которые являются основным видом потерь в преобразователях большого размера.

Из соображений повышения механической прочности структур, удобства при проведении фотолитографии и скрайбирования ФЭП в экспериментах использовались подложки *n*-InP толщиной $d \approx 400\text{--}450$ мкм (рис. 2). Пропускание излучения в области $\lambda \approx 1.064$ мкм существенно зависит от толщины подложки, и уточнение образцов на 100 мкм позволит снизить указанные потери на $\sim 10\%$. Тем не менее использование пластин с $d < 300$ мкм при получении ФЭП ЛИ больших площадей нежелательно с точки зрения хрупкости преобразователей при изготовлении, монтаже и эксплуатации.

В процессе МОСГФЭ источниками донорной легирующей примеси служили диэтилтеллур или силан. Использование диэтилтеллура предпочтительнее из-за большего коэффициента распределения Te по сравнению с кремнием. Кроме того Si, являясь амфотерной примесью, может встраиваться как в металлическую, так и в металлоидную решетку, что приводит к компенсации

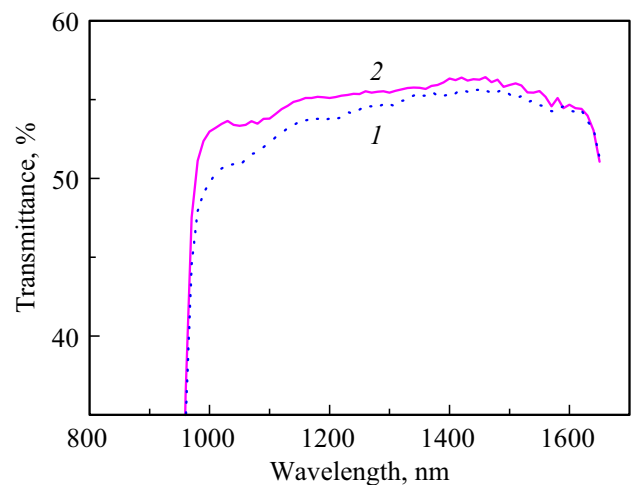


Рис. 2. Зависимости коэффициента пропускания через подложку *n*-InP с $n \approx (2\text{--}4) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $d \approx 430$ мкм, со свободной поверхностью (1) и с нанесенной при напряжении 160 В оксидной пленкой (2).

примеси и, следовательно, увеличению сопротивления слоя. Теллур, в свою очередь, при высоких уровнях легирования создает глубокие центры в запрещенной зоне, что может сказываться на качестве эпитаксиального материала.

Влияние уровня легирования эмиттера на величину спектральной чувствительности ФЭП ЛИ площадью $3.5 \times 3.5 \text{ mm}^2$ показано на рис. 3, а. При увеличении концентрации в слое *n*-GaInAsP возрастает число носителей заряда, разделяемых *p*-*n*-переходом и, следовательно, растет спектральная чувствительность фотопреобразователя. Результаты приведены для структур с толщиной *n*-GaInAsP $d \approx 1.5$ мкм, концентрацией доноров $2 \cdot 10^{17}$,

$5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и антиотражающим покрытием (АОП) на основе ZnS/MgF₂. Аналогичные зависимости для иллюстрации влияния толщины *n*-GaInAsP при неизменной концентрации ($n \approx 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) показаны на рис. 3, *b*. Возрастание спектральной чувствительности с ростом толщины эмиттера может быть связано с удалением *p*-*n*-перехода от подложки и, следовательно, уменьшением влияния дефектов и состояния ее поверхности на квантовый выход.

В качестве источником акцепторной примеси был выбран диэтилцинк (DEZn). При легировании твердого раствора цинком важно избегать возможного смещения *p*-*n*-перехода за счет диффузии. Отсутствие размытия границы и резкий профиль Zn обеспечиваются достаточно низкой температурой проведения эпитаксиального процесса (600°C) и подтверждены данными вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) (рис. 4).

Следует подчеркнуть, что из-за спинодального распада выращивание толстых слоев GaInAsP с $E_g \approx 1.0 \text{ эВ}$ затруднительно. Для улучшения качества фотоэлементной структуры вместо непрерывного роста слоев твердых растворов заданной толщины предпочтительнее

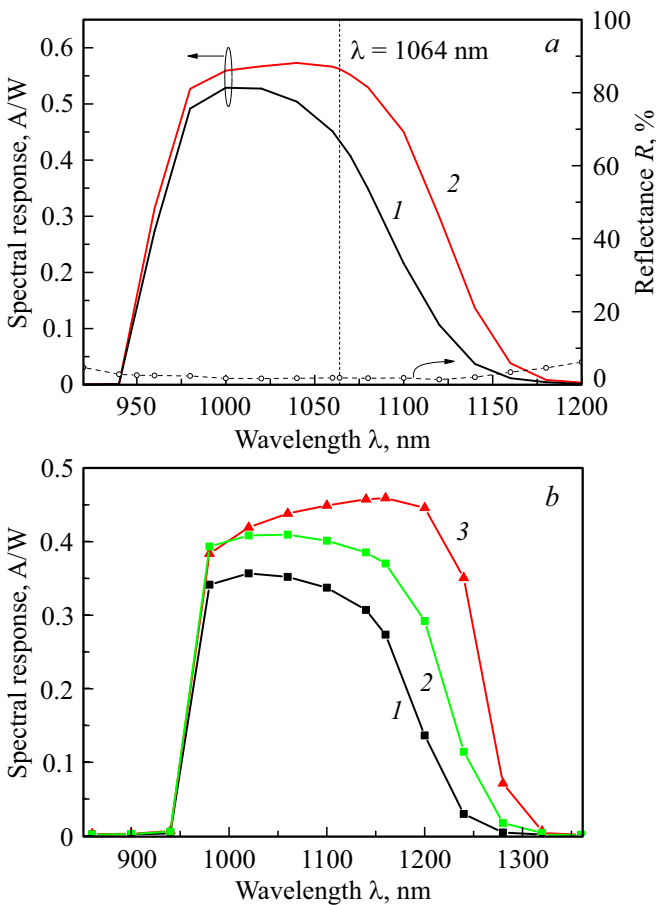


Рис. 3. Спектральная чувствительность структур ФЭП ЛИ с инверсной засветкой. *a* — уровень легирования $2 \cdot 10^{17}$ (1), $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (2), *b* — толщина эмиттера *n*-GaInAsP 0.5 (1), 1.0 (2), 1.5 мкм (3).

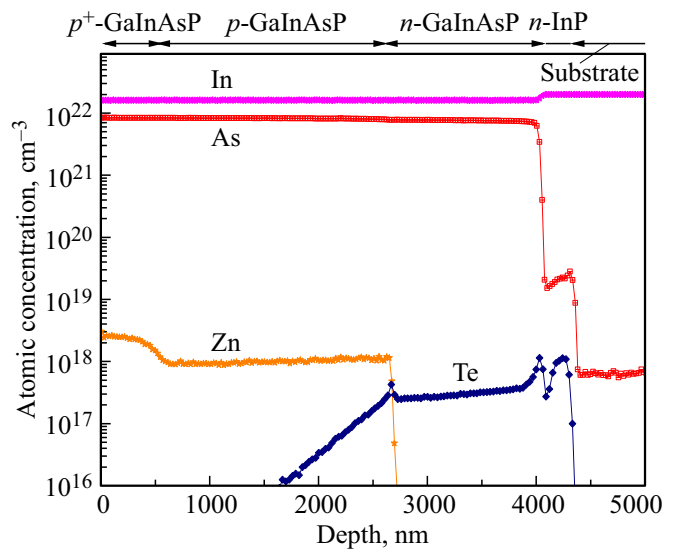


Рис. 4. Данные измерений методом ВИМС для структуры ФЭП ЛИ.

нее последовательное осаждение нескольких пленок с $d \sim (100-200) \text{ нм}$, кристаллизующихся с временным прекращением подачи газов в рабочую камеру [9].

3. Особенности постростовых операций

На освещаемую поверхность ФЭП ЛИ наносилась контактная сетка (изготовлена напылением Cr-Au и электролитическим осаждением Au-Ni-Au) и антиотражающее покрытие, толщина которого подбиралась из условия обеспечения минимального коэффициента отражения R при $\lambda = 1064 \text{ нм}$. В отличие от солнечных элементов, для преобразователей монохроматического излучения нет необходимости добиваться наименьшего R в широком диапазоне длин волн, и для просветления могут использоваться более технологичные однослойные покрытия с U-образной зависимостью коэффициента отражения от длины волны.

Простой и быстрый способ создания АОП — нанесение пленок собственных оксидов в электролите на основе 3%-го водного раствора винной кислоты и этиленгликоля с добавлением NH₄OH [10] (изменение пропускания излучения подложкой при ее окислении показано кривой 2 на рис. 2). Увеличение прикладываемого при анодировании напряжения приводит к росту толщины пленки (постоянная приращения оксида для InP составляет 19 Å/V) и смещению минимума отражения по длине волны (рис. 5, *a*). Для $\lambda \approx 1064 \text{ нм}$ наименьшие значения, $R \approx 5\%$, достигаются окислением подложки при $\sim 100 \text{ В}$. Осаждение оксидов позволяет исключить из технологического цикла операцию нанесения АОП методами термического испарения в вакууме или магнетронного распыления. Однако такие пленки обладают

низкой химической стойкостью, чувствительны к агрессивным условиям (высокая температура, влажность и т.д.), поэтому удобны для экспресс-диагностики тестовых образцов и не подходят для изготовления приборов с многолетним сроком эксплуатации.

Следует отметить, что в ряде случаев подбор и оптимизация просветляющих покрытий проводились на подложках n -InP без выращивания фотоэлементной структуры с неосвещаемой поверхности. Дополнительное отражение излучения от обратной стороны подложки приводило к скачкообразному росту R при $\lambda > 930$ нм (рис. 5, a, c и далее рис. 6, a). Пунктиром показан ход аналогичных кривых без учета эффекта отражения в длинноволновой области, который устранялся шлифовкой подложек.

Для просветления приборных структур ФЭП ЛИ обрабатывались одно- и двухслойные покрытия ZnS, Ta₂O₅, ZnS/MgF₂. Такие АОП обладают хорошими оптическими характеристиками (спектры отражения показаны на рис. 5, b, c , рис. 6), не разлагаются на воздухе и выдерживают нагрев при эксплуатации фотоэлементов. Высокая химическая стойкость MgF₂ создает неудобства при травлении, а недостаточная адгезия пленок сульфида цинка, полученного термическим испарением в вакууме, затрудняет процесс взрывной фотолитографии.

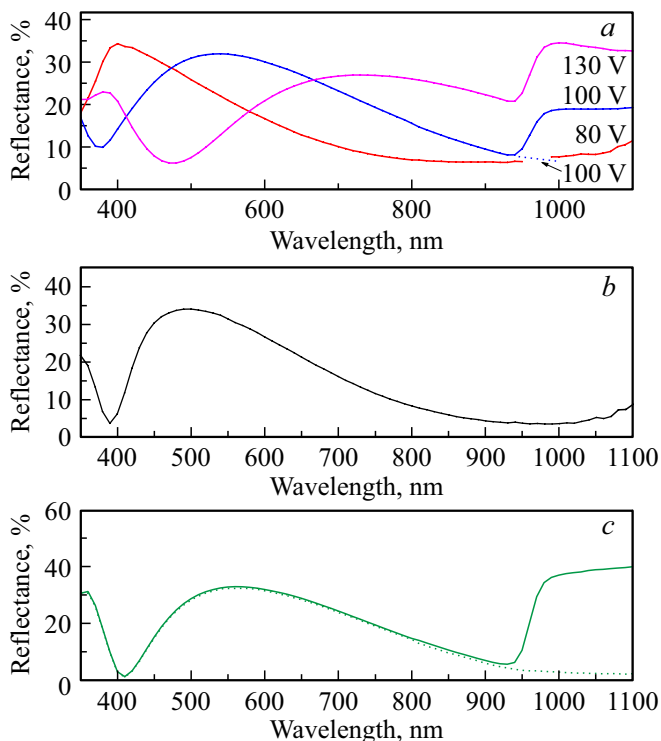


Рис. 5. Спектральные зависимости коэффициента отражения R от n -InP с просветляющим покрытием на основе анодного оксида, полученного при значениях напряжения (80, 100 и 130 В) (a), ZnS (b) и Ta₂O₅ (c). Сплошная линия — полированная, пунктирная — шлифованная поверхность с обратной стороны подложки.

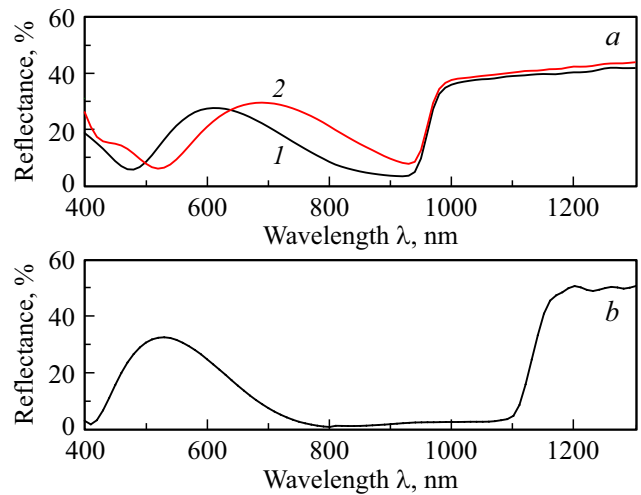


Рис. 6. Спектральные зависимости коэффициента отражения R от подложки n -InP (a) и структуры GaInAsP/InP (b) с просветляющим покрытием на основе ZnS/MgF₂. Масса навески ZnS: 16 мг (1) и 18 мг (2); масса MgF₂ ~ 20.2 мг.

Исходя из этого АОП на основе ZnS и ZnS/MgF₂ предпочтительнее наносить на последнем этапе технологического цикла изготовления ФЭП. Кривые 1 и 2 на рис. 6, a показывают смещение минимума коэффициента отражения от массы навесок сульфида цинка.

Для исследованных типов АОП наименьшие значения коэффициента отражения при $\lambda \approx 1064$ нм составили $R \approx 2.5$ –3%. По совокупности характеристик (оптических свойств, адгезии со структурой и удобства постростовой обработки) пленки Ta₂O₅ толщиной 140 нм, нанесенные методом магнетронного распыления, являются оптимальным вариантом АОП для разрабатываемых ФЭП ЛИ на основе GaInAsP/InP.

4. Характеристики фотоэлектрического преобразователя лазерного излучения

Для тестирования фотоэлемента под излучением лазера с $\lambda = 1064$ нм должны быть обеспечены электрические выводы к внешней цепи. К токосборным шинам чипа припаивались медные проволочные контакты. Сам преобразователь устанавливался на печатную плату — основание из алюминия с диэлектриком и медной фольгой, покрытой припоем (рис. 7). Использовалась паяльная паста на основе сплава PbSnAg с температурой плавления 180°C и паста на основе Sn–Bi с температурой плавления 138°C. В процессе пайки прогрев ФЭП ЛИ превышал температуру плавления припоя на 40–50°. Монтаж посредством PbSnAg приводил к существенному ухудшению характеристик ФЭП ЛИ, в первую очередь за счет резкого падения коэффициента заполнения

вольт-амперной характеристики FF (рис. 8, *a*). Использование пасты NC257-2 на основе бессвинцового сплава Sn₄₂/Bi₅₈ способствовало значительному уменьшению тепловой нагрузки на фотоэлемент. Пайка образцов в ре-

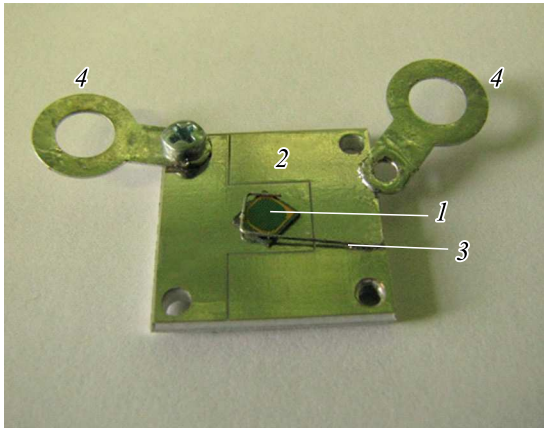


Рис. 7. Макет ФЭП ЛИ в сборке для тестирования под излучением лазера: 1 — ФЭП, 2 — алюминиевое основание с диэлектрической и медной пленкой, 3 — медный проводник, 4 — электрические выводы.

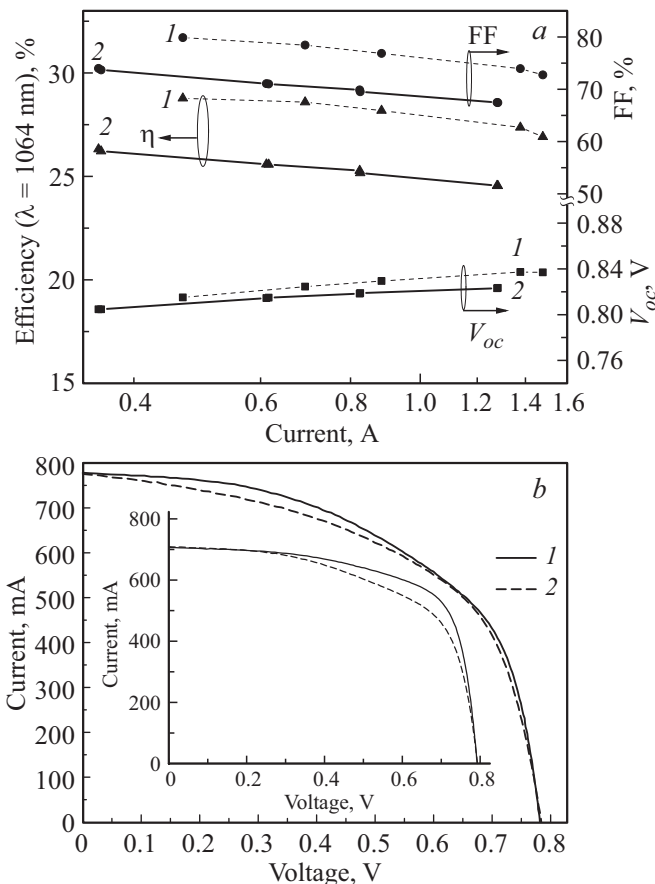


Рис. 8. Характеристики ФЭП ЛИ до монтажа (1) и после пайки (2) с использованием пасты на основе сплава PbSnAg (*a*) и Sn₄₂/Bi₅₈ (*b*). На вставке (*b*): результат использования пайки в стандартном для Sn₄₂/Bi₅₈ режиме.

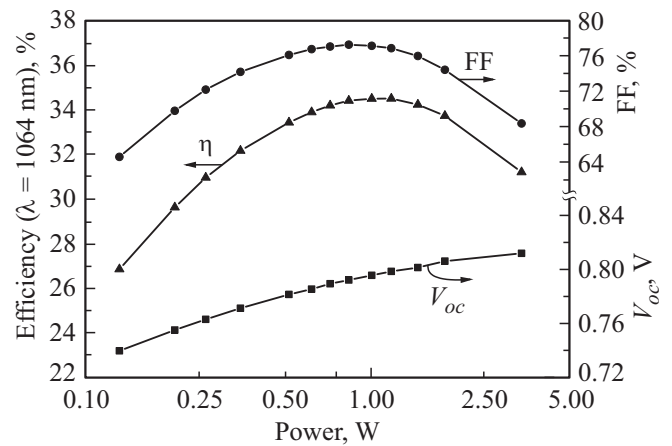


Рис. 9. Зависимости кпд, V_{oc} и FF от мощности ЛИ при равномерном облучении.

комендуемом производителем NC257-2 режиме не приводила к уменьшению напряжения холостого хода V_{oc} , но сопровождалась падением FF (вставка на рис. 8, *b*) и, следовательно, уменьшением кпд фотоэлемента. Максимально возможное сокращение продолжительности нагрева и охлаждения образца обеспечило надежный контакт паяных соединений и положительно сказалось на стабильности выходных характеристик ФЭП ЛИ. ВАХ на рис. 8, *b* подтверждает отсутствие деградации ФЭП ЛИ в процессе пайки. Применение паст с еще более низкой температурой плавления нежелательно в связи с возможностью перегрева ФЭП ЛИ в процессе облучения.

Характеристики фотоэлектрического преобразователя на основе GaInAsP/InP площадью $3.5 \times 3.5 \text{ мм}^2$ с АОП на основе ZnS/MgF₂ представлены на рис. 3 и 9. При равномерной засветке от импульсного имитатора (эквивалентная мощность лазера 1.2 Вт) получен монохроматический кпд 34.5%. Прямые измерения под лазером (неравномерное облучение) с длиной волны $\lambda = 1.064 \text{ мкм}$ не показали значительного падения кпд при тех же уровнях облучения.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-79-30035). Измерения ВИМС проводились в ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“ (ФТИ им. А.Ф. Иоффе). Авторы выражают благодарность НТЦ „Микроэлектроника“ РАН за предоставление МОСГФЭ-оборудования для проведения ростовых исследований.

Список литературы

- [1] Li Fang-Qin, Zhang Xiao-Fu, Zong Nan, Yang Jing, Peng Qin-Jun, Cui Da-Fu, Xu Zu-Yan. Chinese Phys. Lett., **26**, 114206 (2009).
- [2] Л.С. Вавилова, В.А. Капитонов, А.В. Мурашова, Н.А. Пихтин, И.С. Тарасов, И.П. Ипатова, В.А. Шукин, Н.А. Берг, А.А. Ситникова. ФТП, **33** (9), 1108 (1999).

- [3] M. Razeghi, M. Defour, F. Omnes, P. Maurel, E. Bigan, O. Acher, J. Nagle, F. Brillouet, J.C. Portal. *J. Cryst. Growth*, **93** (1–4), 776 (1988).
- [4] K. Onabe. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21** (5), 797 (1982).
- [5] M. Zarin, N. Potapovich, V. Vasil'ev, V. Khvostikov. *Book of abstracts „Saint-Petersburg OPEN 2014“* p. 207.
- [6] М.А. Зарин. *Тез. докл. 15-й Всеросс. молодежной конф. по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике* (Санкт-Петербург, 2013) с. 79.
- [7] А.Е. Маричев, В.П. Хвостиков. *Тез. докл. 15-й Всеросс. молодежной конф. по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике* (Санкт-Петербург, 2013) с. 24.
- [8] А.Е. Маричев, Р.В. Левин. *Тез. докл. Росс. молодежной конф. по физике и астрономии „Физика СПб“* (Санкт-Петербург, 2013) с. 168.
- [9] В.М. Андреев, Р.В. Левин, Б.В. Пушный, А.Е. Маричев. Заявка на патент РФ № 2017126798 от 25.07.2017.
- [10] H. Hasegawa, H.L. Hartnagel. *J. Electrochem. Soc.*, **123** (5), 713 (1976).

Редактор Л.В. Шаронова

Laser power converters ($\lambda = 1064$ nm) based on GaInAsP/InP

*V.P. Khvostikov, S.V. Sorokina, N.S. Potapovich,
R.V. Levin, A.E. Marichev, N.Kh. Timoshina,
B.V. Pushnyi*

loffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Based on the lattice-matched GaInAsP/InP heterostructures grown by metalloorganic vapor phase epitaxy, laser power converters with irradiation from the substrate side have been developed. Several antireflection coatings with a reflectance minimum at the wavelength $\lambda = 1064$ nm as well as peculiarities of chip bonding using soldering pastes with different melting temperatures are considered. The efficiency of 34.5% (1.2 W, $\lambda = 1064$ nm) is achieved for the converters with the area of 3.5×3.5 mm at uniform radiation conditions.