

Фотопреобразователи на основе эпитаксиальных слоев GaAs и AlGaAs на подложках GaAs с развитой площадью поверхности

© И.Н. Арсентьев, А.В. Бобыль[¶], О.Ю. Борковская*, Д.А. Винокуров, Н.Л. Дмитрук*^{¶¶},
А.В. Каримов⁺, В.П. Кладько*, Р.В. Конакова*, С.Г. Конников, И.Б. Мамонтова*

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

* Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины,
03028 Киев, Украина

⁺ Физико-технический институт Научного объединения „Физика-Солнце“
Академии наук Республики Узбекистан,
700084 Ташкент, Узбекистан

(Получена 6 декабря 2005 г. Принята к печати 19 декабря 2005 г.)

Разработаны газофазная и жидкофазная технологии эпитаксиальных слоев GaAs и AlGaAs на подложках GaAs(100) с развитой площадью поверхности. На подложках изготавливались слои пористого GaAs, а также создавались микрорельефы дендритного и решеточного типа. Для оценки качества слоев проведены сопоставительные исследования морфологии поверхности и рентгеноструктурные исследования. Далее были разработаны фотопреобразователи на основе этих слоев. Лучшие параметры показали приборы на основе слоев с микрорельефом подложки дендритного типа, которые имели среди исследованных образцов наибольшее развитие площади рабочей поверхности, а плотность дислокаций в слое составляла 10^4 см^{-2} . В частности, внешняя квантовая эффективность фотопреобразователей на длине волны 0.65 мкм была выше на 150% по сравнению с контрольными образцами, изготовленными на гладкой поверхности.

PACS: 68.55.Ce, 68.55.Df, 81.60.Cp, 85.30.Kk, 85.60.Dw

Новые способы предварительной обработки и защиты поверхности подложек $A^{III}B^V$, оптимизации параметров эпитаксии слоев и послеростовых термических отжигов и другие технологические приемы привели к разработке однопереходных и каскадных монолитных фотопреобразователей с достаточно хорошими параметрами [1,2]. Известный интерес представляют также фотопреобразователи, в которых исходная ростовая поверхность подложек имеет текстурированную, микрорельефную структуру [3,4]. При использовании таких подложек в слоях уменьшаются внутренние механические напряжения, на 30–40% увеличивается эффективная площадь поверхности интерфейса по сравнению с обычной эпитаксией на плоские подложки. Последний параметр является важным, поскольку его оптимизация приводит к увеличению коэффициента поглощения фотонов $p-n$ -переходом за счет многократных отражений. Использование микрорельефных подложек дает также дополнительную возможность формирования слоев с различной проводимостью в самом поверхностном рельефе. С другой стороны, в последние годы была разработана технология эпитаксии на пористые подложки $A^{III}B^V$, которые имеют также развитую площадь и на поверхности, и в приповерхностной области [5,6]. Было показано, что использование пористых подложек GaAs, InP, GaSb позволяет создавать структурно-совершенные, практически ненапряженные эпитаксиальные слои, особенно при росте слоев с дополнительным буферным подслоем. Это оказалось весьма перспективным при разработке

высококачественных СВЧ диодов с барьером Шоттки, имеющих рекордно малые токи утечек.

Таким образом, разработка фотопреобразователей на микрорельефных подложках с развитой поверхностью („мягких“ подложках) может иметь следующие преимущества.

1) Уменьшается влияние рассогласования постоянных решеток компонент гетероперехода и их коэффициентов термического расширения из-за релаксации механических напряжений на рельефе подложки.

2) Увеличивается коэффициент поглощения фотонов $p-n$ -переходом из-за многократных отражений на рельефе, что в итоге снижает величину оптических потерь.

Однако при использовании мягких подложек с активной функцией разделения электронно-дырочных пар потенциальным барьером, локализованным на интерфейсе, могут возникать следующие проблемы.

1) Из-за возрастания площади $p-n$ -перехода может увеличиться темп интерфейсной рекомбинации и обратные токи насыщения, что приведет к снижению напряжения холостого хода фотопреобразователя.

2) При жидкофазном эпитаксиальном росте может возникнуть неполное смачивание микрорельефной поверхности раствором-расплавом, что приведет к слабой адгезии пленок к подложке.

Цель данной работы заключалась в выявлении наиболее перспективных технологий эпитаксии и типа подложек с развитой площадью поверхности, улучшающих параметры фотопреобразователей. Были выращены методом газофазной (МОС-гидридной) технологии гетеропереходы $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ состава $x \approx 0.8$ на стандартных гладких (контрольных), пористых и

[¶] E-mail: boby1.theory@mail.ioffe.ru

^{¶¶} E-mail: nicola@dep39.semicond.kiev.ua

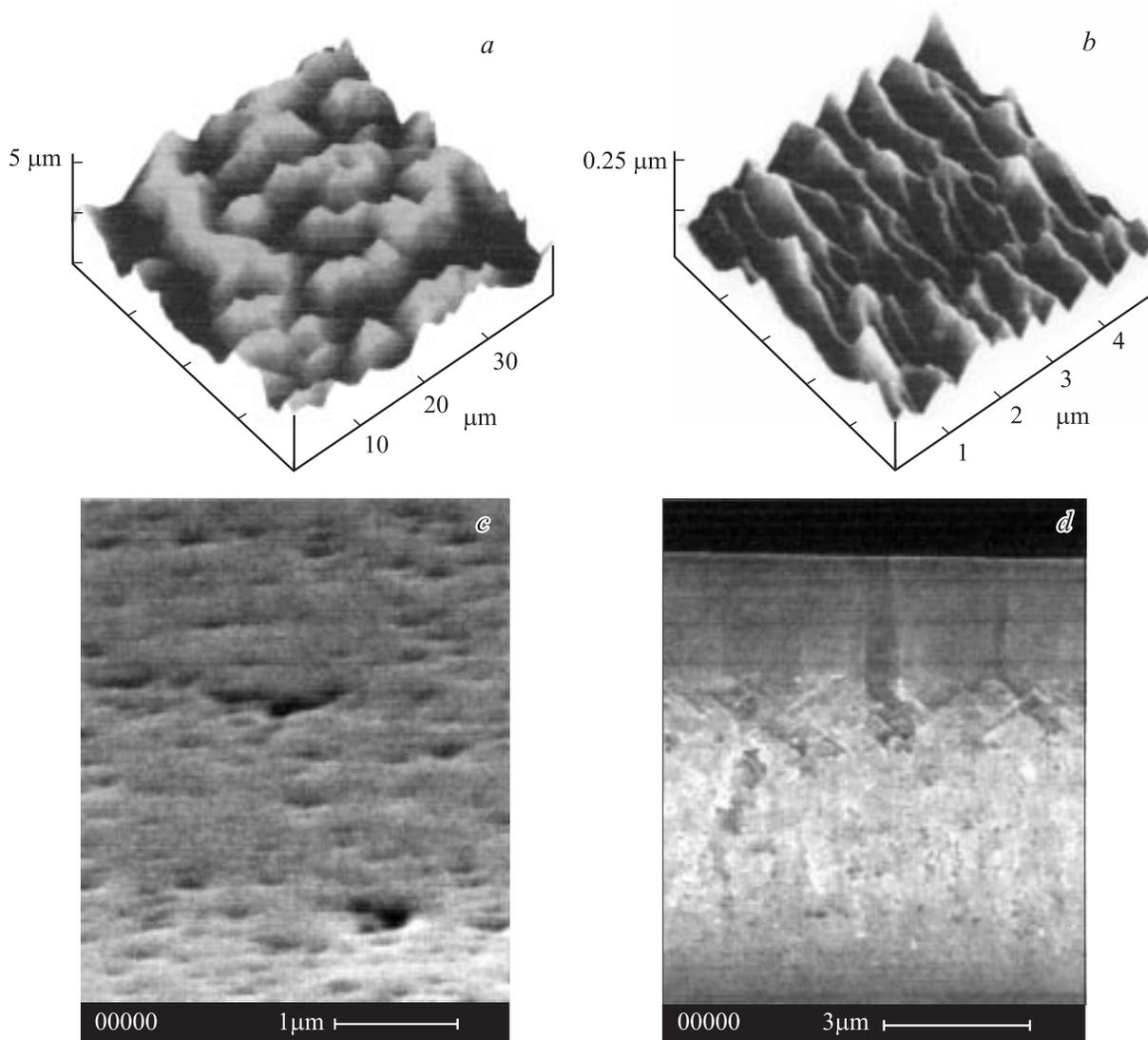


Рис. 1. Изображения в атомно-силовом микроскопе (*a, b*) и сканирующем электронном микроскопе (*c, d*) микрорельефной поверхности GaAs дендритного (*a*), квазирешеточного (*b*) типов, поверхности GaAs пористого слоя (*c*) и боковой поверхности скола эпитаксиального слоя на пористой подложке GaAs (*d*).

текстурированных (с микрорельефом поверхности двух типов — квазирешетка и дендрит) подложках GaAs. Для сравнения на стандартных и текстурированных подложках типа квазирешетки аналогичные гетеропереходы были выращены методом жидкофазной эпитаксии. В обоих случаях использовались подложки GaAs *n*-типа проводимости, легированные теллуром с концентрацией $2 \cdot 10^{17} - 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, ориентированные в плоскости (100). Микрорельефы поверхности подложек дендритного и решеточного типов показаны на рис. 1, *a, b*. Они изготавливались путем анизотропного травления в кислотах HNO_3 и $2\text{HF}:2\text{H}_2\text{SO}_4:1\text{H}_2\text{O}_2$ соответственно по методике [3,4]. Пористые подложки с толщиной пористого слоя $\sim 10 \text{ мкм}$ изготавливались путем электрохимического травления в хлоридных и бромидных водных растворах по методике [7]. На рис. 1 видно, что характерный масштаб неоднородностей для релье-

фа дендритного типа практически на порядок больше масштаба неоднородностей рельефа квазирешеточного типа, который в свою очередь на порядок больше масштаба неоднородностей поверхности пористого слоя. Таким образом, эти три варианта действительно удачно перекрывают значительный интервал развития площади поверхности, что, очевидно, может способствовать решению поставленной задачи. Далее будет видно, что это обстоятельство особенно ярко проявилось в спектральных свойствах фотопреобразователей, гетерослои которых были получены методом газофазной эпитаксии.

Для оценки структурного качества слоев проведены сопоставительные рентгеноструктурные исследования методом дифрактометрии в двухкристальном варианте с использованием $\text{Cu } K_\alpha$ -излучения (отражения 311 и 400). Симметричные 400 и асимметричные 311 отражения использовались для определения механических напряже-

ний, поскольку они дают значения несоответствия постоянных решеток для различных направлений в ячейке соответственно перпендикулярно и параллельно интерфейсу. Изменение состава учитывалось по изменению интенсивности пиков отражения. Эти пики анализировались также методом компьютерного моделирования.

Исследование структур, выращенных по разработанной технологии, показало, что они являются высококачественными. На изображениях, полученных в атомно-силовом микроскопе, было видно, что характер микрорельефа текстурированных подложек частично сглаживается в процессе эпитаксии, без существенного уменьшения масштаба неоднородностей. Тогда как эпитаксиальный слой, выращенный на пористой подложке, как видно на рис. 1, *d*, практически полностью зарастивает ее исходный рельеф.

Кривые дифракционного отражения структур, выращенных МОС-гидридной технологией на текстурированном GaAs, показаны на рис. 2. Известно, что толщина пленки определяет величину относительной интенсивности максимумов пленки *A* и подложки *B*. В частности, интенсивность максимума *A* монотонно увеличивается с ростом толщины пленки. Толщина эпитаксиальных пленок оценивалась по интегральной величине максимумов. Она не зависит от дефектности пленок, что позволяет оперативно определять их толщину с достаточной точностью [8]. На рис. 2 видно также, что для этого вида эпитаксии полуширины кривых качания для структур с гладкой (*1*) и микрорельефной поверхностью (*2*) близки по своим значениям и составляют соответственно $90''$ и $87''$, что также подтверждает высокое структурное качество эпитаксиальных слоев на микрорельефной подложке. Вертикальными прямыми *a* и *b* на рис. 2 пока-

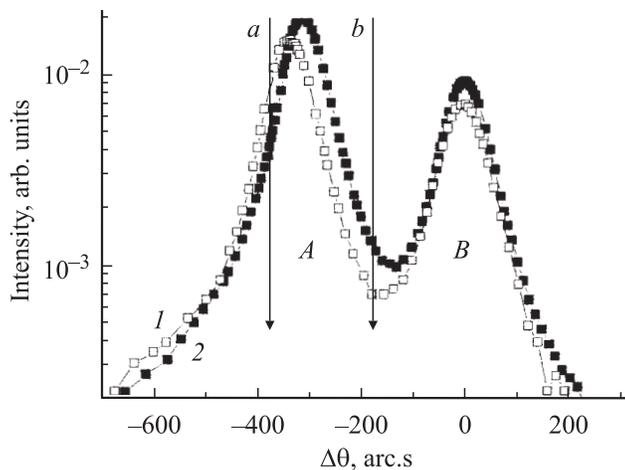


Рис. 2. Кривые дифракционного отражения для структур, полученных МОС-гидридной технологией на гладкой (*1*) и рельефной (*2*) поверхностях подложки GaAs (рефлекс 004, $\text{Cu K}\alpha$ -излучение). *A* и *B* — максимумы, обусловленные отражением от эпитаксиальной пленки $\text{Al}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{As}$ и подложки GaAs соответственно, *a* и *b* — положения пиков для полностью напряженной и полностью релаксированной структуры соответственно.

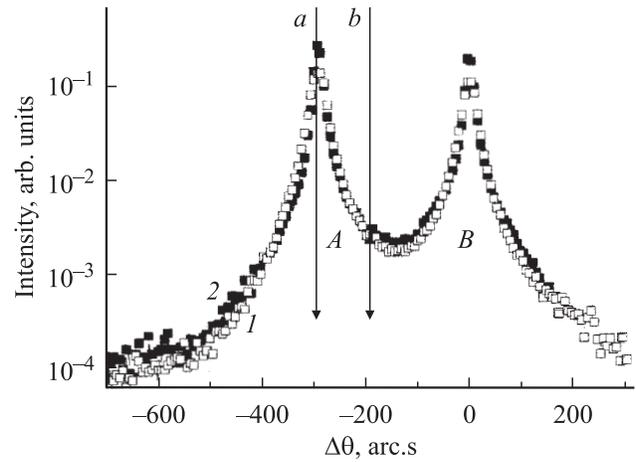


Рис. 3. Кривые дифракционного отражения для структур, полученных жидкофазной эпитаксией на гладкой (*1*) и рельефной (*2*) поверхностях подложки GaAs (рефлекс 004, $\text{Cu K}\alpha$ -излучение). Обозначения те же, что и на рис. 2.

заны положения пиков для полностью напряженной и релаксированной структуры соответственно. Смещение максимумов кривых качания относительно положения прямой *a* означает, что уровень деформации в слоях понижен за счет релаксации механических напряжений. При этом релаксация больше именно для слоев на микрорельефной поверхности по сравнению со слоями на контрольных гладких подложках. В обоих случаях эта релаксация не происходит за счет образования дислокаций несоответствия, поскольку одним из механизмов уширения кривых качания исследованных рефлексов является именно рассеяние на этих дислокациях, а оно, как оказалось, не зависит от типа рельефов.

Кривые дифракционного отражения структур, выращенных методом жидкофазной эпитаксии по технологии, описанной в [9], показаны на рис. 3. Видно, что структуры, полученные этим методом на микрорельефных подложках, практически не отличаются от аналогичных структур, полученных на контрольных гладких подложках. Сравнение полуширины кривых качания показывает, что они очень близки. Однако эти структуры оказались весьма напряженными, практически в одинаковой степени для обоих типов подложек. Эти структуры также являются высококачественными. В частности, полуширина кривых качания $\sim 30''$, т.е. почти в 3 раза меньше, чем для структур, полученных газофазной эпитаксией. Этот факт дает основания полагать, что путем оптимизации технологии жидкофазной эпитаксии величину механических напряжений в слоях можно будет значительно уменьшить.

Используя исследованные эпитаксиальные гетероструктуры, были изготовлены макеты фотопреобразователей и измерены их электрические и фотоэлектрические характеристики. На рис. 4 представлены спектры внешней квантовой эффективности для нескольких фотопреобразователей, изготовленных в одном процессе

Параметры фотопреобразователей, изготовленных на основе структур, полученных методом жидкофазной эпитаксии. В качестве источника излучения использовался имитатор солнечного облучения за пределами земной атмосферы (АМ0-облучение)

Образцы	Рельеф	Слой $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$		J_{sc} , mA/cm^2	V_{oc} , мВ	FF	η , %
		x	толщина, мкм				
LPE-144	Гладкий	0.75	3.5	15.63	869	0.289	2.88
LPE-143	Квазирешетка	0.74	3.5	8.39	827	0.740	3.76
LPE-145	»	0.47	< 1	14.44	976	0.795	8.21
LPE-147	Дендрит	0.6	3.6	21.8	624	0.499	5.1

Примечание. J_{sc} — плотность тока короткого замыкания, V_{oc} — напряжение холостого хода, FF — коэффициент заполнения (произведение максимального тока и напряжения, приведенные к величине произведения J_{sc} на V_{oc}), η — коэффициент полезного действия по получаемой мощности.

на подложках с разными типами микрорельефов поверхности и с максимально большим диапазоном развития ее площади. Видно, что процент увеличения квантовой эффективности по порядку величины находится в качественном соответствии с увеличением площади рабочего интерфейса. Например, для фотонов с длиной волны 0.65 мкм наблюдаем увеличение квантовой эффективности на сотни, десятки и единицы процентов на подложках дендритного, квазирешеточного типов и пористых соответственно, по сравнению с фотопреобразователем на гладкой подложке. Технология изготовления высокоэффективных фотопреобразователей предполагает сохранение микрорельефа в гетероэпитаксиальной структуре после создания $p-n$ -перехода (в нашем случае это $p^+-\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/p^+-n-n^+-\text{GaAs}$). В этом случае эффективность фотопреобразователя будет увеличиваться как за счет уменьшения оптических потерь (коэффициента отражения), так и за счет увеличения коэффициента сбора фотогенерированных носителей вследствие уменьшения рекомбинационных потерь на более качественном интерфейсе. Известно, что анизотропное травление поверхности GaAs обеспечивает структурное качество рельефной поверхности,

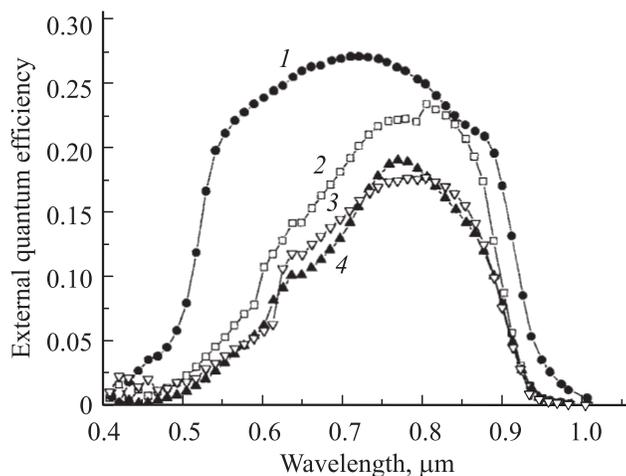


Рис. 4. Спектры внешней квантовой эффективности структур, полученных методом газофазной эпитаксии, с рельефом поверхности подложки: 1 — дендритного типа, 2 — квазирешетки, 3 — пористого слоя и 4 — исходной гладкой.

не уступающее исходной химически полированной гладкой поверхности [10]. При анизотропном травлении в первую очередь удаляются наиболее дефектные области кристаллической поверхности, в которых скорость травления максимальная.

Таким образом, хотя характер микрорельефа в процессе эпитаксии частично сглаживается, тем не менее сохранившийся микрорельеф позволяет уменьшить коэффициент оптического отражения. Моделирование оптических и фотоэлектрических характеристик структуры для фотопреобразователей [11] показало, что при этом слой $p^+-\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ и $p^+-\text{GaAs}$ имеют субмикронную толщину. Применение метода МОС-гидридной эпитаксии позволяет выполнить эти условия, а максимальный эффект получается для микрорельефа дендритного типа. При этом величина внешней квантовой эффективности гетероэпитаксиальных структур с различным характером микрорельефа границы раздела коррелирует с оптическими свойствами (пропусканием) слоев на микротекстурированных поверхностях.

В случае жидкофазной эпитаксии сложнее получить достаточно тонкие и однородные по толщине эпитаксиальные слои, которые воспроизводили бы микрорельеф поверхности подложки. Поэтому был использован один из вариантов метода жидкофазной эпитаксии с принудительным охлаждением в горизонтальном реакторе со сдвиговой кассетой [9]. При этом достаточно совершенными оказываются слои $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ толщиной в несколько мкм (например, образцы LPE-143, LPE-144 в таблице). Однако микрорельеф рабочего интерфейса сильно сглаживается, что ослабляет положительный эффект микротекстурирования. Дополнительной особенностью технологии структуры $p^+-\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/p^+-n-n^+-\text{GaAs}$ этой серии является нанесение вначале слоя $p^+-\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ на текстурированную подложку $n^+-n^+-\text{GaAs}$ ($n = 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$). Эмиттерный слой $p^+-\text{GaAs}$ образуется уже в результате диффузии Zn в процессе эпитаксии. Лучшие характеристики фотопреобразователей, как видно из таблицы, получены для случая более тонких слоев (образец LPE-145), в которых лучше сохраняется исходный рельеф подложки. Заметим, что при одинаковых условиях эпитаксии, фотопреобразователи на подложках дендритного типа все же имеют более высокий коэффициент полезного

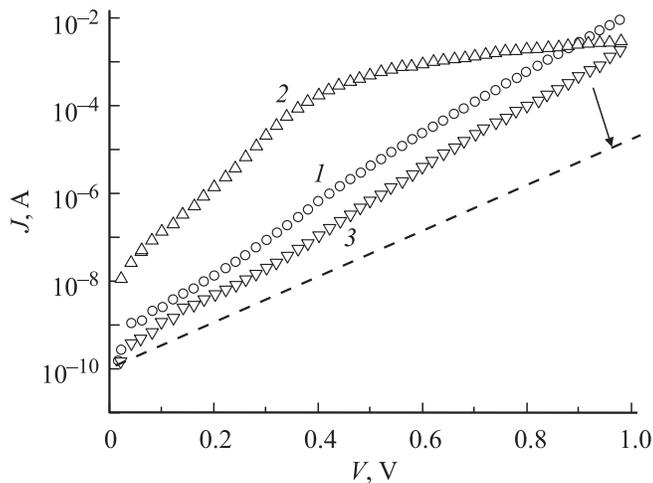


Рис. 5. Прямые ветви темновых вольт-амперных характеристик фотопреобразователей, изготовленных на основе жидкофазных структур на: 2 — гладкой подложке, образец LPE-144, 1 и 3 — микрорельефных подложках типа квазирешетки, образцы LPE-143 и LPE-145 соответственно. Штриховая прямая — расчетная характеристика образца на пористой подложке при плотности дислокаций в слое 10^3 см^{-2} . Стрелка указывает на ее смещение по мере оптимизации эпитаксиальной технологии.

действия, в чем можно убедиться, сравнивая параметры образцов LPE-143 и LPE-147. Заметим также, что для них оптимальными оказались составы $x = 0.74$ и 0.6 соответственно.

Результаты исследования прямых ветвей темновых вольт-амперных характеристик (ВАХ) фотопреобразователей, изготовленных на основе жидкофазных структур, показаны на рис. 5. Они также указывают на то, что структуры на микротекстурированных подложках обладают более высоким структурным качеством по сравнению с таковыми на контрольных гладких подложках. Моделирование ВАХ с помощью аналитических зависимостей модели [12], учитывающих основные механизмы токопрохождения (диффузионный, рекомбинационный процесс в обедненном слое, туннелирование по дислокационным линиям, пронизывающим область объемного заряда, и омическое шунтирование), позволяет выделить структурно-зависимую туннельную компоненту тока и оценить плотность дислокаций ρ_d . Для структур с плоской границей раздела, например, LPE-144 получено $\rho_d \approx (1-2) \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$, а для микрорельефных LPE-143, LPE-145 $\rho_d \approx (1-2) \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$. В работе [13] было показано, что плотность дислокаций в эпитаксиальных слоях на пористых подложках может быть уменьшена до $10^2-10^3 \text{ см}^{-2}$. Исходя из этой возможности и модели [12] на рис. 5 показана расчетная ВАХ для фотопреобразователя на пористой подложке. При этом надо иметь в виду, что выигрыш внешней квантовой эффективности вряд ли будет большим, поскольку, как отмечалось, такие структуры не обладают развитой поверхностью рабочего интерфейса.

Таким образом, рентгеноструктурные исследования приборных жидкофазных слоев на текстурированных и пористых подложках, а также параметры фотопреобразователей, изготовленных на основе этих слоев, свидетельствуют о перспективности данного технологического направления. Лучшие характеристики фотопреобразователей получены для случая более тонких слоев $p^+-\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ и $p^+-\text{GaAs}$ (образец LPE-145), в которых лучше сохраняется исходный рельеф подложки. Однако при меньшей длительности жидкофазной эпитаксии (и диффузии акцепторной примеси) параметры слоя $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ могут не соответствовать требуемым параметрам как по величине x , так и по толщине и степени однородности слоя, т.е. процесс требует дальнейшей оптимизации и по параметрам микрорельефа, и по режиму эпитаксии.

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы.

1) Эпитаксиальный рост тонких слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ на „мягкой“ подложке GaAs (пористой, микрорельефной) позволяет получить гетеросистемы $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ со структурным совершенством, не уступающим случаю гладких химически полированных подложек. Для улучшения параметров фотопреобразователей и повышения выхода годных структур необходима оптимизация режимов эпитаксии и диффузии.

2) По сравнению с жидкофазной эпитаксией более перспективной для технологии фотопреобразователей с хорошими параметрами является газовая эпитаксия (типа МОС-гидридной), а также диффузия примеси из газовой фазы. Однако для удешевления технологии при массовом производстве фотопреобразователей с большой облучаемой площадью вполне может быть использована жидкофазная эпитаксия.

3) За счет текстурирования активной границы раздела гетероперехода ($p-n$ -перехода) снижаются оптические потери, без заметного увеличения тока насыщения. Эффективность преобразования излучения имитатора солнечного облучения (AM0) фотопреобразователем на основе $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ может быть повышена на 10–20%.

Выражаем благодарность В.П. Улину за изготовление пористых подложек.

Работа выполнена в рамках проекта Украинского научно-технологического центра U-56(J), при частичном финансировании программой РФ „Научные школы“.

Список литературы

- [1] Ж.И. Алфёров, В.М. Андреев, В.Д. Румянцев. ФТП, 38 (8), 937 (2004).
- [2] V.M. Andreev. In: *Photovoltaic and Photoactive Materials. Properties, Technology and Application*, ed. by Y.M. Marshall, D. Dimova-Malinovska (Kluwer Acad. Publ., London, 2002) v. 80, p. 131.

- [3] Н.Л. Дмитрук, О.Ю. Борковская, И.Б. Мамонтова. Письма ЖТФ, **69** (6), 132 (1999).
- [4] N.L. Dmitruk, O.Yu. Borkovskaya, I.N. Kmitruk et al. Sol. Energy Mater. & Solar Cells, **76**, 625 (2003).
- [5] Ф.Ю. Солдатенков, В.П. Улин, А.А. Яковенко и др. Письма ЖТФ, **25** (21), 15 (1999).
- [6] А.А. Ситникова, А.В. Бобыль, С.Г. Конников и др. ФТП, **39** (5), 552 (2005).
- [7] В.В. Мамутин, В.П. Улин, В.В. Третьяков и др. Письма ЖТФ, **25** (1), 3 (1999).
- [8] А.К. Боуэн, Б.К. Таннер. *Высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия и топография* (СПб., Наука, 2002).
- [9] A.A. Akopyan, O.Yu. Borkovskaya, N.L. Dmitruk et al. *Photoconverters with AlGaAs/As heterojunction on textured GaAs substrates* (Tashkent, Fan Publishers, 2004).
- [10] N. Dmitruk, I. Dmitruk, J. Domagala et al. J. Alloys & Comp., **286**, 289 (1999).
- [11] O.Yu. Borkovskaya, N.L. Dmitruk, V.G. Lyapin et al. Thin Sol. Films, **451/452**, 402 (2004).
- [12] В.В. Евстропов, М. Джумаева, Ю.В. Жилыев и др. ФТП, **34** (11), 1357 (2000).
- [13] И.Н. Арсентьев, М.В. Байдакова, А.В. Бобыль и др. Письма ЖТФ, **28** (17), 57 (2002).

Редактор Т.А. Полянская

Photoconvertors based on GaAs and AlGaAs epitaxial layers on GaAs substrates with developed surface area

*I.N. Arsent'ev, A.V. Bobyl', O.Yu. Borkovskaya**,
D.A. Vinokurov, N.L. Dmitruk, A.V. Karimov⁺,*
V.P. Klad'ko, R.V. Konakova*, S.G. Konnikov,*
*I.B. Mamontova**

loffe Physicotechnical Institute,
 Russian Academy of Sciences,
 194021 St. Petersburg, Russia

* Institute of Semiconductor Physics,
 National Academy of Sciences of Ukraine,
 03028 Kyiv, Ukraine

⁺ Physicotechnical Institute of Scientific Center
 „Physics-Sun“, Academy of Sciences of Uzbekistan,
 700084 Tashkent, Uzbekistan

Abstract Vapor and liquid phase epitaxiation technologies of GaAs and AlGaAs layers on GaAs substrates with the developed surface area have been elaborated. Porous GaAs layers as well as the surface microrelief of dendrite- and quasigrating-like types have been fabricated on GaAs(100) substrates. For quality rating the comparative investigation of the surface morphology and the X-ray structural properties were studied. Then on the basis of this layers were developed photoconverters. The photoconverters fabricated on the dendrite-like layers had the best parameters among investigated samples. Layers of this type had the most developed surface area and the dislocation density of 10^4 cm^{-2} . The external quantum efficiency of fabricated photoconverters on $0.65 \mu\text{m}$ wave-length is higher than 150% in comparison with control devices on substrates with plaine surface.