## 07.2;07.3

# Изопериодические гетероструктуры $Ga_x In_{1-x} Sb_y As_z P_{1-y-z}/InP$ для планарных p-n-фотодиодов

© М.Л. Лунина, Л.С. Лунин<sup>¶</sup>, Д.Л. Алфимова, А.С. Пащенко, О.С. Пащенко

Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия <sup>¶</sup> E-mail: lunin\_ls@mail.ru

Поступило в Редакцию 15 мая 2020 г. В окончательной редакции 6 июля 2020 г. Принято к публикации 6 июля 2020 г.

Методом зонной перекристаллизации градиентом температуры получены изопериодические гетероструктуры  $Ga_x In_{1-x} Sb_y As_z P_{1-y-z}/InP$  на длину волны  $1.06-1.60 \,\mu$ m. Достигнуты абсолютная спектральная чувствительность  $\sim 0.59 \, A/W$  и быстродействие  $\sim 10 \, ns$ . Пороговая чувствительность для изготовленных фотодиодов находится в диапазоне  $2 \cdot 10^{-10} - 5 \cdot 10^{-11} \, W$  при соотношении сигнал/шум 10.

Ключевые слова: изопериодические гетероструктуры, фотоприемники, фотодиоды, абсолютная спектральная чувствительность, пороговая чувствительность, быстродействие, вольт-амперная характеристика.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.19.50044.18379

Применение p-i-n-фотодиодов, где поглощение излучения происходит в слое объемного заряда, вместо классических p-n-фотодиодов позволило повысить пороговую чувствительность, быстродействие фотоприемников, а также расширить полосу поглощения для систем регистрации оптического излучения [1].

Другим путем повышения пороговой чувствительности и быстродействия фотодиодов для систем оптической локации и дальнометрии является использование полупроводниковых прямозонных материалов А<sup>3</sup>В<sup>5</sup>, имеющих высокие значения коэффициентов поглощения на длинах волн  $\lambda = 1.06$  и  $1.60 \,\mu$ m и малое время жизни неосновных носителей заряда. К таким материалам в первую очередь следует отнести полупроводниковые соединения GaInAsP [2-6] и GaInSbAsP [7-9]. Проведенные ранее расчеты показали, что в пятикомпонентной системе  $Ga_x In_{1-x}Sb_y As_z P_{1-y-z}$  могут быть выращены слои со спектральной чувствительностью в диапазоне  $0.8 \leq \lambda \leq 1.8 \,\mu m$  (обусловлено предельными значениями составов существования твердого раствора). Их практическое применение связано с вопросом совершенства, дешевизной и простотой получения высококачественных слоев.

Цель настоящей работы состоит в получении и исследовании изопериодических гетероструктур  $Ga_x In_{1-x}Sb_y As_z P_{1-y-z}/InP$  для p-n-фотодиодов, работающих в спектральном диапазоне  $0.8 \leq \lambda \leq 1.8 \, \mu$ m.

Гетероструктуры GaInSbAsP/InP были получены методом зонной перекристаллизации градиентом температуры [10]. Для выращивания гетероструктур GaInSbAsP/InP был выбран интервал температур 873–953 К. Выбор сделан в результате исследования температур ликвидуса для каждого отдельного состава с помощью установки визуально-термического анализа [11].

Ha основе предварительного анализа диаграмм равновесий фазовых В гетеросистеме  $Ga_xIn_{1-x}Sb_yAs_zP_{1-y-z}-InP$ был определен состав необходимый жилкой фазы, для получения эпитаксиальных слоев твердых растворов заданного состава. Выбор составов твердых растворов GaInSbAsP осуществлялся с учетом устойчивости к спинодальному распаду и согласованности параметров кристаллических решеток с подложкой InP при комнатной температуре. Проведенный анализ термодинамической устойчивости  $Ga_x In_{1-x} Sb_y As_z P_{1-y-z} - InP$  показал, что в пределах составов  $0 \le x \le 0.9$  mol. frac.,  $0.001 \le y \le 0.500$  mol. frac.,  $0 \leqslant z \leqslant 1.0$  mol. frac. твердый раствор устойчив к спинодальному распаду (рис. 1, a).

Для максимальной спектральной чувствительности и быстродействия фотодиодов важно обеспечить в первую очередь высокое качество гетероструктуры GaInSbAsP/InP, для этого необходимо согласование периодов решеток и коэффициентов термического расширения эпитаксиальных слоев и подложки. Составы твердых растворов  $Ga_x In_{1-x} Sb_y As_z P_{1-y-z}$ , изопериодических подложкам InP, определялись методом линейной интерполяции периодов решеток бинарных компонентов с использованием данных [12]. На рис. 1, b представлены расчетные изопериодические линии для  $Ga_x In_{1-x} Sb_y As_z P_{1-y-z}/InP$ . Общей тенденцией в твердом растворе является смещение изолиний при увеличении концентрации сурьмы (у) в сторону больших концентраций галлия (x). С ростом концентрации сурьмы уменьшается область изопериодических составов, для которых достигается согласование и по коэффициенту термического расширения. Характерным для твердых растворов GaInSbAsP является наличие прямых и непрямых переходов, тип которых определяется составом. Твердые растворы  $Ga_x In_{1-x}Sb_y As_z P_{1-y-z}$ с концентрацией сурьмы  $0 \leqslant y \leqslant 0.6 \, \mathrm{mol.}$  frac. имели



**Рис. 1.** Концентрационные зависимости области спинодального распада (a) и изопериодических линий (b) гетеросистем Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>Sb<sub>y</sub>As<sub>z</sub>P<sub>1-y-z</sub>-InP (значения *у* указаны около кривых) и дифракционные кривые отражения (c).  $I - Ga_{0.25}In_{0.75}Sb_{0.10}As_{0.20}P_{0.70}/InP, 2 - Ga_{0.1}In_{0.9}Sb_{0.02}As_{0.17}P_{0.81}/InP, 3 - подложка InP.$ 

переходы Г-типа, а для *у* > 0.6 mol. frac. реализовались непрямозонные переходы *L*-типа.

Определение несоответствия параметров решеток подложки и слоя и оценка кристаллического совершенства гетероструктур GaInSbAsP/InP осуществлялись методом рентгеновской дифракции. Для исследования структурного совершенства выращивались изопериодические гетероструктуры ( $\Delta a/a < 10^{-3}$ ), составы которых были взяты из расчетных данных (рис. 1, *a*) в области существования твердого раствора Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>Sb<sub>y</sub>As<sub>z</sub>P<sub>1-y-z</sub>.

Результаты исследований кривых дифракционного отражения рентгеновского излучения показали, что в изопериодической гетероструктуре Ga<sub>0.25</sub>In<sub>0.75</sub>Sb<sub>0.10</sub>As<sub>0.20</sub>P<sub>0.70</sub>/InP (изолиния 0.1, рис. 1, *b*)

интенсивность пиков и их ширина на половине максимума  $B_{H/2}$  для слоя и подложки сравнимы (кривые I и 3 на рис. 1, c). Для неизопериодической гетероструктуры Ga<sub>0.1</sub>In<sub>0.9</sub>Sb<sub>0.02</sub>As<sub>0.17</sub>P<sub>0.81</sub>/InP наблюдается значительное увеличение  $B_{H/2}$  и уменьшение интенсивности пиков (кривая 2 на рис. 1, c).

Следует отметить, что увеличение  $B_{H/2}$  кривой дифракционного отражения слоя сопровождается ростом аналогичной величины у подложки. Это связано с тем, что ухудшение структуры слоя приводит к появлению в нем дополнительных напряжений, воздействующих на подложку.

На основе полученных гетероструктур GaInSbAsP/InP были изготовлены планарные *p*-*n*-фотодиоды. Эпитаксиальная структура фотодиода



**Рис. 2.** Спектры фоточувствительности p-n-фотодиодов на основе гетероструктур  $\text{Ga}_x \text{In}_{1-x} \text{Sb}_y \text{As}_z \text{P}_{1-y-z}/\text{InP.}$ 1 - x = 0.25 mol. frac., y = 0.10 mol. frac., z = 0.20 mol. frac.; 2 - x = 0.10 mol. frac., y = 0.20 mol. frac., z = 0.20 mol. frac.; 3 - x = 0.62 mol. frac.; y = 0.30 mol. frac., z = 0.50 mol. frac. Штриховой линией показана область спектральной чувствительности изопериодических гетероструктур GaInSbAsP/InP.

 $(\lambda = 1.06 \,\mu m)$ состояла из верхнего слоя  $p^+$ -InP  $(1 \cdot 10^{19} \,\mathrm{cm}^{-3})$ толщиной  $0.5\,\mu{\rm m},$ поглощающего  $n^{0}$ -Ga<sub>0.25</sub>In<sub>0.75</sub>Sb<sub>0.10</sub>As<sub>0.20</sub>P<sub>0.70</sub> (1 · 10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup>) слоя толщиной  $0.8\,\mu\text{m}$  и подложки  $n^+$ -InP  $(3 \cdot 10^{18}\,\text{cm}^{-3})$ . фоточувствительной области Диаметр составлял 800  $\mu$ m. Для фотодиода ( $\lambda = 1.60 \,\mu$ m) эпитаксиальная структура отличалась только составом поглощающего слоя — *n*<sup>0</sup>-Ga<sub>0.62</sub>In<sub>0.38</sub>Sb<sub>0.30</sub>As<sub>0.50</sub>P<sub>0.20</sub>. Емкость *p*-*n*составляла  $\sim 1 \, \mathrm{pF}$ . Экспериментальные перехода спектры фоточувствительности планарных *p*-*n*-диодных структур приведены на рис. 2. Максимальное значение спектральной чувствительности *p*-*n*-фотодиода на основе изопериодической гетероструктуры Ga<sub>0.25</sub>In<sub>0.75</sub>Sb<sub>0.10</sub>As<sub>0.20</sub>P<sub>0.70</sub>/InP (кривая 1 на рис. 2) достигало 0.56-0.58 A/W (0.94-0.95 rel. un.) в диапазоне 1.04-1.08 µm. Область спектральной чувствительности на уровне 0.5 от максимальной находилась в  $0.67 - 1.20 \,\mu m$ . Для неизопериодической пределах гетероструктуры Ga<sub>0.1</sub>In<sub>0.9</sub>Sb<sub>0.2</sub>As<sub>0.2</sub>P<sub>0.6</sub>/InP (кривая 2 на рис. 2) максимум спектральной чувствительности приходился на 1.05-1.07 µm и соответствовал значениям 0.47-0.52 A/W (0.80-0.82 rel. un.). Область спектральной чувствительности на уровне 0.5 от максимальной находилась в пределах 0.78-1.18 µm. Теоретически возможное значение абсолютной спектральной чувствительности на длине волны 1.06 µm для *p*-*n*-фотодиодов без антиотражающих покрытий  $\sim 0.6$  A/W, что не намного больше, чем полученные экспериментальные значения для *p*-*n*фотодиода на изопериодической гетероструктуре. Это связано в первую очередь с высоким качеством эпитаксиальных слоев твердого раствора GaInSbAsP (кривая 1 на рис. 1, c), обеспечивающих большую диффузионную длину фотогенерированных носителей. По данным измерений, проведенных с использованием метода фотоэдс, диффузионная длина неосновных носителей заряда в гетероструктурах GaInSbAsP/InP была порядка  $2.5 - 3.0 \,\mu m$ . Для *p*-*n*-фотодиода на основе неизопериодических гетероструктур Ga<sub>0.1</sub>In<sub>0.9</sub>Sb<sub>0.02</sub>As<sub>0.17</sub>P<sub>0.81</sub>/InP низкие значения спектральных характеристик объясняются дефектностью и ухудшением структурного совершенства (кривая 2 на рис. 1, *c*).

На рис. 2 (кривая 3) приведен спектр фоточувствительности p-n-фотодиода на основе изопериодической гетероструктуры Ga<sub>0.62</sub>In<sub>0.38</sub>Sb<sub>0.30</sub>As<sub>0.50</sub>P<sub>0.20</sub>/InP (изолиния 0.3, рис. 1, *a*) на длину волны  $\lambda = 1.60 \,\mu$ m.

Обратные ветви вольт-амперных характеристик *p*-*n*фотодиодов на основе GaInSbAsP/InP приведены на рис. 3. Величины пробивного напряжения *p*-*n*-фотодиода на длину волны 1.06 µm (кривая 1 на рис. 3)  $U_{br} \sim 6.0 \,\mathrm{V}$  и на длину волны  $1.60 \,\mu\mathrm{m}$  (кривая 2 на рис. 3)  $U_{br} \sim 5.5 \,\mathrm{V}$  соответствуют напряжению туннельного пробоя при исходной концентрации легирующей примеси (Zn)  $p \sim 1 \cdot 10^{19} \, {\rm cm}^{-3}$ . Плавный характер начала пробоя свидетельствует об определенном влиянии краевого эффекта, связанного с состоянием границы раздела пассивирующий диэлектрик-полупроводник. Однако уровень плотности темнового тока  $(2-4) \cdot 10^{-5} \, \text{A/cm}^2$  и характер ее зависимости от напряжения при  $U < U_{br}$  указывают на вероятное преобладание генерационно-рекомбинационной составляющей темнового тока и отсутствие утечки по границе раздела диэлектрик-полупроводник.



**Puc. 3.** Обратные ветви вольт-амперных характеристик p-n-фотодиодов, изготовленных на основе гетероструктур Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>Sb<sub>y</sub>As<sub>z</sub>P<sub>1-y-z</sub>/InP. *I* — *x* = 0.25 mol. frac., *y* = 0.10 mol. frac., *z* = 0.20 mol. frac. ( $\lambda = 1.06 \,\mu$ m); *2* — *x* = 0.62 mol. frac., *y* = 0.30 mol. frac., *z* = 0.50 mol. frac. ( $\lambda = 1.60 \,\mu$ m).

Пороговая чувствительность  $P_{th}$  измерялась на частоте 800 Hz. Полоса пропускания измерительного тракта составляла 160 Hz. Минимально регистрируемая пороговая чувствительность p-n-фотодиода не превышала  $10^{-11}$  W при соотношении сигнал/шум 10. Измеренные значения  $P_{th}$  для изготовленных p-n-фотодиодов находились в диапазоне  $10^{-10}-10^{-11}$  W. Быстродействие фотодиодов оценивалось по обратной переходной характеристике (время спада фотосигнала). При подаче отрицательного смещения  $\sim 5$  V на фотодиод время спада импульса фотоответа (от  $0.9I_{max}$  до  $0.1I_{max}$ ) составляло  $\sim 10$  пs. Следует отметить, что время нарастания фотосигнала (прямая переходная характеристика) было сопоставимо с временем спада.

Таким образом, методом зонной перекристаллизации градиентом температуры впервые выращены изопериодические гетероструктуры  $Ga_x In_{1-x}Sb_y As_z P_{1-y-z}/InP$  и на их основе изготовлены планарные p-n-фотодиоды на длину волны 1.06 и 1.60  $\mu$ m с достаточно высокой абсолютной спектральной чувствительностью и быстродействием.

#### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Федеральному исследовательскому центру Южному научному центру РАН (№ 01201354240), а также при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 20-08-00108 А.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- Beling A., Campbell J.C. Photodetectors // Fibre optic communication / Eds H. Venghaus, N. Grote. Springer Ser. in Optical Sciences. Cham: Springer, 2017. V. 161. P. 249– 290. https://doi.org/10.1007/978-3-319-42367-8\_6
- [2] Гагис Г.С., Левин Р.В., Маричев А.Е., Пушный Б.В., Щеглов М.П., Бер Б.Я., Казанцев Д.Ю., Кудрявцев Ю.А., Власов А.С., Попова Т.Б., Чистяков Д.В., Кучинский В.И., Васильев В.И. // ФТП. 2019. Т. 53. В. 11. С. 1512– 1518. DOI: 10.21883/PJTF.2020.19.50044.18379 [Пер. версия: 10.1134/S106378261911006X].
- Watanabe K., Baba T. // Opt. Express. 2019. V. 27. N 18.
  P. 24978–24988. https://doi.org/10.1364/OE.27.024978
- [4] Sugiyama H., Uchida K., Han X., Periyanayagam G.K., Aikawa M., Hayasaka N., Shimomura K. // J. Cryst. Growth. 2019. V. 507. P. 93–97.
- https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.10.024
- [5] Jain N., Simon J., Schulte K.L., Friedman D.J., Diercks D.R., Packard C.E., Young D.L., Ptak A.J. // IEEE J. Photovolt. 2018. V. 8. N 6. P. 1577–1583. https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2018.2865172

- [6] Watanabe K., Nomoto M., Nakamura F., Hachuda S., Sakata A., Watanabe T., Goshima Y., Baba T. // Biosens. Bioelectron. 2018. V. 117. P. 161–167. https://doi.org/10.1016/j.bios.2018.05.059
- [7] Kuchinskii V.I., Vasil'ev V.I., Gagis G.S., Deryagin A.G., Dudelev V.V. // Proc. of the 5th Int. Workshop on laser and fiber-optical networks modeling. Alushta, 2003. P. 76–78.
- [8] Gagis G.S., Vasil'ev V.I., Deryagin A.G., Dudelev V.V., Maslov A.S., Levin R.V., Pushnyi B.V., Smirnov V.M., Sokolovskii G.S., Zegrya G.G., Kuchinskii V.I. // Semicond. Sci. Technol. 2008. V. 23. N 12. P. 125026. https://doi.org/10.1088/0268-1242/23/12/125026
- [9] Cheetham K.J., Carrington P.J., Krier A., Patel I.I., Martin F.L. // Semicond. Sci. Technol. 2012. V. 27. N 1. P. 015004. https://doi.org/10.1088/0268-1242/27/1/015004
- [10] Лозовский В.Н., Лунин Л.С., Попов В.П. Зонная перекристаллизация градиентом температуры полупроводниковых материалов. М.: Металлургия, 1987. 232 с.
- [11] Кузнецов В.В., Когновицкая Е.А., Лунина М.Л., Рубцов Э.Р. // ЖФХ. 2011. Т. 85. № 12. С. 2210–2215. [Пер. версия: https://doi.org/10.1134/S003602441112020X].
- [12] Алфимова Д.Л., Лунин Л.С., Лунина М.Л., Казакова А.Е., Пащенко А.С., Чеботарев С.Н. // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 12. С. 1245–1256. https://doi.org/10.7868/S0002337X17120016 [Пер. версия: https://doi.org/10.1134/S0020168517120019].