

# Длинноволновые фотодиоды на основе твердых растворов $Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y}$ с составом вблизи границы области несмешиваемости

© И.А. Андреев, Е.В. Куницына, М.П. Михайлова, Ю.П. Яковлев

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

(Получена 8 июня 1998 г. Принята к печати 9 июня 1998 г.)

Исследована возможность получения методом жидкофазной эпитаксии твердых растворов  $Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y}$ , изопериодных GaSb, вблизи границы области несмешиваемости. Изучен эффект влияния кристаллографической ориентации подложки на состав выращиваемых твердых растворов, наблюдался рост концентрации индия от 0.215 до 0.238 в твердой фазе  $Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y}$  в ряду (100), (111)A, (111)B ориентаций подложки. Изменение состава твердого раствора приводит к сдвигу длинноволнового края спектрального распределения фоточувствительности. Использование подложки GaSb(111)B позволило, не снижая температуры эпитаксии, увеличить содержание индия в твердой фазе до 23.8% и создать длинноволновые фотодиоды со спектральной границей чувствительности  $\lambda_{th} = 2.55$  мкм. Описаны особенности технологии и основные характеристики таких фотодиодов. Предложенный технологический метод может быть перспективен для создания оптоэлектронных приборов (лазеров, светодиодов, фотодиодов) на основе твердых растворов  $Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y}$  с красной границей до 2.7 мкм.

## 1. Введение

Спектральный диапазон 1.8 ÷ 3.0 мкм представляет интерес для задач лазерной диодной спектроскопии газов и молекул [1], систем лазерной дальнометрии [2], а также медицинских применений [3] и задач экологического мониторинга. Использование спектрального окна 2.2 ÷ 2.4 мкм особенно привлекательно для задач газового анализа, поскольку в этом спектральном диапазоне такие атмосферные загрязнители как  $CH_4$ , CO,  $NO_2$  и  $H_2CO$  имеют сильные линии поглощения, в то время как полосы поглощения паров воды и углекислого газа слабы [4].

Наиболее перспективными материалами для изготовления оптоэлектронных приборов в спектральном диапазоне 1.8 ÷ 3.0 мкм являются многокомпонентные твердые растворы на основе антимонида галлия (GaSb). Однако для твердых растворов  $Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y}$  существует обширная область составов, недоступных для получения их методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ), так называемая область несмешиваемости [5]. Твердый раствор  $Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y}$  может быть получен методом ЖФЭ на подложке GaSb изопериодным к GaSb только в диапазоне  $0 < x < 0.29$  (ширина запрещенной зоны  $E_g \simeq 0.72 \div 0.50$  эВ), т.е. близкого к GaSb состава, и в диапазоне  $0.74 < x < 1$  ( $E_g \simeq 0.30 \div 0.24$  эВ), т.е. близкого к InAs состава [6].

В работе [7] были представлены первые длинноволновые лазерные структуры на подложке GaSb на основе твердых растворов  $Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y}$  вблизи границы области несмешиваемости (длина волны  $\lambda = 2.5$  мкм). Однако до настоящего времени в литературе были описаны фотодиоды на основе таких твердых растворов, работающие при комнатной темпера-

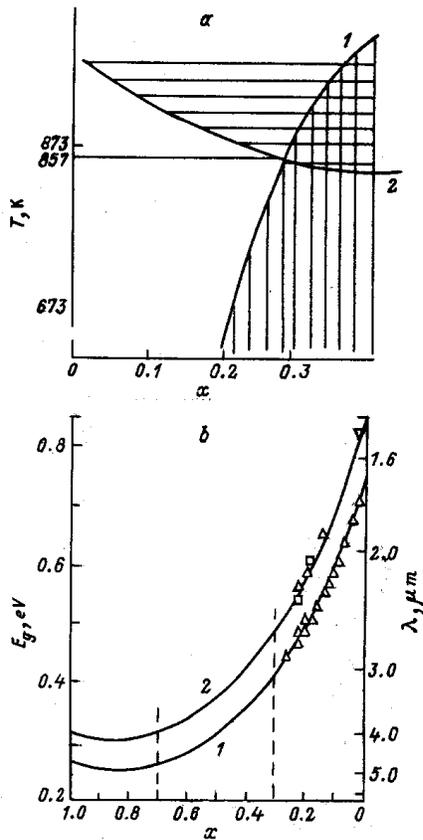
туре, с граничной длиной волны  $\lambda_{th}^1$ , не превышающей 2.3 ÷ 2.4 мкм [8–10].

В данной работе впервые сообщается о создании методом ЖФЭ более длинноволновых фотодиодов с граничной длиной волны  $\lambda_{th} = 2.55$  мкм на основе твердых растворов  $Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y}/GaSb$  с составом вблизи границы области несмешиваемости. Описаны особенности технологии и основные характеристики таких фотодиодов.

## 2. Особенности жидкофазной эпитаксии твердых растворов $Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y}/GaSb$ вблизи границы области несмешиваемости

Технологический процесс выращивания четверных твердых растворов  $Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y}$  вблизи границ области несмешиваемости имеет ряд особенностей, которые усложняют получение таких соединений. На рис. 1, а представлены как функции температуры  $T$  два независимых ограничения на получение изопериодных к GaSb твердых растворов GaInAsSb — по спинопальному распаду (кривая 1) и по условию молекулярности (кривая 2) [6]. Первое ограничение вытекает из условий фазового равновесия твердое тело (I)–твердое тело (II). В области спинопального распада твердые растворы диффузионно неустойчивы. Второе ограничение вытекает из условий фазового равновесия расплав–твердое тело. Как видно из рис. 1, а, для увеличения содержания In в таких твердых растворах необходимо понижение температуры эпитаксии. По мере обогащения расплава индием и мышьяком для подавления растущей тенденции

<sup>1</sup> Граничной длиной волны  $\lambda_{th}$  принято считать длину волны, на которой чувствительность составляет 10% от максимальной.



**Рис. 1.** *a* — область существования изопериодных твердых растворов  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}/\text{GaSb}$  ( $y \approx 0.9x$ ), имеющих ограничение по спинопальному распаду (1), по условию молекулярности [6] (2). *b* — зависимость ширины запрещенной зоны твердого раствора  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  от содержания In в твердой фазе  $x$  при 300 (1) и 77 К (2).

к растворению подложек GaSb необходимо значительное переохлаждение системы (более 10 К) [11]. Такое переохлаждение приводит к увеличению доли объемной кристаллизации в расплаве. Следовательно, период решетки растущего эпитаксиального слоя изменяется. Поэтому в данной работе мы попытались использовать возможность увеличения содержания In в таких твердых растворах только за счет изменения ориентации подложки без изменения температуры эпитаксии.

Для расчета диаграмм фазовых равновесий мы использовали метод, основанный на предложенной в работе [12] оригинальной термодинамической модели.

Расчет ширины запрещенной зоны  $E_g$  твердых растворов  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ , изопериодных к GaSb ( $y \sim 0.9x$ ), в зависимости от содержания In в твердой фазе,  $E_g = f(x)$ , при 300 К проводился по интерполяционной формуле [13]

$$E_g(x) = 0.725(1-x) + 0.29x - 0.6x(1-x). \quad (1)$$

Как видно из зависимостей на рис. 1, *b*, построенных на основании расчетов по формуле (1), увеличение

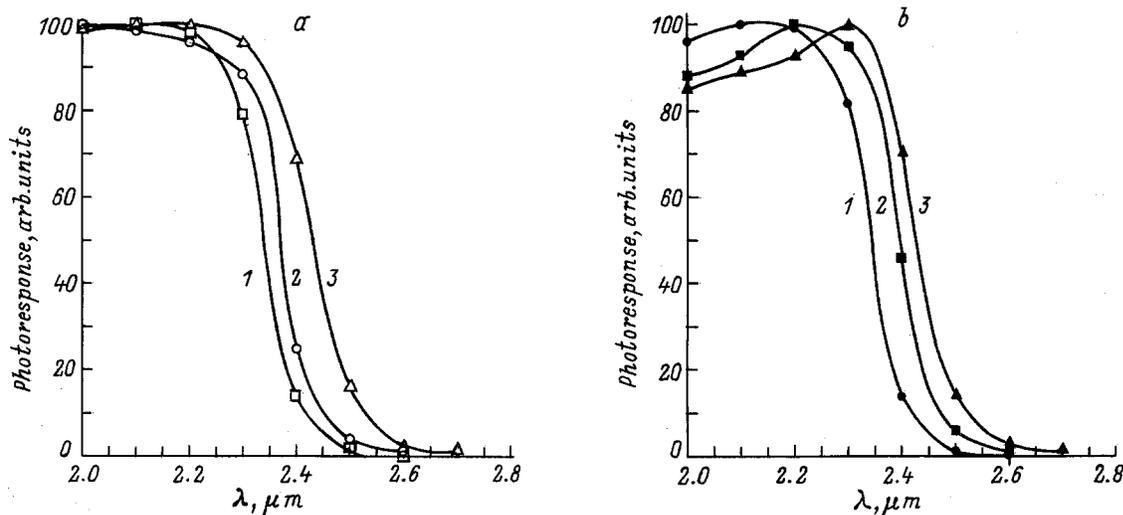
содержания индия в твердом растворе приводит к уменьшению  $E_g$ . Следовательно, для сдвига  $\lambda_{\text{th}}$  фотоприемника в более длинноволновую часть спектра необходимо в активной области использовать твердые растворы  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ , как можно более обогащенные In, т.е. с составом вблизи границы области несмешиваемости.

Исследуемые структуры выращивались методом ЖФЭ на подложках GaSb *n*-типа проводимости, легированных теллуром (Te) до концентрации  $(1 \div 5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , различной ориентации: (100), (111)А и (111)В. В качестве компонентов шихты для эпитаксиальных слоев  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  использовались бинарные соединения InSb, GaSb, InAs. Преднамеренно не легированный твердый раствор  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  обычно имеет *p*-тип проводимости, поэтому для получения эпитаксиальных слоев *n*-типа проводимости с концентрацией  $\sim 10^{15} \div 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , используемых далее для создания фотодиодных структур, легирование осуществлялось при помощи Te, содержащегося в навеске GaSb. Рост слоев проводился в атмосфере водорода в высококачественной графитовой кассете пенального типа в горизонтальном реакторе. Рост слоев инициировался созданием переохлаждения расплава до его сдвига на подложку. Температура эпитаксии  $T_e = 597^\circ\text{C}$ , при которой возможно получение изопериодных твердых растворов, была определена экспериментально.

Рентгенографические исследования показали хорошее качество выращенных слоев, изопериодных с GaSb. При этом рассогласование постоянных решетки слоя и подложки было мало ( $\Delta a/a < 8 \cdot 10^{-4}$ ). Химический состав твердых растворов определялся на рентгеновском микроанализаторе JXA-5 "Camebax".

Нами наблюдался интересный эффект влияния кристаллографической ориентации подложки на состав получаемых твердых растворов. Наши результаты показывают рост концентрации индия от 0.215 до 0.238 в твердой фазе  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  в ряду (100), (111)А, (111)В ориентаций подложки GaSb, в то время как состав жидкой фазы и все технологические условия оставались неизменными. Такое изменение состава твердого раствора приводит к сдвигу длинноволнового края спектрального распределения fotocувствительности, что наблюдалось нами для трех типов структур на основе  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ , выращенных из жидкой фазы одного и того же молекулярного состава на подложках с различной ориентацией при  $T_e = 597^\circ\text{C}$  (рис. 2, *a*). Эта закономерность подобна эффекту изменения содержания In в жидкой фазе (рис. 2, *b*). При выращивании твердых растворов  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  на подложках GaSb (100) при  $T_e = 597 \div 600^\circ\text{C}$  нам не удавалось получить структуры с граничной длиной волны  $\lambda_{\text{th}}$  более 2.4 мкм, в то время как использование подложки GaSb (111)В позволило достичь  $\lambda_{\text{th}} = 2.55$  мкм.

Такой эффект влияния кристаллографической ориентации подложки может быть объяснен с энергетической точки зрения большей трудностью образования зародышей на грани (100), так как для величины поверхностной



**Рис. 2.** Спектральное распределение фоточувствительности структур на основе твердых растворов  $Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y}$ , выращенных при температуре  $T_e = 597^\circ\text{C}$ . *a* — рост из одного и того же состава жидкой фазы на подложках GaSb ориентации: 1 — (100), 2 — (111)A, 3 — (111)B; содержание In в твердой фазе  $x = 0.212$  (1), 0.226 (2), 0.238 (3). *b* — рост из жидкой фазы различного состава на подложках GaSb (111)B; содержание In в твердой фазе  $x = 0.216$  (1), 0.225 (2), 0.235 (3).

энергии  $\gamma$  основных граней подложки для полупроводников  $A^{III}B^V$  выполняется соотношение [14]

$$\gamma(111) = \gamma(100)/\sqrt{3}. \quad (2)$$

Соответственно, работа образования зародышей при эпитаксиальном росте больше для грани (100), чем для (111). Кроме того, на структуру слоев оказывает влияние полярность свойств подложки в направлении (111), что объясняется особенностями строения плоскостей (111)A и (111)B и зародышеобразования на них.

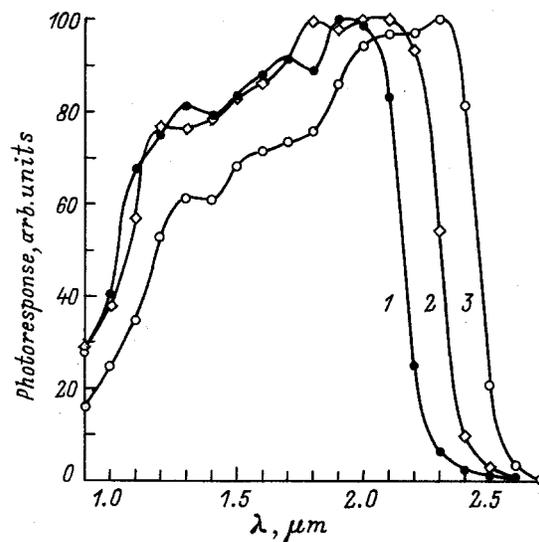
### 3. Фотодиоды с красной границей спектральной чувствительности 2.55 мкм

Для создания высокоэффективного длинноволнового фотодиода на основе твердого раствора  $Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y}$  с максимальным содержанием In необходимо было дополнительно решить ряд технологических проблем, таких как выращивание "широкозонного" окна GaAlAsSb для эффективного ввода излучения в структуру, а также снижение концентрации основных носителей в активной области для получения приборов с хорошим быстродействием.

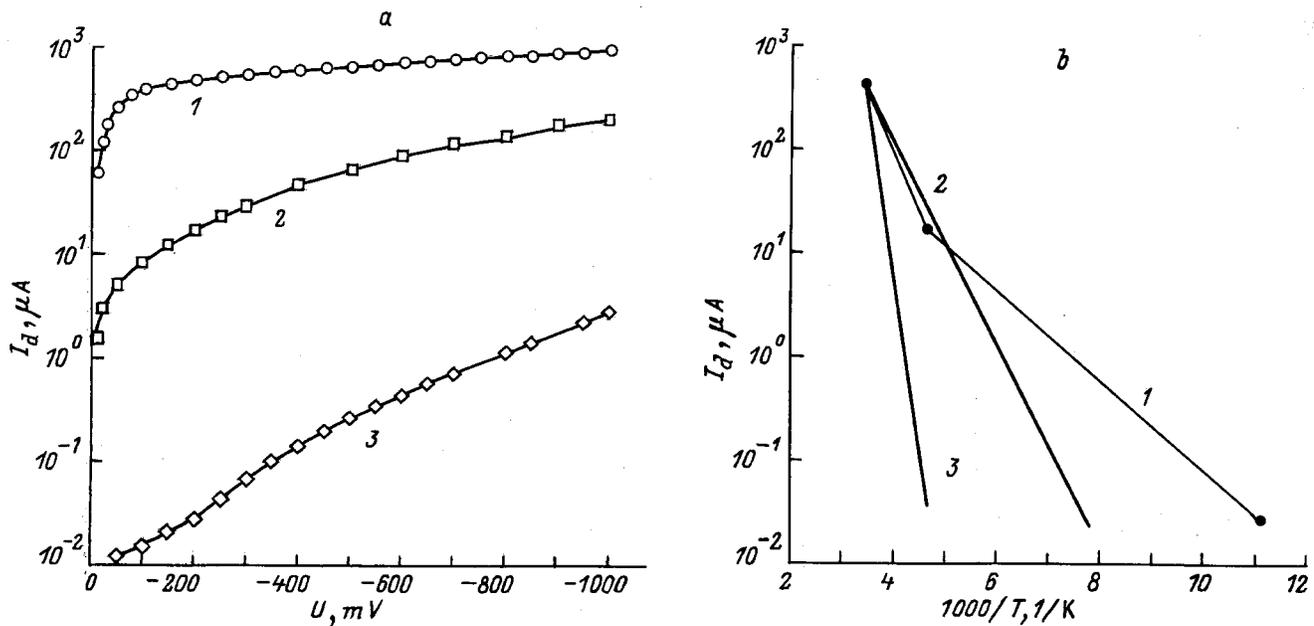
Нами были созданы и подробно исследованы фотодиоды на основе гетероструктур  $n\text{-GaSb}/n\text{-Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}/P^+\text{-Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ , выращенных на подложке с ориентацией (111)B. В активной области нами использовался твердый раствор  $Ga_{0.765}In_{0.235}As_{0.21}Sb_{0.79}$  ( $E_g = 0.51$  эВ, толщина 2.5 мкм), а в качестве широкозонного окна — твердый раствор  $Ga_{0.66}Al_{0.34}As_{0.025}Sb_{0.975}$  ( $E_g = 1.2$  эВ, толщина 1.5 мкм). На основе выращенных слоев методом стандартной

фотолитографии создавались образцы меза-фотодиодов с диаметром чувствительной площадки 1.0 мм.

Спектральное распределение чувствительности типичного фотодиода для трех температур представлено на рис. 3. Как видно из рисунка, граничная длина волны равна 2.55 мкм при комнатной температуре. Температурный коэффициент изменения ширины запрещенной зоны, определенный в диапазоне температур  $T = 90 \div 295$  К, составил величину  $\alpha = -3.3 \cdot 10^{-4}$  эВ  $\cdot$  К $^{-1}$ . Оцененный нами температурный коэффициент сдвига длинноволнового края спектральной чувствительности на половине ее амплитуды ( $\lambda_{(1/2)\text{max}}$ ) имеет значение 1.6 нм  $\cdot$  К $^{-1}$ .



**Рис. 3.** Спектральное распределение фоточувствительности длинноволнового гетерофотодиода GaSb/GaInAsSb/GaAlAsSb при температурах  $T = 90$  (1), 215 (2) и 295 К (3).



**Рис. 4.** *a* — зависимости темного тока  $I_d$  от обратного напряжения смещения  $U$  длинноволнового гетерофотодиода GaSb/GaInAsSb/GaAlAsSb при температурах  $T = 295$  (1), 215 (2), 90 К (3). *b* — температурные зависимости темновых токов: 1 (точки) — эксперимент, 2 — теоретическая кривая для генерационно-рекомбинационного тока, 3 — теоретическая кривая для диффузионного тока.

Токковая монохроматическая чувствительность в максимуме спектра ( $\lambda_{\max} = 2.2 \div 2.4$  мкм) составила величину  $S_\lambda = 1.1 \div 1.2$  А/Вт, что соответствует квантовой эффективности  $0.6 \div 0.7$ . Такой результат можно оценивать как хороший, поскольку нами не использовались специальные антиотражающие покрытия.

Измерение вольт-фарядных характеристик показало, что распределение примеси в гетероструктуре резкое, концентрация основных носителей в активной области была мала и составила  $n = (3 \div 5) \cdot 10^{15}$  см $^{-3}$ . Емкость фотодиода при полном диаметре в 1.2 мм и нулевом обратном смещении имеет значение 450 пФ. Быстродействие фотодиода определялось в нашем случае RC-компонентой и при работе на нагрузку  $R_l = 50$  Ом время отклика не превышало значения 50 нс, что является хорошим результатом для фотодиодов с таким диаметром рабочей площадки. Отметим, что полученное значение емкости в 4  $\div$  5 раз ниже, чем сообщалось, например, в рекламном проспекте фирмы EPIAXX, в котором описаны фотодиоды на основе твердых растворов Ga $_{0.82}$ In $_{0.18}$ As/InP с красной границей  $\lambda_{th} = 2.55$  мкм, созданные методом гидридной газофазной эпитаксии [15]. При диаметре в 1.0 мм фотодиоды EPIAXX имеют емкость 1400  $\div$  1800 пФ.

Кроме того, существуют требования к низкой величине обратного темного тока ( $I_d$ ) фотоприемника, поскольку чувствительность фотодетектора определяется темновым током  $I_d$  (фотодиодный режим) или шунтирующим сопротивлением  $R_0 = (dU/dI)_{U=0}$  (фотовольтаический режим). Оба параметра сильно зависят от

значения ширины запрещенной зоны ( $E_g$ ) применяемого твердого раствора и механизма протекания темного тока

$$I_d \sim \exp(-E_g/nkT), \quad (3)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура,  $n$  — параметр, который определяется природой темного тока и изменяется от  $n = 1$  (механизм межзонной рекомбинации) до  $n = 2$  (механизм генерации-рекомбинации). Следовательно, представляется необходимым изучение механизма темновых токов в структуре  $n$ -GaSb/ $n$ -Ga $_{1-x}$ In $_x$ As $_y$ Sb $_{1-y}$ / $P^+$ -Ga $_{1-x}$ Al $_x$ As $_y$ Sb $_{1-y}$ . Нами исследовались прямые и обратные вольт-амперные характеристики при различных температурах. Типичные зависимости темнового тока от обратного смещения при трех температурах показаны на рис. 4, *a*. На рис. 4, *b* показана температурная зависимость обратного тока при смещении  $U = -0.2$  В (темные точки). Там же показан расчетный ход температурных зависимостей для генерационно-рекомбинационного (ГР) и диффузионного (Д) механизмов тока. Очевидно, что экспериментальные данные наилучшим образом согласуются с зависимостью для ГР тока. Ток такой природы имеет температурную зависимость вида  $I \sim T^{3/2} \exp(-E_g/2kT)$ . Энергия активации для этой зависимости составила величину  $E_A = 0.3$  эВ, что близко к половине значения ширины запрещенной зоны материала активной области фотодиода (GaInAsSb,  $E_g(0) \simeq 0.6$  эВ). Отклонение экспериментальной зависимости от расчетной для ГР тока при низких температурах связано с возра-

станием влияния туннельной компоненты темного тока [16], температурная зависимость которой более слабая и которая становится определяющей в узкозонных материалах при высоких напряжениях и низких температурах.

При комнатной температуре для обратных напряжений свыше  $0.2 \div 0.5$  В зависимость  $I(U)$  слабая ( $I \sim W \sim U^{1/2}$ ) и описывается соотношением для ГР тока

$$I = qn_iWA/\tau_{\text{eff}}, \quad (4)$$

где  $q$  — заряд электрона,  $A$  — площадь  $p$ - $n$ -перехода,  $W$  — ширина слоя объемного заряда,  $n_i$  — собственная концентрация носителей заряда,  $\tau_{\text{eff}}$  — эффективное время жизни неосновных носителей заряда. При значениях  $n_i = 4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  и  $W \sim 1 \text{ мкм}$  из экспериментальной величины тока получим  $\tau_{\text{eff}} = 7 \cdot 10^{-7} \text{ с}$ , что близко к излучательному времени жизни для твердых растворов GaInAsSb. Плотность обратного темного тока для типичных диодов составила  $j = (0.8 \div 5) \cdot 10^{-2} \text{ А/см}^2$  при  $U = -(0.2 \div 0.5) \text{ В}$ .

Анализ прямых ветвей ВАХ показал, что ток аналитически может быть представлен зависимостью  $I \sim \exp(qU/nkT)$ , где  $n$  увеличивается с понижением температуры от  $n = 1.9$  до значения  $n = 2.8$ . Это свидетельствует о смене механизма прохождения темного тока от генерационно-рекомбинационного к туннельному. Значение плотности обратного темного тока достаточно велико по сравнению с ожидаемым. Дальнейшее уменьшение темного тока может быть достигнуто при улучшении технологии создания фотодиодных структур, например, при использовании в активной области редкоземельных элементов для снижения концентрации примесей [17], или при использовании нейтрального растворителя (Pb) [18] при выращивании GaInAsSb. Кроме того, как было показано нами в [19], уменьшение величины поверхностных токов утечки, вносящих значительный вклад в общий ток, может быть достигнуто с помощью пассивации структур в водных сульфидных растворах.

## Заключение

Разработана воспроизводимая технология выращивания четверных твердых растворов  $Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y}$  на подложке GaSb вблизи границы области несмешиваемости. Использование подложки GaSb (111)В позволило, не снижая температуры эпитаксии, увеличить содержание индия в твердой фазе до 23.8% и создать длинноволновые фотодиоды, спектральная граница чувствительности которых составляет  $\lambda_{\text{th}} = 2.55 \text{ мкм}$  и плавно спадает до  $\lambda = 2.7 \text{ мкм}$ . Предварительные исследования показали, что предложенный технологический метод может быть перспективен для создания оптоэлектронных приборов (лазеров, светодиодов, фотодиодов) на основе твердых растворов  $Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y}$  с красной границей чувствительности до 2.7 мкм.

## Список литературы

- [1] A.I. Nadezhdinski, A.M. Prokhorov. *Applications Tunable Diode Lasers* [SPIE, **1724** (1992) p. 2].
- [2] M. Kavaya. *Laser Focus World*, N 1, 27 (1991).
- [3] J. Lucas. *Infr. Phys.*, **25**, N 1/2, 227 (1985).
- [4] R.H. Pierson, A.N. Fletcher. *Analytical Chem.*, **28**, N 8, 1218 (1956).
- [5] А.Н. Баранов, А.Н. Именков, О.П. Капранчик, А.М. Литвак, Н.А. Чарыков, Ю.П. Яковлев. *Письма ЖТФ*, **16**, 19 (1990).
- [6] А.Н. Баранов, А.А. Гусейнов, А.М. Литвак, А.А. Попов, Н.А. Чарыков, В.В. Шерстнев, Ю.П. Яковлев. *Письма ЖТФ*, **16**, вып. 5, 33 (1990).
- [7] А.Н. Баранов, Е.А. Гребенщикова, Б.Е. Джуртанов, Т.Н. Данилова, А.Н. Именков, Ю.П. Яковлев. *Письма ЖТФ*, **14**, вып. 20, 1839 (1988).
- [8] J.C. DeWinter, M.A. Pollack, A.K. Srivastava, J.L. Zyskind. *J. Electron. Mater.*, **14**, N 6, 729 (1985).
- [9] И.А. Андреев, М.А. Афраилов, А.Н. Баранов, В.Г. Данильченко, М.А. Мирсагатов, М.П. Михайлова, Ю.П. Яковлев. *Письма ЖТФ*, **12**, вып. 21, 1311 (1986).
- [10] E. Tournie, J.-L. Lazzari, E. Villemain, A. Joullic, L. Gouskov, M. Karim, I. Salesse. *Electron. Lett.*, **27**, N 14, 1237 (1991).
- [11] А.Э. Бочкарев, Л.М. Долгинов, Л.В. Дружинина, З.Б. Капаназде. В сб.: *Полупроводники и гетеропереходы*, под ред. А.И. Розенталя (Таллин, Валгус, 1987) с. 3.
- [12] А.М. Литвак, Н.А. Чарыков. *ЖФХ*, **64**, вып. 9, 2331 (1990).
- [13] F. Karota, H. Mani, J. Bhan, Fen Jia Hua, A. Joullic. *Rev. Phys. Appl.*, **22**, N 11, 1459 (1987).
- [14] У.М. Кулиш. *Рост и электрофизические свойства пленок полупроводников (жидкофазная эпитаксия)* (Элиста, Калм. кн. изд-во, 1976).
- [15] *Рекламный проспект фирмы EPITAXX: High Sensitivity 2.5 μm Cutoff Wavelength InGaAs Photodiodes.*
- [16] J.L. Moll. In: *Physics of Semiconductors* (McGraw Hill, N.Y., 1964).
- [17] Н.Т. Баграев, А.Н. Баранов, Т.И. Воронина, Ю.Н. Толпаров, Ю.П. Яковлев. *Письма ЖТФ*, **11**, вып. 1, 47 (1985).
- [18] А.Н. Баранов, А.М. Литвак, В.В. Шерстнев. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **25**, № 6, 205 (1989).
- [19] И.А. Андреев, Е.В. Куницына, В.М. Лантратов, Т.В. Львова, М.П. Михайлова, Ю.П. Яковлев. *ФТП*, **31**, 35 (1997).

Редактор Л.В. Шаронова

## Long-wavelength photodiodes based on $Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y}$ solid solutions with a composition near the miscibility border

I.A. Andreev, E.V. Kunitsina, M.P. Mikhailova, Yu.P. Yakovlev

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St.Petersburg, Russia