

**Федоров И.В.¹, Маричев А.Е.², Гагис Г.С.²,
Левин Р.В.², Казанцев Д.Ю.², Попова Т.Б.²**

¹Балтийский государственный технический университет

«ВОЕНМЕХ» им. Д.Ф. Устинова»

²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН

Разработка технологии изготовления изопериодных с InP твёрдых растворов GaInAsP

Изготовлены и исследованы образцы твёрдых растворов GaInAsP изопериодичных с InP, которые могут быть материалом активной области фотоэлектрического преобразователя лазерного излучения с длиной волны 1064 нм.

Ключевые слова: инфракрасная оптоэлектроника, твёрдые растворы, газофазная эпитаксия из металлорганических соединений.

Для беспроводной передачи энергии через атмосферу, подходящим источником энергии является лазер с длиной волны 1064 нм, попадающей в одно из окон прозрачности атмосферы. Кроме того, твердотельные лазеры с длиной волны 1064 нм интересны тем, что имеют достаточно высокие КПД, большие мощности (до 10 кВт) и относительно компактные размеры.

Поэтому, актуальным становится вопрос изготовления фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) для таких источников излучения, с целью беспроводной передачи энергии в космосе и в атмосфере.

В настоящее время ФЭП для преобразования больших мощностей, могут быть изготовлены на основе полупроводниковых материалов, поскольку такие материалы достаточно устойчивы и к нагреву выше комнатной температуры, и к большим рабочим токам. Полупроводниковый материал, используемый для ФЭП больших мощностей должен обладать прямой зонной структурой, что позволит существенно повысить его КПД и снизить нежелательный нагрев, который в непрямозонных полупроводниках происходит из-за того, что осязкая часть излучения преобразуется в теплоту. Помимо прямозонности, ещё одним важным фактором в повышении КПД является оптимальный подбор ширины запрещённой зоны, которая должна соответствовать рабочей длине волны излучения. Энергия фотона с длиной волны 1064 нм имеет значение $E_P = 1.16$ эВ, ширина запрещённой зоны E_g полупроводника активной области ФЭП для такого излучения должна быть чуть меньше энергии фотона E_P , и, в зависимости от возможностей в выборе материалов, составлять 1.0 – 1.15 эВ. Согласно расчётам, проведённым с использованием параметров из [1], таким значением E_g обладают твёрдые растворы $Ga_{1-x}In_xAs_yP_{1-y}$, изопериодичные с InP и имеющие составы $x = 0.8 - 0.9$, $y = 0.3 - 0.5$, которые, согласно [2], находятся вблизи границы области несмешиваемости, соответствующей температуре 600°C, типичной для процессов эпитаксии (рис 1).

Схематическое изображение ФЭП с активным слоем $Ga_{1-x}In_xAs_yP_{1-y}$ показано на рисунке 2. Активные области ФЭП должны удовлетворять следующим требованиям:

иметь подходящую толщину, обладать высокой степенью кристаллического совершенства и высокой подвижностью носителей заряда.

Для ФЭП с $E_g = 1.15$ эВ и длиной волны подающего света равной 1064 нм на основе закона Бугера – Ламберта – Бера были рассчитаны толщины активных слоёв равные 0.575 мкм, при этой толщине слоя поглощается 99% падающего света.

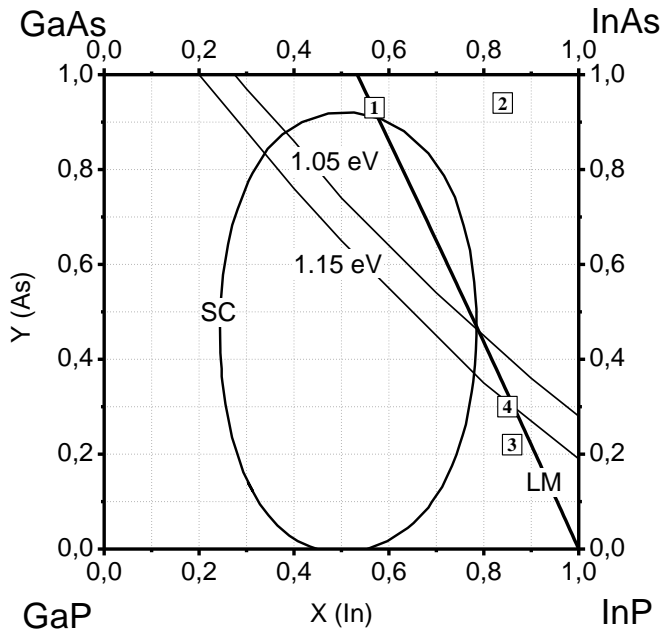


Рис. 1. Концентрационный квадрат $Ga_{1-x}In_xAs_yP_{1-y}$, SC – спиновальная изотерма для $600^\circ C$ [2], LM – линия составов, изопериодических с InP, 1.05 eV и 1.15 eV – линии составов с соответствующими значениями ширины запрещённой зоны E_g , 1 – 4 – составы исследованных в данной работе образцов (см. рис 3).

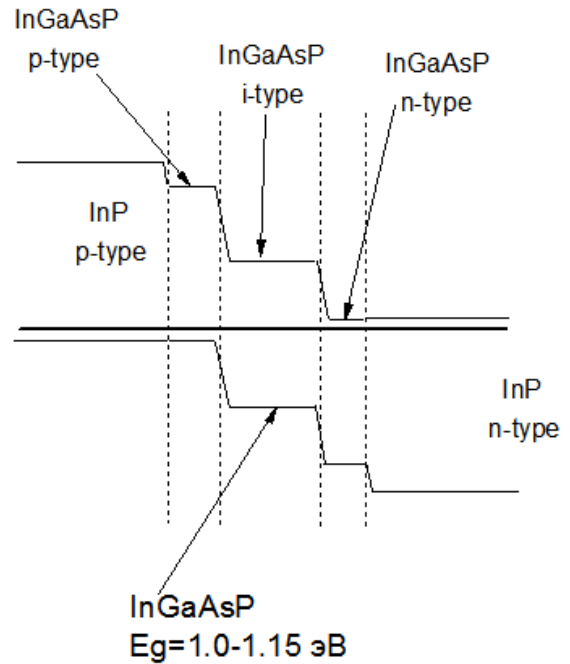


Рис. 2. Зонная диаграмма ФЭП на основе растворов с активной областью GaInAsP (i-type) изопериодичных с InP.

Слои большой толщины обладают высокой степенью кристаллического совершенства только при условии достаточно точного согласования по периоду кристаллической решётки с предыдущими слоями и подложкой. Для оценки степени согласования по периоду решётки, вводится понятие несоответствия периода решётки (НПР):

$$f = [a - a_0]/a_0 \quad (1)$$

где a – период кристаллической решётки рассматриваемого слоя, a_0 – период кристаллической решётки слоя, с которым он состыкован. Слой считается хорошо согласованным по периоду решётки, если $|f| < 1 \cdot 10^{-3}$, удовлетворительное согласование

В мировой практике изготовление эпитаксиальных слоёв $Ga_{1-x}In_xAs_yP_{1-y}$, изопериодичных с InP связано с изготовлением лазеров на длины волн $\lambda = 1300 - 1550$ нм [4, 5] для связи по оптическому волокну с соответствующими окнами прозрачности. Активные области таких лазеров представляют собой квантовые ямы GaInAsP толщинами 10 – 50 нм. Такие тонкие слои могут иметь НПР вплоть до $|f| = 3 \cdot 10^{-3}$, что не приведёт к появлению кристаллических дефектов, поскольку в данном случае возможна упругая

деформация сверхтонкого слоя, за счёт чего обеспечивается сопряжение его кристаллической решётки с кристаллической решёткой предыдущего слоя без обрыва химических связей, а следовательно – без ухудшения электрофизических характеристик. Кроме того, упругая деформация сверхтонких слоёв может приводить к сужению их области несмешиваемости, в то время как получение более толстых слоёв того же химического состава может быть затруднено.

Высокая подвижность носителей заряда в активной области может быть обеспечена в материалах высокого кристаллического совершенства, а так же отсутствием легирующих примесей (i-type) (рис. 2). Подвижность зарядов снижается, если составы твёрдых растворов попадают в область несмешиваемости [3], поэтому для изготовления требуемых ФЭП необходимо подобрать подходящие составы GaInAsP.

Расчёты изоэнергетических линий и спинопальной изотермы выполняются с использованием эмпирических параметров (рис. 1), полученных для тройных твёрдых растворов (GaInAs, GaInP, GaAsP, InAsP). Эмпирические параметры могут быть рассчитаны для твёрдого раствора заданного состава с помощью квантовомеханических приближений или определены экспериментально, но в любом случае полученные с их помощью расчёты требуют экспериментального уточнения. Для точного определения свойств полученных материалов необходимы диагностические исследования структурных и электрофизических свойств образцов твёрдых растворов с конкретным составом. В частности, такие исследования требуются для экспериментального установления границы области несмешиваемости.

В работе [4] методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (ГФЭМОС) были изготовлены гетероструктуры, содержащие слои $Ga_{1-x}In_xAs_yP_{1-y}$ с составами $x = 0.63 - 0.89$, $y = 0.24 - 0.67$ (для лазера с рабочей длиной волны $\lambda = 1.3 \mu m$), в работе [5] получены сверхтонкие слои с составами $x = 0.72$, $y = 0.56 - 0.58$ (для лазера на длину волны $\lambda = 1.55 \mu m$). Диапазон составов GaInAsP изопериодичных с InP, отвечающий длинам волн около 1 мкм ($x = 0.8 - 0.9$, $y = 0.3 - 0.5$) остаётся мало изученным, соответственно, технологии получения составов данного диапазона методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений – мало развиты. В случае, если требуемые составы попадают в область несмешиваемости, получение слоёв соответствующих твёрдых растворов достаточной толщины становится затруднительным. Близость области несмешиваемости может влиять на воспроизводимость результатов (малейшие отклонения в параметрах эпитаксиального роста в данном случае могут оказаться критичными), поэтому актуальны исследования по подбору режимов эпитаксиального выращивания данных материалов.

Метод газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений основан на осаждении требуемых компонентов из их летучих соединений с углеводородными радикалами (металлоорганические соединения) или с водородом (гидриды).

В данной работе в качестве поставщиков требуемых компонентов третьей группы использовались триэтилгаллий (TEGa) и триметилиндий (TMIn) находящиеся при температуре 17°C, в качестве поставщиков элементов пятой группы – гидриды арсин (AsH_3) и фосфин (PH_3). Слои $Ga_{1-x}In_xAs_yP_{1-y}$ на подложках InP были получены в широком диапазоне составов $x = 0.57 - 0.87$, $y = 0.07 - 0.93$, составы измерялись на рентгеновском микроанализаторе «Сатебах» фирмы Сатеса. Эпитаксиальный рост осуществлялся на установке AIX200 фирмы AIXTRON при температуре 600°C и давлении 100 мбар. В качестве газа-носителя использовался водород с точкой росы не выше -100 °C, общий поток водорода составлял 5 л/мин. Структуры выращивались на подложках InP(001):Te разориентированных на 4° в направлении [111], концентрация электронов в подложках составляла $n = (1 - 5) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Перед получением эпитаксиальных слоёв GaInAsP

выращивались буферные слои InP толщиной до 1000 нм. Полученные образцы были исследованы методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС), дающей распределение компонентов по толщине исследуемого образца. Значения НПП f , приведённые в данной работе, рассчитывалось по измеренному с помощью «Самбах» составу $Ga_{1-x}In_xAs_yP_{1-y}$, для чего сначала вычислялся параметр решётки полученного слоя с использованием правила Вегарда:

$$a(x,y) = a_{GaAs} \cdot (1-x) \cdot y + a_{GaP} \cdot (1-x) \cdot (1-y) + a_{InAs} \cdot x \cdot y + a_{InP} \cdot x \cdot (1-y), \quad (2)$$

а далее вычислялось НПП f по выражению (1) между слоем $a(x,y)$ и подложкой a_{InP} . Параметры решётки бинарных соединений при этом брались из источника [1].

Ранее нами были получены ФЭП на основе твёрдого раствора $In_{0.87}Ga_{0.13}As_{0.47}P_{0.53}$ с $E_g \sim 1.0$ эВ и квантовой эффективностью 50 % в диапазоне 0.95 – 1.25 мкм. Однако, интерес представляют материалы с большим значением E_g (вплоть до 1.15 эВ) [6], поскольку они позволяют более эффективно преобразовывать излучение с энергией фотона 1.16 эВ, однако с получением материалов, соответствующих большим значениям E_g возникают определённые трудности. Требуется большие значения потоков элементов пятой группы, при этом, возникают проблемы с однородностью распределения фосфора и мышьяка по площади [5].

Преобладание количества соединений с элементами пятой группы над количеством соединений с элементами третьей группы выражается коэффициентом V/III, который равен отношению суммарных молярных потоков или суммарных парциальных давлений в реакторе соединений с элементами пятой группы (AsH_3 , PH_3) к таковым у соединений с элементами третьей группы ($TEGa$, $TMIIn$). Наиболее высокие значения V/III требуются при выращивании материалов, содержащих большое количество фосфора, поскольку фосфин разлагается хуже, чем арсин, и его надо подавать в достаточно больших количествах.

Согласно проведённым в данной работе исследованиям, в диапазоне составов с $y > 0.5$ ($\lambda > 1300$ нм) достаточно легко достигается высокая степень однородности слоёв по толщине при V/III = 28, как и для хорошо согласованных эпитаксиальных слоёв (рис. 3а), так и в случаях $|f|$ до $3 \cdot 10^{-3}$. При V/III = 192, большие НПП $|f| \sim 10^{-2}$ влияют на резкость гетерограницы, однако распределение компонентов по толщине слоя остаётся однородным (рис. 3б).

В диапазоне составов $y < 0.5$ ($\lambda < 1300$ нм) достаточно трудно добиться высокой степени согласования по периоду решётки и достичь однородного распределения компонентов по толщине слоя (рис. 3в) не смотря на более высокие V/III = 44. Относительной однородности удаётся достичь только при V/III = 95 и выполнении условий удовлетворительного согласования ($|f| < 1 \cdot 10^{-3}$) (рис. 3г).

Номера образцов на рисунках 3 а-г соответствуют номерам точек на рисунке 1, составы образцов 1-4 на рисунок 1 нанесены согласно данным, полученным с помощью «Самбах».

Полученные в данной работе результаты позволяют надеяться на получение ФЭП с более высокой квантовой эффективностью, чем у полученного ранее образца, который имел составы, более близкие к границе области несмешиваемости. Повышение квантовой эффективности ожидается за счёт подбора более оптимального значения E_g .

Авторы работы выражают глубокую благодарность сотрудникам ФТИ им. А. Ф. Иоффе (Ioffe Institute): Пушному Б. В., Васильеву В. И., Беру Б. Я., Трошкову С. И. за помощь в подготовке текста, получении и диагностическом исследовании образцов.

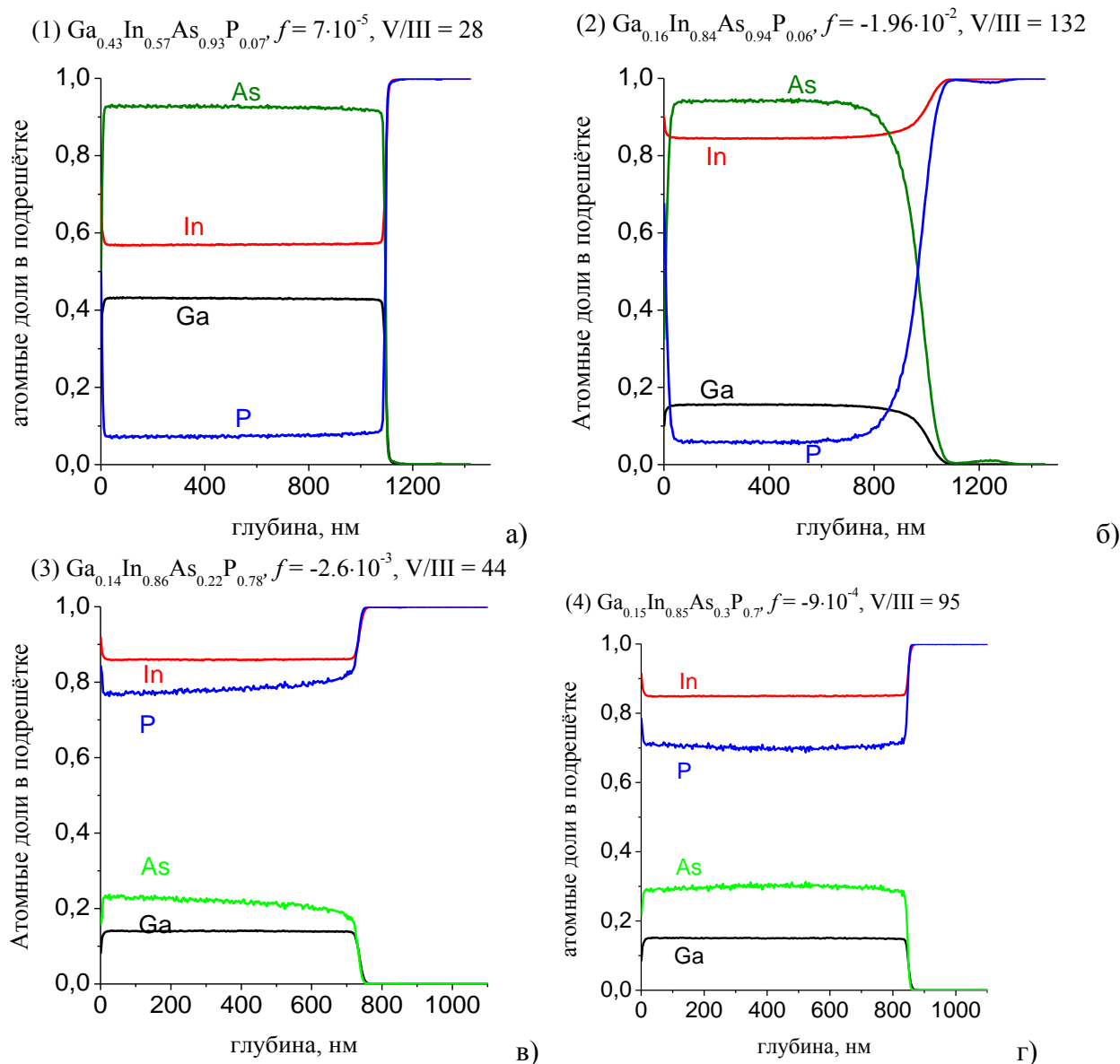


Рис. 3. Распределение компонентов по глубине изготовленных образцов GaInAsP/InP, полученное методом ВИМС

Библиографический список

1. I. Vurgaftman, J. R. Meyer and L. R. Ram-Mohan. Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys. *J. App. Phys.* 89(11) 5815-5875 (2001).
2. K. Onabe. Calculation of Miscibility Gap in Quaternary InGaPAs with Strightly Regular Solution Approximation. *Jpn. J. Appl. Phys.* 21(5) 797-798 (1982).
3. E. Kuphal, A. Pocker. LPE growth of high purity InP and $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}_{1-y}\text{As}_y$. *J. Cryst. Growth* 58 (1982) p.133.
4. Po-Hsun Lei. Effect of GaInP intermediate barrier in 1.3 μm compressive-strained GaInAsP/GaInAsP multiple-quantum-wells laser diodes. *Optics Communications* 273 pp. 532-537 (2007).
5. S. Jochum, E. Kuphal, V. Piataev, H. Burkhard. Very high compositional homogeneity of 1.55 μm strain-compensated InGaAsP MQW structures by MOVPE under N_2 atmosphere. *J. Crys. Growth* 195 (1998) pp. 637-643
6. А.Е. Маричев, Р.В. Левин, А.Б. Гордеев, Г.С. Гагис, В.И. Кучинский, Н.Д. Прасолов, Н.М. Шмидт. Особенности технологии InGaAsP/InP наногетероструктур для преобразователей лазерного излучения с длиной волны 1064 нм. *НАНОТЕХНОЛОГИИ: РАЗРАБОТКА, ПРИМЕНЕНИЕ - XXI ВЕК.* 8(3) 27-31 (2016)