

Фотоэлектрические преобразователи узкополосного излучения на основе гетероструктур InGaAsP/InP

© Н.С. Потапович, М.В. Нахимович, В.П. Хвостиков[†]

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

[†] E-mail: vlkhv@scell.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 26 мая 2021 г.

В окончательной редакции 8 июня 2021 г.

Принята к публикации 8 июня 2021 г.

На основании проведенных исследований разработаны и созданы фотоэлектрические преобразователи узкополосного излучения (длины волн $\lambda \approx 1.0\text{--}1.3$ мкм) на основе гетероструктур InGaAsP/InP с эпитаксиальным $p\text{--}n$ -переходом. Определены технологические режимы, позволяющие получать методом жидкофазной эпитаксии высококачественные слои четверных твердых растворов InGaAsP, изопериодных подложкам фосфида индия в широком диапазоне составов.

Ключевые слова: фотоэлектрический преобразователь, узкополосное излучение, InGaAsP, InP, гетероструктуры, жидкофазная эпитаксия.

DOI: 10.21883/FTP.2021.11.51566.9688

1. Введение

Основной интерес к прямозонным четверным твердым растворам InGaAsP объясняется их перспективностью для создания приемников и источников излучения в оптических трактах [1–3]. Преимуществами этих соединений являются: высокое кристаллическое качество, обеспечивающее достижение близкого к 100% внутреннего квантового выхода фотоответа, возможность получения эффективных гетероструктур на основе этих материалов с использованием высокопроизводительных и относительно простых методов жидкофазной эпитаксии и диффузии из газовой фазы. При этом на базе гетероструктур InGaAsP/InP могут быть изготовлены фотоэлектрические преобразователи (ФЭП) узкополосного излучения в спектральном диапазоне от 0.80 до 1.75 мкм. Наиболее интересными из указанного спектрального диапазона являются длины волн:

– $\lambda \approx 1.06$ мкм, прежде всего за счет малой расходимости луча и нахождения в области „большого окна“ прозрачности атмосферы (0.3–1.3 мкм);

– $\lambda \approx 1.3$ мкм или 1.55 мкм, соответствующие второму и третьему окнам прозрачности в оптическом волокне, где потери минимальны и составляют 0.4 и 0.2 дБ/км.

Согласно теоретическим оценкам, КПД фотоэлектрического преобразования монохроматического излучения [4] для „идеального“ ФЭП достигает $\sim 85\%$. Теоретические оценки, сделанные в работе [5], для „реального“ фотопреобразователя на базе гетероструктур GaInAs/InP показывают, что максимальный расчетный КПД такого элемента в случае отсутствия потерь на сопротивлении контактной сетки и переднего слоя превышает 65%, а практически достижимая эффективность составляет $\sim 55\%$ (при длине волны падающего лазерного излучения $\lambda \approx 1.06$ мкм).

Настоящая работа посвящена разработке и исследованию гетероструктур InGaAsP/InP (ширина запрещенной зоны $E_g \approx 1.0\text{--}1.15$ эВ) и фотоэлектрических преобразователей на их основе, предназначенных для преобразования узкополосного излучения.

2. Описание технологии

Выращивание исследуемых эпитаксиальных гетероструктур InGaAsP/InP проводилось методом жидкофазной эпитаксии в атмосфере водорода в графитовой кассете слайдерного типа из расплава индия чистотой 5N. В качестве подложки использовались пластины фосфида индия n -типа проводимости с кристаллографической ориентацией рабочей поверхности (100). В качестве источников компонентов для расплава использовались нелегированные полупроводниковые материалы InP, InAs и GaAs. Гомогенизация раствора–расплава в отсутствие фосфора предварительно проводилась в течение 1 ч при температуре 680°C, после чего в кассету загружалась подготовленная подложка, а в расплав добавлялся источник фосфора. Температура роста четверных твердых растворов InGaAsP варьировалась в диапазоне от 600 до 650°C. С целью предотвращения эрозии поверхности фосфида индия под воздействием высоких температур за счет испарения фосфора в эпитаксиальном процессе над подложкой создавалось избыточное давление паров фосфора. Для этого в кассете формировалась дополнительная ячейка с расплавом олова и фосфидом индия, не контактирующая непосредственно с подложкой в процессе эпитаксии, но позволяющая парам фосфора поступать к ее поверхности.

3. Результаты и исследований

Жидкофазная эпитаксия позволяет стравливать поверхностный слой подложки непосредственно перед процессом эпитаксиального роста, тем самым исключается контакт незащищенной поверхности подложки с кислородом в период между обработкой подложки и процессом роста. С целью исследования влияния различных методов предэпитаксиальной обработки на качество поверхностного слоя подложки был проведен ряд процессов с использованием различных ненасыщенных расплавов-травителей в условиях, максимально приближенных к условиям роста структуры ФЭП. Сравнение проводилось с использованием данных, полученных методом фотолюминесценции (рис. 1). Использование в качестве травителя ненасыщенного расплава олова (Sn) позволяет значительно улучшить качество поверхности (увеличение интенсивности фотолюминесценции подложки InP на порядок при использовании травления оловянным расплавом). Кроме того, олово является донорной примесью и не может влиять на тип проводимости следующего слоя *n*-InP. Однако скорость травления в полностью ненасыщенном оловянном расплаве достаточно велика, поверхность после обработки несколько волнистая, видны следы травления. Для достижения планарной поверхности в травящий расплав олова добавлялся фосфид индия до уровня насыщения $\sim 90\%$. Данный шаг позволил значительно снизить скорость травления и получать зеркальную поверхность подложки перед эпитаксией.

Одной из важнейших характеристик любого гетероперехода является соответствие параметров решеток контактирующих слоев. Несмотря на то что состав жидкой фазы для четверного твердого раствора InGaAsP обычно рассчитывают исходя из изопериодности к подложке InP, расчеты являются приближенными,

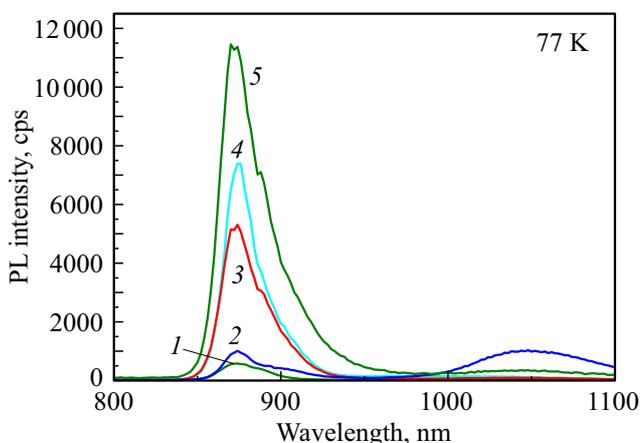


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции (PL) подложек фосфида индия (InP) без обработки (1) и с различной предэпитаксиальной обработкой: 2 — отжиг без травления; 3, 4 — травление ненасыщенным оловянным расплавом; 5 — травление насыщенным оловянным расплавом.

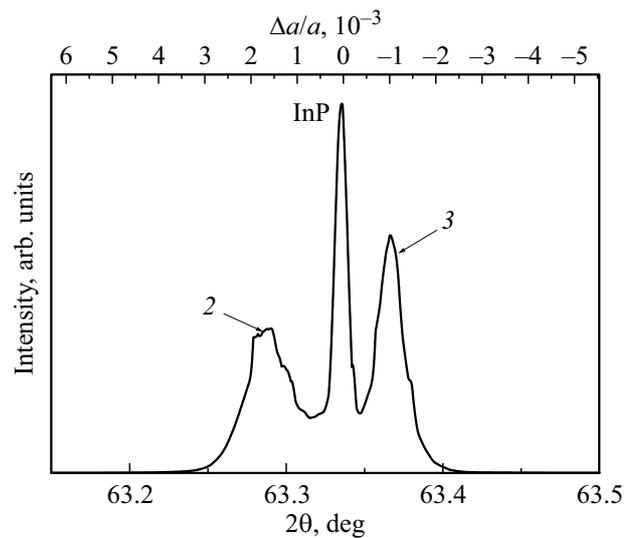


Рис. 2. Рентгеновская дифракционная кривая качания для структуры *p-n*-InGaAsP/*n*-InP. 2 — слой *p*-InGaAsP, легированный магнием (Mn) или цинком (Zn); 3 — „толстый“ базовый слой *n*-InGaAsP; центральный пик — подложка InP.

и уточнение параметров роста осуществляется экспериментально, где степень кристаллического качества полученных образцов оценивается по результатам исследования фотолюминесценции (ФЛ) и рентгеновской дифрактометрии.

На рис. 2 представлена типичная дифракционная кривая качания для фотоэлектрической структуры с *p-n*-переходом, полученной методом жидкофазной эпитаксии, где 2 — это слой *p*-InGaAsP, легированный магнием (Mn) или цинком (Zn), 3 — „толстый“ базовый слой *n*-InGaAsP, изопериодный подложке InP (центральный пик). Как видно, достигнутые значения рассогласований между эпитаксиальным слоем и подложкой в гетероструктурах InGaAsP/InP, измеренные методом рентгеновской дифрактометрии, составили $\Delta a/a \leq \pm 0.15\%$, что говорит об удовлетворительном согласовании слоев в ФЭП.

Исследование эпитаксиальной границы в выращенных гетероструктурах и контроль толщины слоев проводили методом окрашивания сколов в растворе KOH: $K_3Fe(CN)_6 \cdot H_2O$ [6]. На рис. 3 представлено типичное изображение окрашенного скола, полученное в оптическом микроскопе, где четко виден переходный дефектный слой толщиной ≤ 0.5 мкм. Таким образом, толщина базового слоя *n*-InGaAsP в ФЭП в дальнейшем составляла от 4 мкм и выше. Это позволило получать достаточно „толстые“ бездислокационные слои, что должно положительно сказываться на эффективности работы фотоэлектрических структур.

Методом жидкофазной эпитаксии был получен ряд тестовых фотоэлектрических образцов на основе гетероструктур InGaAsP/InP. Толщина базового слоя *n*-InGaAsP:Sn варьировалась от 4 до 14 мкм, концен-

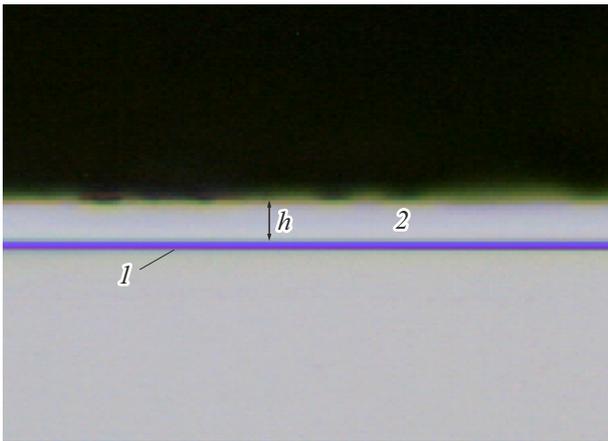


Рис. 3. Фотография скола гетероструктуры InGaAsP/InP: 1 — дефектный слой на гетерогранице; 2 — слой InGaAsP толщиной $h \approx 4$ мкм.

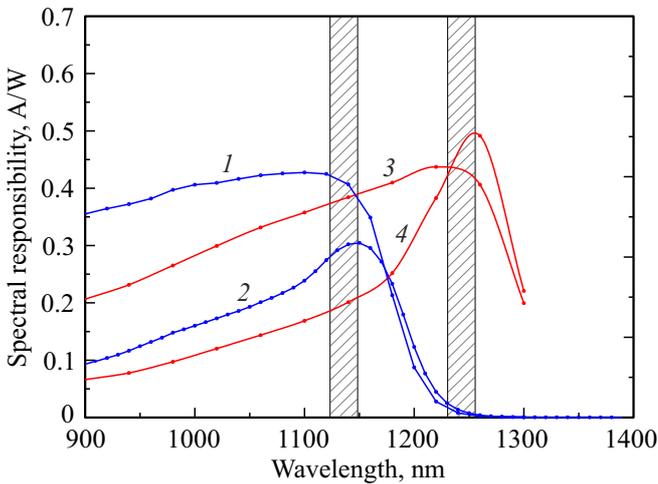


Рис. 4. Спектральная чувствительность фотоэлектрических преобразователей на основе гетероструктур $p-n$ -InGaAsP/ n -InP, где в качестве акцепторной примеси использовался магний (1, 3) или цинк (2, 4).

трация электронов (измерения проводились методом Холла) составляла $(3-6) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. В качестве акцепторов для p -слоя использовались магний (Mn) и цинк (Zn). Толщина эмиттерного слоя p -InGaAsP изменялась в диапазоне от 0.5 до 3 мкм, концентрация дырок в нем составляла $\geq 10^{19} \text{ см}^{-3}$. На рис. 4 приведен ряд спектральных характеристик тестовых структур с $p-n$ -переходом в отсутствие просветляющего покрытия.

Исследование спектральных характеристик ФЭП показало, что использование цинка (Zn) в качестве акцептора для создания эпитаксиального $p-n$ -перехода приводит к значительному снижению чувствительности в коротковолновой части спектра (рис. 4). В аналогичных образцах на основе гетероструктуры p -InGaAsP:Mg/ n -InGaAsP:Sn/InP такого эффекта не наблюдалось. При этом максимум спектральной чувстви-

тельности для образцов с цинком (Zn) относительно образцов с магнием (Mg) смещался на 30 нм в длинноволновую область при одной и той же ширине запрещенной зоны четвертого соединения InGaAsP.

В работе [7] результаты моделирования спектральных характеристик фоточувствительных структур на основе $p-n$ -переходов при разных скоростях поверхностной рекомбинации показали, что при увеличении коэффициента поглощения до 100 см^{-1} квантовый выход быстро растет и изменение скорости поверхностной рекомбинации практически не оказывает влияния на этот рост. В то же время при увеличении коэффициента поглощения до значений $\alpha = 105 \text{ см}^{-1}$ повышение скорости поверхностной рекомбинации приводит к понижению квантового выхода на 2 порядка, при этом чувствительность в максимуме спектральной характеристики уменьшается не более чем на 20%.

Таким образом, можно предположить, что в эпитаксиальных $p-n$ -структурах InGaAsP/InP при использовании в качестве легирующей примеси цинка происходит значительное увеличение скорости поверхностной рекомбинации за счет испарения поверхностных атомов фосфора при температуре эпитаксии (аналогично механизму диффузии Zn в InP) и образования нейтральных комплексов, включающих в себя атомы цинка и вакансии фосфора [8]. В то же время этого не отмечается в фотоэлектрических преобразователях, в которых в качестве легирующей примеси использовался магний. Вероятно, это происходит вследствие значительно меньшего давления паров магния по сравнению с цинком при температурах эпитаксии.

Результаты исследования фотоэлектрических образцов на основе структуры p -InGaAsP:Mg/ n -InGaAsP:Sn/ n -InP с широкозонным окном и без такового представлены на рис. 5. В инверсной структуре (подложка InP используется в качестве широкозонного окна) спектральная чувствительность составила 0.6 А/Вт без

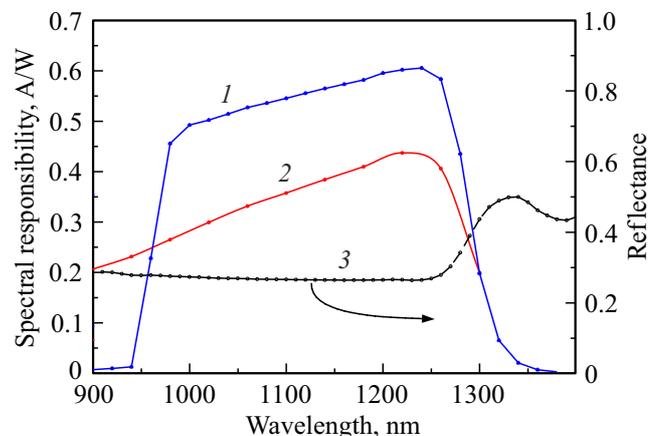


Рис. 5. Спектральная чувствительность (1, 2) и поверхностное отражение (3) фотоэлектрических образцов на основе гетероструктуры p -InGaAsP:Mg/ n -InGaAsP:Sn/ n -InP без просветляющего покрытия.

просветляющего покрытия. При этом в случае отсутствия широкозонного окна (прямая структура) величина спектральной чувствительности была заметно ниже и составила 0.44 А/Вт. С учетом увеличения фоточувствительности ФЭП при нанесении просветляющих покрытий максимальная спектральная чувствительность должна составить > 0.8 А/Вт для диапазона длин волн $\lambda = 1.1\text{--}1.25$ мкм. Данная величина сравнима с предельными значениями спектральной чувствительности, что для длин волн $\lambda = 1.1\text{--}1.25$ мкм составляет 0.89–1.01 А/Вт.

4. Заключение

Таким образом, в работе показано, что использование травления подложки ненасыщенным раствором–расплавом непосредственно перед процессом эпитаксии значительно улучшает качество выращиваемых InGaAsP/InP-гетероструктур, а выращивание методом жидкофазной эпитаксии достаточно „толстых“ четверных твердых растворов InGaAsP (> 5 мкм) в качестве базового и буферного слоев позволяет получать фотоэлектрические преобразователи, обеспечивающие высокую спектральную чувствительность (> 0.8 А/Вт) для монохроматического излучения с длинами волн от 1.1 до 1.25 мкм.

Финансирование работы

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) в рамках научного проекта № 20-08-00986.

Благодарности

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ), проект № 20-08-00986.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] В.П. Хвостиков, С.В. Сорокина, Н.С. Потапович, Р.В. Левин, А.Е. Маричев, Н.Х. Тимошина, Б.В. Пушный. ФТП, **52** (13), 1641 (2018). DOI: <http://dx.doi.org/10.21883/FTP.2018.13.46880.8926>
- [2] А.Н. Именков, В.В. Шерстнев, О.Ю. Серебренникова, Н.Д. Ильинская, Ю.П. Яковлев. ФТП, **48** (12), 1693 (2014).
- [3] А.С. Власов, В.П. Хвостиков, Л.Б. Карлина, С.В. Сорокина, Н.С. Потапович, М.З. Шварц, Н.Х. Тимошина, В.М. Лантратов, С.А. Минтаиров, Н.А. Калужный, Е.П. Марухина, В.М. Андреев. ЖТФ, **83** (7), 106 (2013).

- [4] *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, ed. by A. Luque and S. Hegedus (John Wiley & Sons, Ltd., 2003) chap. 4.
- [5] В.М. Емельянов, С.А. Минтаиров, С.В. Сорокина, В.П. Хвостиков, М.З. Шварц. ФТП, **50** (1), 125 (2016).
- [6] A.R. Clawson. *Mater. Sci. Engin.*, **31**, 1 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(00\)00027-9](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(00)00027-9)
- [7] С.А. Тарасов. Автореф. дис. докт. техн. наук (СПб., ЛЭТИ, 2016). <https://etu.ru/assets/files/nauka/dissertacii/2016/Tarasov/Doktorskaya-Tarasov-v7-23-2.pdf>
- [8] G.J. van Gurp, D.L.A. Tjaden, G.M. Fontijn, P.R. Boudewijn. *J. Appl. Phys.*, **64** (7), 3468 (1988).

Редактор Л.В. Шаронова

InGaAsP/InP photovoltaic converters for narrow-band radiation

N.S. Potapovich, M.V. Nakhimovich, V.P. Khvostikov

Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Utilizing performed research, photoelectric converters of narrow-band radiation (wavelengths $\lambda \approx 1.0\text{--}1.3$ μm) based on InGaAsP/InP heterostructures with an epitaxial $p\text{--}n$ junction have been developed and created. Technological regimes for creating by liquid-phase epitaxy high-quality layers of quaternary InGaAsP solid solutions isoperiodic to indium phosphide in a wide range of compositions have been determined.