

07.2;07.3

## Фотоприемники с длинноволновой границей $2.4\ \mu\text{m}$ на основе метаморфных InGaAs/InP-гетероструктур, выращенных методом металлоорганической газофазной эпитаксии

© Н.А. Калюжный<sup>1</sup>, С.С. Кижяев<sup>2</sup>, С.А. Минтаиров<sup>1</sup>, А.А. Пивоварова<sup>1</sup>,  
Р.А. Салий<sup>1</sup>, А.В. Черняев<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> ООО „ЛЕД Микросенсор НТ“, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Военная академия связи им. С.М. Буденного, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Nickk@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 22 апреля 2024 г.

В окончательной редакции 8 мая 2024 г.

Принято к публикации 8 мая 2024 г.

Технология выращивания метаморфных буферных слоев InGaAs на подложках InP применена для создания фотоприемников с длинноволновой границей  $2.4\ \mu\text{m}$ . Проведено сравнение оптических и электрических характеристик фотоприемников на основе метаморфной гетероструктуры InGaAs/InP и приборов на основе изопериодной системы GaInAsSb/GaSb. На приборную применимость разработанной технологии указывают высокая фоточувствительность и сопротивление фотодиодов при обратном смещении. Значения темновых токов коррелируют с низкой плотностью прорастающих дислокаций в активной области фотоприемников, которая оценивалась с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

**Ключевые слова:** фотоприемник, InGaAs/InP, металлоорганическая газофазная эпитаксия, метаморфный слой, гетероструктура.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.17.58574.19966

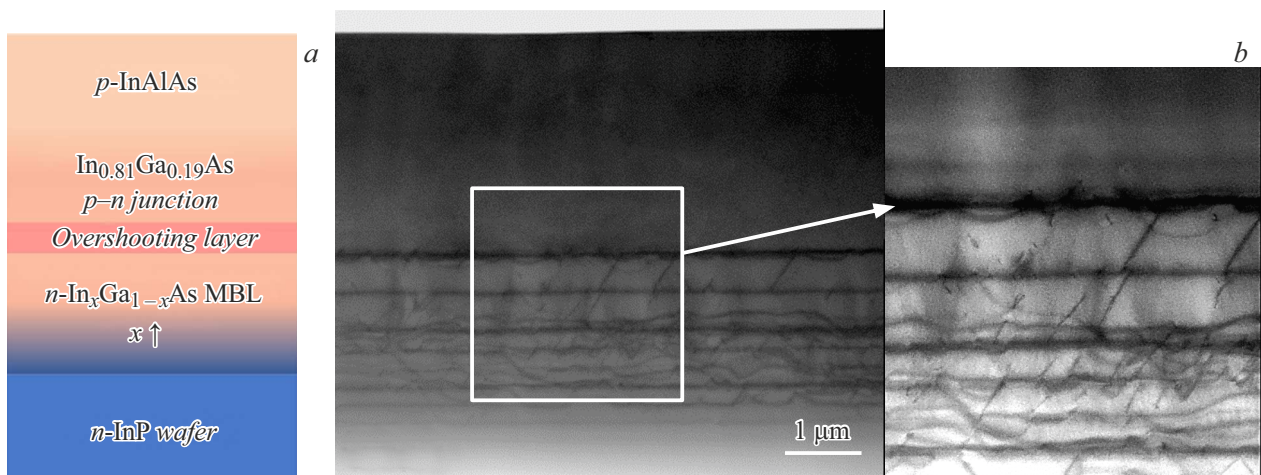
Фотоприемники (ФП) излучения с длиной волны более  $2\ \mu\text{m}$  применяются для спектроскопии ряда веществ, в частности углеводов, что важно для диагностики в медицине и контроля технологических процессов в производстве. Они также могут быть использованы как термофотовольтаические преобразователи для превращения в электрическую энергию побочного тепла, вырабатываемого в производственных циклах.

Использование четверного твердого раствора  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y$ , согласованного по величине параметра решетки с подложкой GaSb, является традиционным решением задачи изготовления фотопреобразователей в области длин волн  $2.0\text{--}2.4\ \mu\text{m}$  [1,2]. Однако склонность материала GaSb к окислению [3], как следствие, ведет к необходимости дополнительной обработки даже формально готовых к эпитаксии (epiready) GaSb-подложек перед выращиванием слоев. Также существуют сложности в технологии выращивания твердых растворов  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y$  [4]. Кроме того, рекомбинационные потери в ФП на основе GaSb-содержащих твердых растворов, вызванные дефектами [5], увеличивают плотность темнового тока в таких структурах, снижают воспроизводимость результатов.

Альтернативой может служить GaInAs, где изменение концентрации атомов в подрешетке третьей группы позволяет получать твердые растворы с краем поглощения излучения в широком спектральном диапазоне от ближнего ИК-излучения до  $3.6\ \mu\text{m}$ . Однако изопериодными с доступными полупроводниковыми подложками (InP)

являются только твердые растворы  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  с мольной долей InAs 53%. ФП, создаваемые на основе такого материала [6], имеют длинноволновую границу  $1.7\ \mu\text{m}$ . Продвижение в область длин волн вплоть до  $2.4\ \mu\text{m}$  требует выращивания твердых растворов  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  с мольной долей InAs более 80%, для которых согласование с подложкой достигает нескольких процентов. Решением проблемы может быть технология метаморфных буферных слоев (МБС), задача которых состоит в переходе от значения параметра решетки подложки к значению для активной области фотоприемника, например, путем плавного или ступенчатого изменения. Основная задача при проектировании МБС — не допустить прорастания дислокаций несоответствия в активную область прибора.

Технология МБС  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  в большей степени разрабатывалась применительно к подложкам GaAs для создания InGaAs-субэлемента с шириной запрещенной зоны  $\sim 1\ \text{eV}$  в каскадных солнечных фотопреобразователях [7–9]. Соавторы настоящей работы ранее разработали технологию выращивания МБС  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  на GaAs-подложках [10,11] методом металлоорганической газофазной эпитаксии (МОГФЭ) для ФП лазерного излучения  $1.02\text{--}1.06\ \mu\text{m}$ , продемонстрировавших рекордную (50–55% [12,13]) энергоэффективность. В настоящей работе развивается идея использования разработанных МБС  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  при адаптации технологии метаморфного роста на InP-подложках для ФП с краем поглощения вплоть до  $2.4\ \mu\text{m}$ . Изменение относительно



**Рис. 1.** Схематическое представление (а) и STEM-изображение (b) выращенной эпитаксиальной гетероструктуры InGaAs/InP ФП. На вставке показана увеличенная часть STEM-изображения с верхней частью МБС (MBL), демонстрирующая „перекompенсирующий“ слой (*Overshooting layer*), а также прорастающие  $60^\circ$  дислокации.

разработанной ранее технологии МБС состоит во введении дополнительных слоев, необходимых для выхода на материал активной области ФП — твердый раствор  $\text{In}_{0.81}\text{Ga}_{0.19}\text{As}$ . Исследования по созданию подобных МБС слабо отражены в литературе. В [14] сообщается о выращивании методом молекулярно-пучковой эпитаксии МБС  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , отличающихся конструкцией и параметрами синтеза, однако приборного применения технологии пока не было продемонстрировано. Напротив, для коммерчески доступных ФП с длиной волны до  $2.4\ \mu\text{m}$  [6] нет данных по технологическим и конструктивным особенностям. В [15] исследованы возможности выращивания как на подложках GaAs, так и на подложках InP структур  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  через другой тип буфера — на основе слоев  $\text{InAs}_{1-y}\text{P}_y$ .

Гетероструктуры выращивались методом МОГФЭ на подложках *n*-InP из металлоалкилов третьей группы и арсина. Моносилан и бис(циклопентадиенил)магний использовались для легирования слоев. Метаморфный буфер имел ступенчато-композиционный профиль с фиксированным шагом и завершался „перекompенсирующим“ слоем [11]. Далее выращивалась активная область ФП на основе твердого раствора  $\text{In}_{0.81}\text{Ga}_{0.19}\text{As}$  *n*-типа проводимости и широкозонного полупроводника  $\text{In}_{0.81}\text{Al}_{0.19}\text{As}$  *p*-типа, выполнявшего также роль широкозонного окна для гетероструктуры (рис. 1, а).

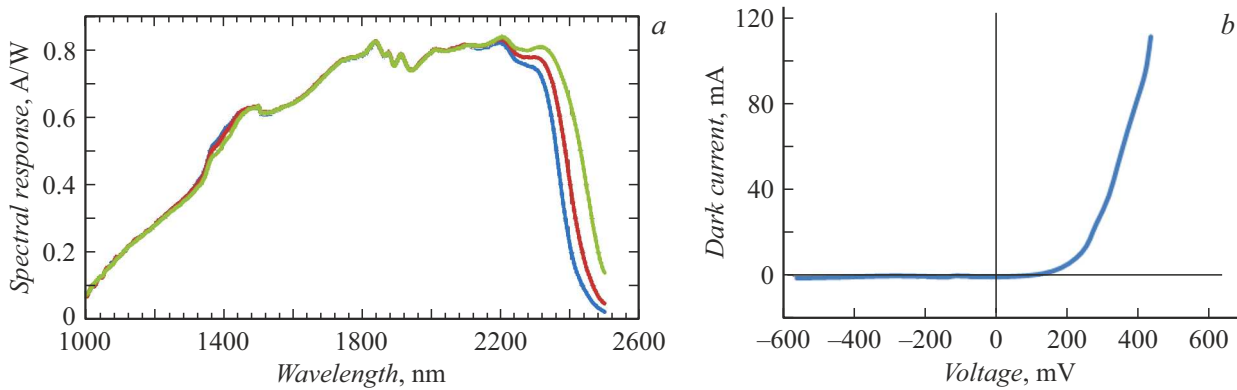
Выращенные гетероструктуры были исследованы с помощью электронного микроскопа JEOL JEM 2100 методом просвечивающей электронной микроскопии и сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (STEM). STEM-изображение (рис. 1, b) позволяет на одной фотографии продемонстрировать как сетку дислокаций, образованных в МБС, так и небольшую концентрацию дислокаций в „перекompенсирующем“ слое (его граница видна на увеличенной части STEM-изображения, вставка на рис. 1, b), а также отсут-

Сравнение основных параметров разработанных InGaAs/InP ФП и коммерческих фотодиодов E2082

Параметр	InGaAs/InP	E2082
$I_{\text{dark}}, \mu\text{A} (-1000\ \text{mV})$	18	160
$R_0, \text{k}\Omega$	3.6	2.6
$S, \text{A/W} (2200\ \text{nm})$	0.83	0.89
$\text{NEP}, \text{W} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$	$2.56 \cdot 10^{-12}$	$2.95 \cdot 10^{-12}$
$D^*, \text{cm} \cdot \text{Hz}^{1/2}/\text{W}$	$3.4 \cdot 10^{10}$	$3.1 \cdot 10^{10}$

ствии прорастающих дислокаций во всей фотоактивной части гетероструктуры. STEM-изображение демонстрирует характерные для метаморфного роста с сильным рассогласованием параметров решетки [16] наклонные  $60^\circ$  дислокации, которые, прорастая, образуют краевые дислокации несоответствия высокой плотности на границах МБС. Буферные слои, действуя как источник пронизывающих дислокаций, способствуют релаксации напряжений в растущем слое за счет зарождения краевых дислокаций на границах и предотвращают проникновение дислокаций в фотоактивную область. Подробное исследование различных участков гетероструктуры на границе МБС и фотоактивной области позволило оценить плотность дислокаций как  $< 5 \cdot 10^6\ \text{cm}^{-2}$ . Хотя метод просвечивающей электронной микроскопии является оценочным способом определения дислокаций, этот результат коррелирует с низкими токами утечки, продемонстрированными на изготовленных на основе эпитаксиальных метаморфных гетероструктур приборах (см. таблицу).

Методом стандартной фотолитографии и мокрого химического травления на основе гетероструктур изготовлены ФП с диаметром чувствительной площадки  $1\ \text{mm}$ . Система материалов Au–Ge–NiAu была применена для изготовления контактов со стороны подложки



**Рис. 2.** Спектры фототовета для выборки из трех образцов (а) и типовая вольт-амперная характеристика (b) ФП на основе метаморфных эпитаксиальных гетероструктур InGaAs/InP.

n-InP, а система Cr–Au–NiAu — для верхнего слоя p-InAlAs. Чувствительная площадка формировалась с эпитаксиальной стороны гетероструктуры. Антиотражающие покрытия не применялись. Фотодиодные чипы монтировались на корпус ТО-18.

Измерены спектральные и вольт-амперные характеристики (рис. 2) изготовленных ФП. Электрическая цепь содержала генератор развертки по напряжению и нагрузочный резистор для измерения электрического тока (последовательно с образцом). Используемая нами спектральная установка МДР-41 предназначена для работы в видимом и ИК-диапазоне излучения 0.4–10 μm. Основные модули: источник излучения черного (серого) тела, T = 1150°C; монохроматор МДР-41 с набором дифракционных решеток от 150 до 1500 mm<sup>-1</sup>; два зеркальных конденсора (проецируют изображение источника на входную щель монохроматора, а также с выходной щели монохроматора на фотоприемник); модулятор светового потока. Измерения темнового тока и сопротивления фотодиодов R<sub>0</sub> проводились в ручном режиме при постоянном токе с использованием схемы, в которой фотодиод включался последовательно с образцовым сопротивлением R<sub>ref</sub> номиналом 1 кΩ. При этом измерялось напряжение как с фотодиода, так и с образцового сопротивления (для определения электрического тока через фотодиод). Электроемкость фотодиодов определялась с использованием прецизионного измерителя. Все измерения проводились при комнатной температуре.

По данным измерений проведен расчет параметров фотодиодов: мощности, эквивалентной шуму (NEP), и удельной обнаружительной способности D\*, соответствующих длине волны 2.2 μm. Расчет проводился по формулам

$$NEP = \frac{\sqrt{4k_B T}}{S \sqrt{R_0}}, \quad (1)$$

$$D^* = \frac{\sqrt{A}}{NEP}, \quad (2)$$

где S — чувствительность, R<sub>0</sub> — сопротивление фотодиода при обратном смещении, близком к нулю (–10 mV),

A — площадь чувствительной площадки фотодиода, T — температура, k<sub>B</sub> — постоянная Больцмана.

Данные измерений и расчетов для фотодиодов на основе эпитаксиальной структуры p-InGaAs/n-InP ФП представлены в таблице вместе с параметрами коммерческих фотодиодов E2082 [17] с длинноволновой границей 2.4 μm, изготовленных на основе согласованной по параметру решетки гетероструктуры p-AlGaAsSb/GaInAsSb/n-GaSb, выращенной методом жидкофазной эпитаксии. При близкой величине спектральной чувствительности разработанные ФП на основе метаморфных гетероструктур демонстрируют лучшее значение параметра R<sub>0</sub>. Увеличенное сопротивление ФП при обратном смещении, как и меньшее значение темнового тока I<sub>dark</sub>, указывает на более низкие токи утечки (даже по сравнению с полностью изопериодной структурой). Как показано в корреляционном сравнении [13], это означает, что технология МБС позволяет избежать прорастания дислокаций в активную область, которое вызвало бы доминирование „утечечного“ туннельно-ловушечного механизма протекания тока в p–n-переходе.

Высокое значение R<sub>0</sub> позволяет улучшить утилитарные параметры NEP и D\* (как следует из выражений (1) и (2)). Таким образом, сравнение характеристик ФП на основе различных систем материалов (изопериодной и рассогласованной) указывает на то, что разработаны технологические основы создания метаморфных эпитаксиальных гетероструктур, перспективных для фотоприемников с длинноволновой границей 2.4 μm.

### Благодарности

Авторы выражают благодарность В.Н. Неведомскому за просмотр образцов на просвечивающем электронном микроскопе.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Е.В. Куницына, И.А. Андреев, Г.Г. Коновалов, А.А. Пивоварова, Н.Д. Ильинская, Ю.П. Яковлев, Я.Я. Понуровский, А.И. Надеждинский, А.С. Кузьмичев, Д.Б. Ставровский, М.В. Спиридонов, ФТП, **56** (5), 508 (2022). DOI: 10.21883/FTP.2022.05.52365.9813 [E.V. Kunitsyna, I.A. Andreev, G.G. Kononov, A.A. Pivovarova, N.D. I'inskaya, Yu.P. Yakovlev, Ya.Ya. Ponurovskii, A.I. Nadezhdinskii, A.S. Kuz'michev, D.B. Stavrovskii, M.V. Spiridonov, Semiconductors, **56** (5), 351 (2022). DOI: 10.21883/SC.2022.05.53432.9813].
- [2] А.Н. Именков, Б.Е. Журтанов, А.П. Астахова, К.В. Калинина, М.П. Михайлова, М.А. Сиповская, Н.Д. Стоянов, Письма в ЖТФ, **35** (2), 29 (2009). [A.N. Imenkov, B.E. Zhurtanov, A.P. Astakhova, K.V. Kalinina, M.P. Mikhailova, M.A. Sipovskaya, N.D. Stoyanov, Tech. Phys. Lett., **35** (1), 67 (2009). DOI: 10.1134/S1063785009010209].
- [3] Ch. Giesen, M. Heuken, F. Dimroth, A. Bett, T. Hannapel, Z. Kollonitsch, K. Möller, M. Seip, J. Koch, A. Greiling, AIP Conf. Proc., **738** (1), 267 (2004). DOI: 10.1063/1.1841903
- [4] T. Burger, C. Sempere, B. Roy-Layinde, A. Lenert, Joule, **4** (8), 1660 (2020). DOI: 10.1016/j.joule.2020.06.021
- [5] C.A. Wang, AIP Conf. Proc., **738** (1), 255 (2004). DOI: 10.1063/1.1841902
- [6] www.hamamatsu.com [Электронный ресурс].
- [7] F. Dimroth, W. Guter, J. Schone, E. Welsler, M. Steiner, E. Oliva, A. Wekkeli, G. Siefer, S.P. Philips, A.W. Bett, in 2009 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. (PVSC) (IEEE, 2009), p. 001038. DOI: 10.1109/pvsc.2009.5411199
- [8] T. Takamoto, H. Washio, H. Juso, in 2014 IEEE 40th Photovoltaic Specialist Conf. (PVSC) (IEEE, 2014), p. 0001. DOI: 10.1109/PVSC.2014.6924936
- [9] J.F. Geisz, R.M. France, K.L. Schulte, M.A. Steiner, A.G. Norman, H.L. Guthrey, M.R. Young, T. Song, T. Moriarty, Nat. Energy, **5**, 326 (2020). DOI: 10.1038/s41560-020-0598-5
- [10] С.А. Минтаиров, В.М. Емельянов, Д.В. Рыбальченко, Р.А. Салий, Н.Х. Тимошина, М.З. Шварц, Н.А. Калужный, ФТП, **50** (4), 525 (2016). [S.A. Mintairov, V.M. Emelyanov, D.V. Rybalchenko, R.A. Saliy, N.K. Timoshina, M.Z. Shvarts, N.A. Kalyuzhnyy, Semiconductors, **50** (4), 517 (2016). DOI: 10.1134/S1063782616040163].
- [11] N.A. Kalyuzhnyy, S.A. Mintairov, A.M. Nadtochiy, V.N. Nevedomskiy, D.V. Rybalchenko, M.Z. Shvarts, Electron. Lett., **53** (3), 173 (2017). DOI: 10.1049/el.2016.4308
- [12] N.A. Kalyuzhnyy, V.M. Emelyanov, S.A. Mintairov, M.V. Nahimovich, R.A. Saliy, M.Z. Shvarts, AIP Conf. Proc., **2298** (1), 030001 (2020). DOI: 10.1063/5.0032903
- [13] N.A. Kalyuzhnyy, V.M. Emelyanov, V.V. Evstropov, S.A. Mintairov, M.A. Mintairov, M.V. Nahimovich, R.A. Saliy, M.Z. Shvarts, Solar Energy Mater. Solar Cells, **217**, 110710 (2020). DOI: 10.1016/j.solmat.2020.110710
- [14] Е.И. Василькова, Е.В. Пирогов, М.С. Соболев, Е.В. Убийвовк, А.М. Мизеров, П.В. Середин, Конденсированные среды и межфазные границы, **25** (1), 20 (2023). DOI: 10.17308/kemf.2023.25/10972
- [15] K.L. Schulte, D.J. Freidman, T. Dada, H.L. Guthrey, E.W. Costa, E.J. Tervo, R.M. France, J.F. Geisz, M.A. Steiner, Adv. Energy Mater., **14** (10), 2303367 (2024). DOI: 10.1002/aenm.202303367
- [16] D.C. Houghton, D.D. Perovic, J.-M. Baribeau, G.C. Weatherly, J. Appl. Phys., **67** (4), 1850 (1990). DOI: 10.1063/1.345613
- [17] www.lmnst.com [Электронный ресурс].