

УДК 537.311539.22564.681

СОЗДАНИЕ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ InP/GaInAsP НА ПРОФИЛИРОВАННОЙ ПОДЛОЖКЕ InP ДЛЯ ЛАЗЕРНОГО ДИОДА КОНТРОЛЯ CO₂

© 2022 г. М. Г. Васильев¹, *, А. М. Васильев¹, А. Д. Изотов¹, Ю. О. Костин¹, А. А. Шелякин¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук, Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: mgvas@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 04.03.2022 г.

После доработки 29.04.2022 г.

Принята к публикации 05.05.2022 г.

Проведены технологические исследования по созданию зарощенных канальных гетероструктур для полупроводниковых одномодовых лазеров, работающих в спектральном диапазоне длин волн 1600–1610 нм. Получены лазерные диоды с длиной волны излучения, соответствующей обертоны в полосе поглощения диоксида углерода. Исследованы температурные зависимости спектров оптического излучения лазерных диодов. Показана возможность перестройки спектров излучения в диапазоне от 1559 до 1620 нм. Показана возможность создания оптоволоконных интеллектуальных систем удаленного контроля концентрации диоксида углерода.

Ключевые слова: гетероструктура, лазерный диод, спектры оптического излучения, диоксид углерода

DOI: 10.31857/S0002337X22080139

ВВЕДЕНИЕ

Развитие промышленности и активной жизнедеятельности человека привело к изменению атмосферы Земли с возникновением “парникового эффекта”, основой которого являются такие газы, как метан, пары воды и CO₂ [1–4]. В связи с этим большое значение придается контролю атмосферных газов [5–7]. В литературе описано довольно много вариантов и методов контроля парниковых газов как на уровне Земли [8, 9], так и в верхних слоях атмосферы [10].

Большой интерес представляет контроль этих газов с использованием материалов квантовой электроники – лазерных диодов специального конструктивного исполнения с заданной длиной волны излучения, соответствующей полосе поглощения детектируемого газа, основой для создания которых являются полупроводниковые гетероструктуры (гетеропереходы) [11, 12]. Полупроводниковые лазеры в силу своей миниатюрности и малой области свечения позволяют проводить эффективный ввод излучения в оптическое волокно [13, 14], что в свою очередь позволяет передавать детектируемый сигнал на значительные расстояния (до 10–15 км) без ретрансляторов.

Датчики газов с использованием лазерных диодов и волоконно-оптических линий связи име-

ют ряд неоспоримых преимуществ перед другими типами датчиков:

- полная взрывобезопасность и высокое быстродействие;
- удаленный контроль объекта;
- селективность на заданный газ;
- отсутствие влияния электромагнитной индукции, а следовательно, и отрицательных явлений, связанных с грозовыми разрядами;
- высокая коррозионная стойкость;
- малые потери на передаваемый сигнал, что позволяет передавать его на расстояние до 20 км от аварийного участка;
- возможность передачи служебной информации и видеозаписи объекта по одному оптоволокну.

Из вышесказанного становятся очевидными преимущества датчиков на основе лазерных диодов и волоконно-оптических систем передачи информации для контроля газов, таких как метан, диоксид углерода, пары воды, сероводород, фторид водорода и др.

Диоксид углерода имеет линии поглощения на различных длинах волн, в том числе на 1600, 2060 нм [15, 16]. Длина волны 1600 нм является обертоном основной линии поглощения CO₂ [16], однако интенсивности этого обертона впол-

не хватает для контроля CO_2 [17]. Кроме того, лазерный диод на данной длине волны может работать в диапазоне температур от -40 до $+50^\circ\text{C}$, что позволяет произвести точную подстройку длины волны на максимальный сигнал от поглощения.

Решение этой проблемы лежит в создании диодов на основе многокомпонентных твердых растворов $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$. Для изучения зависимости свойств от состава были предложены различные полупроводниковые соединения [18]. Одновременно были проведены интерполяционные процедуры, учитывающие свойства двухкомпонентных соединений, составляющих тройную систему GaAs-InAs-GaP [19, 20].

Для контроля диоксида углерода основной проблемой, сдерживающей создание датчиков, является отсутствие в нашей стране надежного лазерного диода, излучающего на длине волны 1600 нм, который позволил бы излучать свет в полосе поглощения CO_2 и при этом имел бы низкие оптические потери в коммерческом оптическом волокне.

Целью данной работы является создание и исследование гетероструктуры InP/GaInAsP канального типа для лазерного диода, излучающего в полосе поглощения диоксида углерода — 1590–1610 нм.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И РЕЗУЛЬТАТЫ

Многослойные гетероструктуры InP/GaInAsP выращивали методом жидкофазной эпитаксии из раствора в расплаве In . С целью получения лазерного диода, работающего в одномодовом режиме генерации, использовали конструкцию гетероструктуры “канал в подложке” [21, 22]. Рост гетероструктур проводили в контейнере из пирогرافита, помещенном в кварцевый реактор. В реактор проточного типа подавали осушенный водород с точкой росы -60°C . Начальная температура роста составляла 620°C , исходное переохлаждение растворов-расплавов — 5°C . Технологический режим создания подобной структуры состоит из трех стадий

1) Выращивание блокирующего $p-n$ -перехода на подложке фосфида индия p -типа проводимости, легированного цинком, с ориентацией (100) и концентрацией носителей $5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Начальная температура роста составляла 620°C . Рост происходил в кварцевом реакторе в токе водорода с точкой росы — 60°C , в графитовом контейнере, с

исходным переохлаждением растворов-расплавов 5°C .

2) Создание профилированной поверхности в виде клинообразных каналов шириной 2 и глубиной 8 мкм [21]. Каналы формировали вдоль направления [110]. Эти каналы являются проводниками тока и должны создавать излучающую активную область лазерного диода.

3) Выращивание на профилированной подложке гетероструктуры с трехслойным волноводом и с одной квантовой ямой с составом, соответствующим длине волны излучения 1600 нм лазерного излучателя, с серповидным каналом в подложке и блокирующим слоем.

Состав твердого раствора GaInAsP подбирался таким образом, что длина волны лазерного излучения соответствовала $1600 \pm 10 \text{ нм}$.

Профили составов выращенных слоев контролировали с помощью масс-спектро스코пии вторичных ионов на микроанализаторе CAMECA ISM 3F. Снимали профили по элементам: Ga, In, As, P, по глубине эпитаксиальных слоев. Травление проводили ионами Cs^+ с энергией 10 кэВ (ионный ток около 200 нА). Разрешение ионного пучка составляло около 1 мкм, глубина разрешения — от 10 до 50 нм. Результаты анализа приведены на рис. 1. Видно четкое распределение компонентов по эмиттерным слоям и активной области твердого раствора. Также хорошо видна геометрия данной структуры.

Схема технологического процесса создания мезаполосковой канальной гетероструктуры InP/InGaAsP/InP с серповидной активной областью на p - InP методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) представлена на рис. 2. На исходной подложке формировали канал с последующим выращиванием планарной гетероструктуры InP/GaInAsP [23]. Результаты зарастивания канала представлены на рис. 3 и 4.

Узкозонная активная область InGaAsP со всех сторон окружена широкозонным InP , что создает надежное оптическое ограничение лазерному излучению. Ограничивающая токи утечки структура $p-n-p-n$ находится по обе стороны от активной области. Активная область располагается напротив блокирующего слоя p - InP с тем, чтобы увеличить последовательное сопротивление каналов токов утечки вне активной области лазерного диода и снизить последовательное сопротивление рабочего тока через активную область. Схематическое изображение поперечного скола чипа лазерного диода с каналом в подложке и

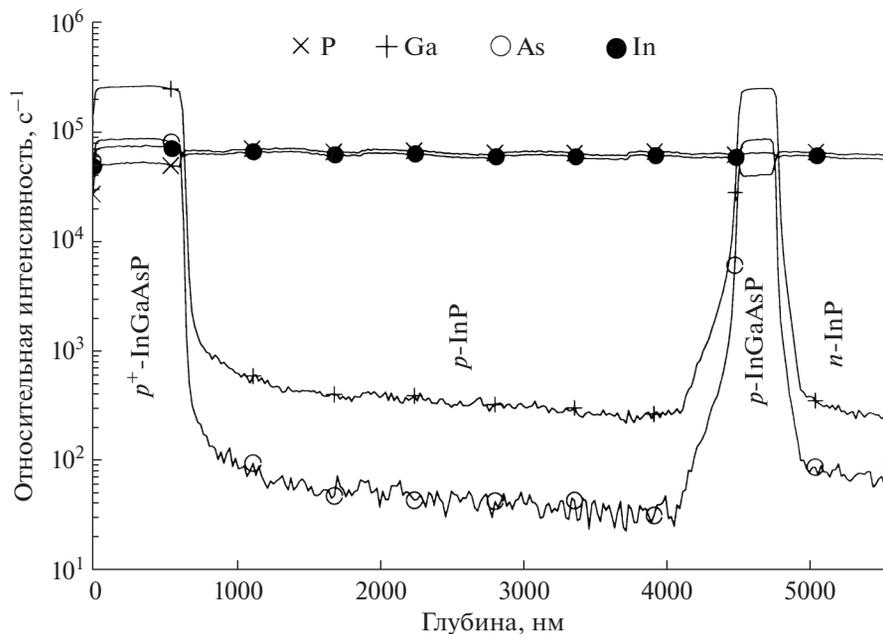


Рис. 1. Профиль состава гетероструктуры InP/GaInAsP.

блокирующими слоями приведено на рис. 4. Активная область располагается в канале исходной подложки с блокирующими слоями. Процесс формирования такой гетероструктуры осуществляется в две стадии жидкофазного выращивания.

Отличительной особенностью данной конструкции является то, что процесс роста активного слоя твердого раствора двойной гетероструктуры осуществляется в последней стадии жидкофазного выращивания. Это позволяет избежать высокотемпературной обработки излучающей активной области, что и приводит к высокой воспроизводимости электрофизических параметров. Кроме того, ширину канала для излучающей активной области можно создавать размером от 1.5 мкм, что позволяет снизить рабочие токи до 15–25 мА и достигать квантовой эффективности излучения 35%.

Окончательно судить о пригодности выращенных лазерных структур можно по результатам контроля изготовленных из них лазерных диодов. В связи с этим возникла необходимость в изучении пробных образцов лазерных диодов, изготовленных из конкретной пластины. Толщину структур методом химического травления доводили до 100–120 мкм, наносили омические контакты на *n*- и *p*-стороны, раскалывали на элементы с длиной резонатора Фабри-Перо 300 мкм, монтировали на медные субмаунты и проводили изучение характеристик. Лазерный чип монтировали на

микроохладитель (элемент Пельтье) в корпус типа “бабочка”. Одновременно рядом с чипом лазерного диода монтировали градуированный терморезистор, позволяющий поддерживать и измерять температуру с точностью $\pm 0.2^\circ\text{C}$. Были проведены исследования вольтамперной и ваттамперной характеристик чипов лазерных диодов. Диоды работали на постоянном токе от 25 до 80 мА. При этом выходная мощность излучения составляла от 3 до 15 мВт. Результаты исследований мощностных характеристик лазерных диодов представлены на рис. 5. Видно, что диод работает в одномодовом режиме с линейной ваттамперной характеристикой.

Спектральные характеристики лазерного диода снимали на оптическом анализаторе спектров Ando (модель AQ-6330), мощностные характеристики контролировали при помощи оптического тестера FOD-1204. В качестве драйвера лазерного диода использовали контроллер тока и температуры “Пилот-2” фирмы Superlum. Драйвер позволял поддерживать ток в диапазоне от 10 до 400 мА, а также поддерживать температуру лазерного диода в диапазоне от -50 до $+70^\circ\text{C}$.

Типичная спектральная характеристика оптического излучения лазерного диода представлена на рис. 6. Видно, что диод работает на одной продольной моде излучения, что позволяет использовать его в системах передачи данных по оптиче-

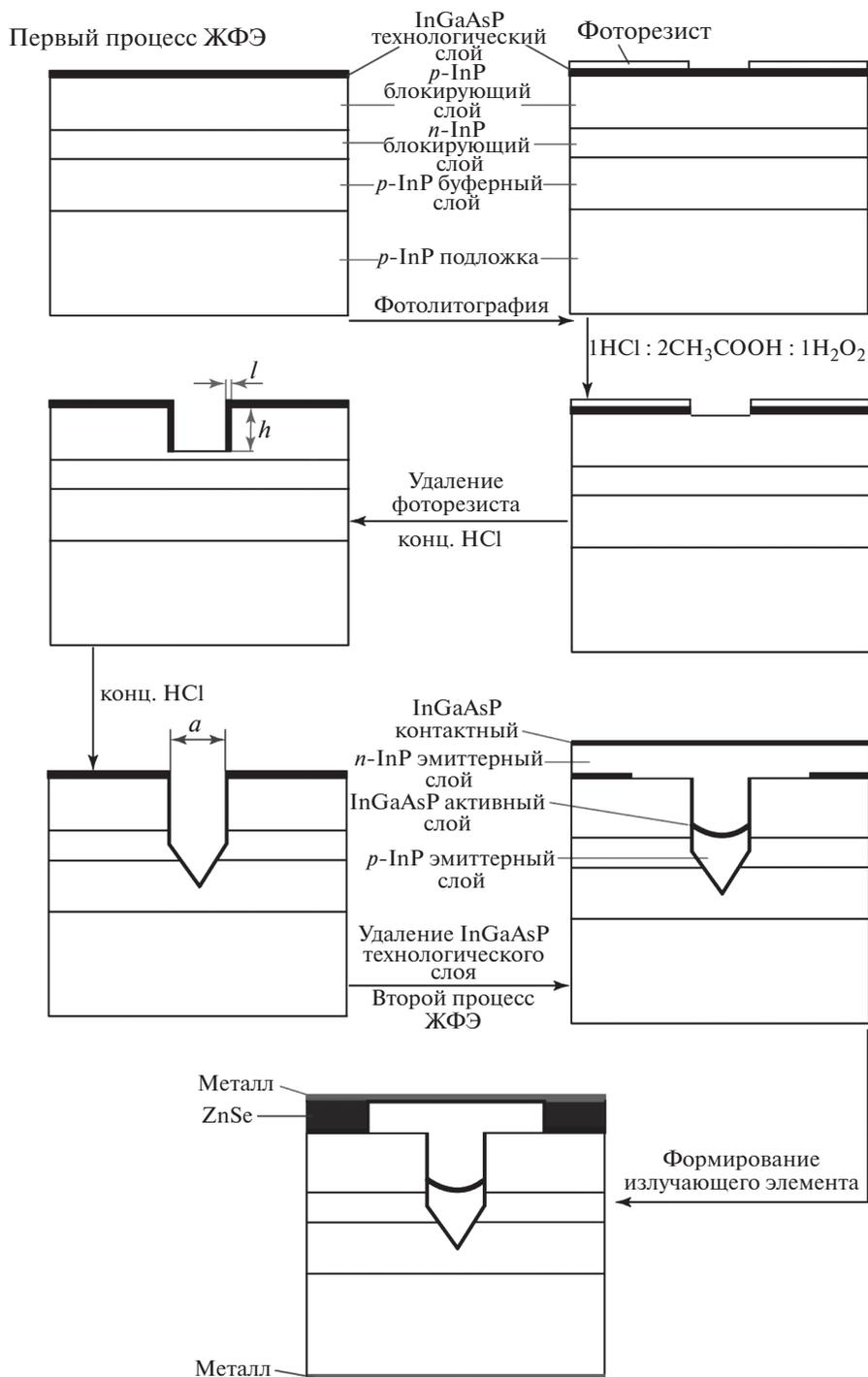


Рис. 2. Схема технологического процесса создания мезаполосковой каналной гетероструктуры InP/InGaAsP/InP.

скому волокну. Длина волны излучения 1604.3 нм соответствует заданному составу твердого раствора InGaAsP и пику поглощения диоксида углерода.

Для изучения возможности изменения длины волны излучения лазерного диода с изменением температуры окружающей среды были проведе-

ны исследования перестройки длины волны в диапазоне температур от 25 до 60°C. Результаты исследований представлены на рис. 7. Видно, что представленный лазерный диод позволяет изменять длину волны в диапазоне от 1595 до 1605 нм. Таким образом, монтируя чип диода на микро-

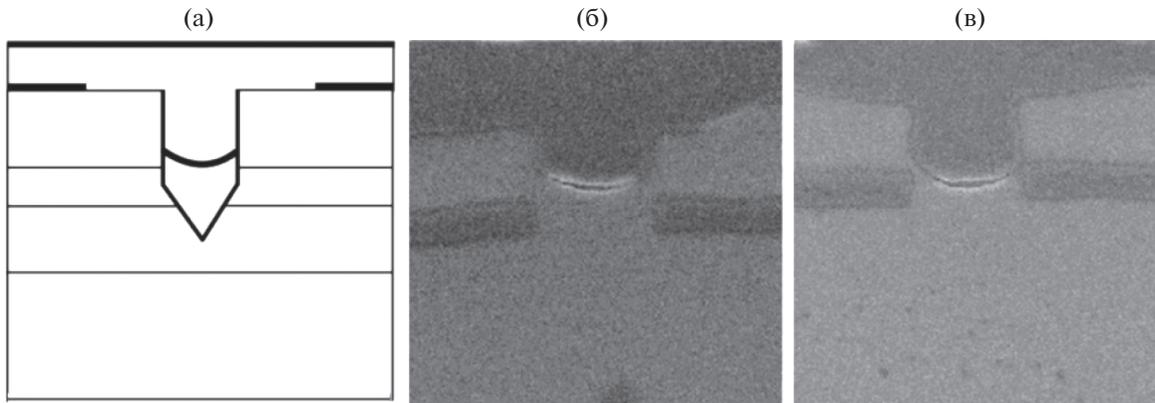


Рис. 3. Лазерная гетероструктура InP/GaInAsP с каналом в подложке; $\times 15000$.

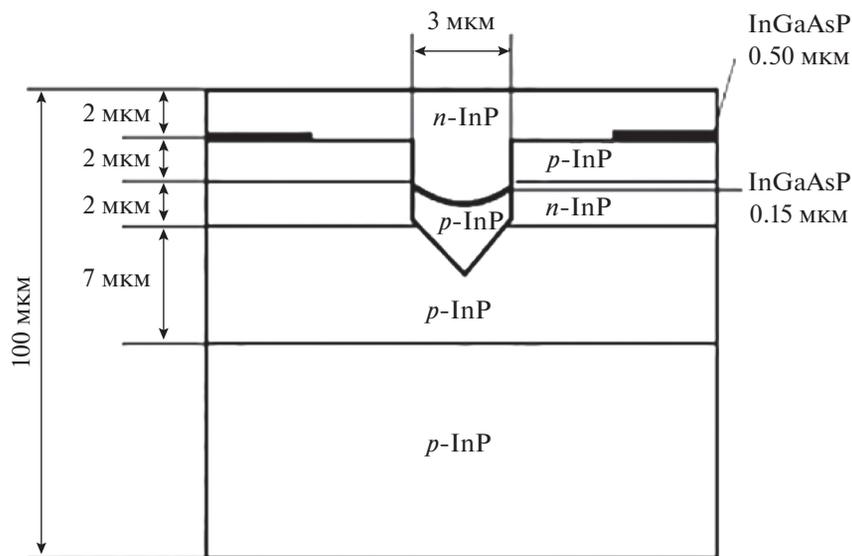


Рис. 4. Схема чипа лазерного диода зарощенного типа с каналом в блокирующей подложке InP.

охлаждатель, можно точно подобрать длину волны излучения под обертоном поглощения диоксида углерода. Видно, что в зависимости от температуры лазерного диода удастся перестраивать спектр излучения на величину до 10 нм, при этом мощность излучения поддерживается на уровне 5.0 мВт, что вполне достаточно для создания оптоволоконных систем для удаленного контроля диоксида углерода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показаны широкие возможности полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$ и твердых растворов на их основе [23] для создания функциональных материалов квантовой электроники.

Проведен комплекс физико-технологических исследований по созданию канальных лазер-

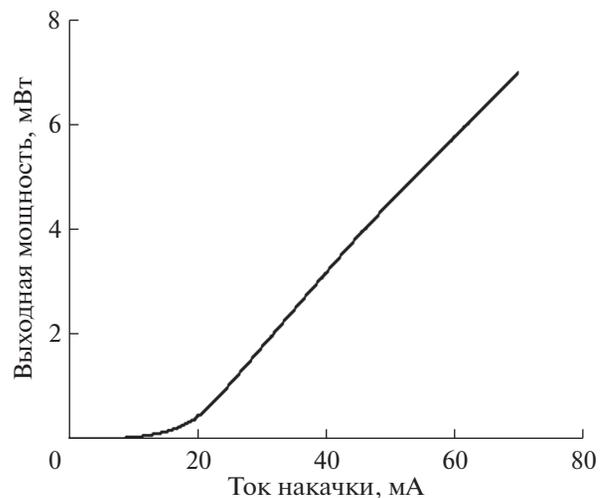


Рис. 5. Ваттамперная характеристика лазерных диодов с длиной волны излучения 1600 нм, $t = 20^\circ\text{C}$.

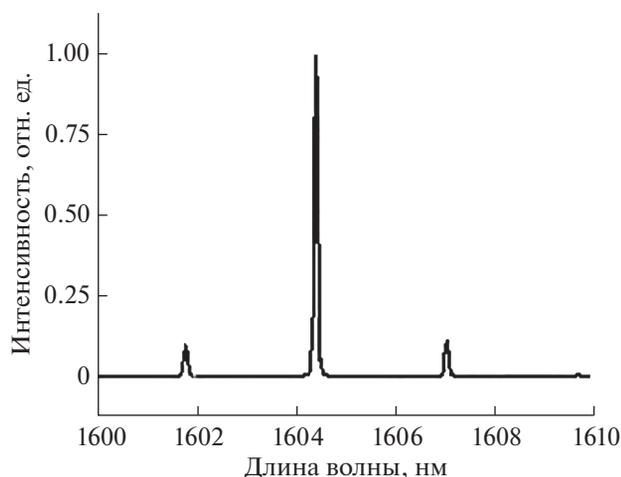


Рис. 6. Спектральная характеристика лазерного диода.

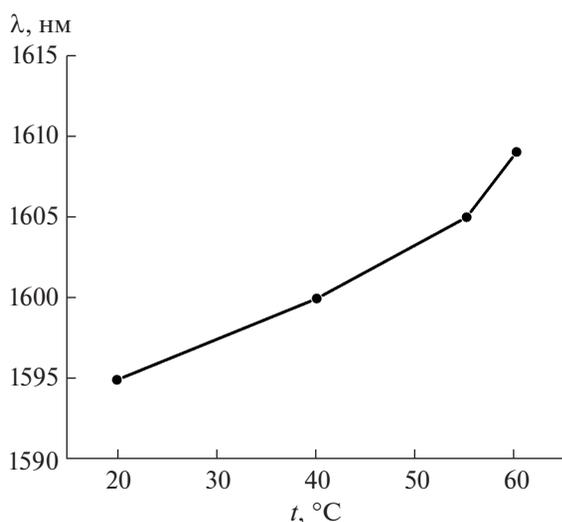


Рис. 7. Длина волны излучения лазерного диода в диапазоне температур от 25 до 60°C.

ных диодов с “серповидной” активной областью и планарными поверхностями гетероперехода InP/GaInAsP, позволяющих контролировать диоксид углерода, с возможностью точной подстройки длины волны.

Изучены основные характеристики лазерных диодов, излучающих на длине волны линии поглощения CO₂. Исследована возможность работы таких диодов в диапазоне температур от 20 до 60°C. Показана возможность температурной перестройки длины волны лазерного излучения в области поглощения CO₂. Анализ спектральных и мощностных характеристик лазерного диода позволяет предположить возможность эффективно-

го ввода излучения в оптическое волокно с удаленным контролем диоксида углерода.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках госзадания ИОНХ в области фундаментальных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенов С.М. Парниковый эффект и его антропогенное усиление // Солнечно-земная физика. 2012. Вып. 21. С. 10–17.
2. Семенов С.М., Попов И.О. Сравнительные оценки влияния изменения концентраций диоксида углерода, метана, закиси азота и водяного пара на радиационно-равновесную температуру земной поверхности // Метеорология и гидрология. 2011. № 8. С. 34–43.
3. Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change / Eds. Pachauri R.K., Meyer L.A. Geneva, 2014.
4. Яншин А.Л., Будыко М.И., Израэль Ю.А. Глобальное потепление и его последствия: стратегия принимаемых мер // Глобальное потепление биосферы. М.: Наука, 2001. 198 с.
5. Смирнов Б.М. Физика глобальной атмосферы. Долгопрудный: Интеллект, 2017. 270 с.
6. Кашин Ф.В., Арефьев В.Н., Сизов Н.И., Акименко Р.М., Упэнэк Л.Б. Фоновая составляющая концентрации окиси углерода в приземном воздухе. (Станция мониторинга “Обнинск”) // Изв. РАН ФАО. 2016. Т. 52. № 3. С. 281–287.
7. Арефьев В.Н., Акименко Р.М., Кашин Ф.В., Упэнэк Л.Б. Фоновая составляющая концентрации метана в приземном воздухе. (Станция мониторинга “Обнинск”) // Изв. РАН ФАО. 2016. Т. 52. № 1. С. 42–50.
8. Арефьев В.Н., Кашин Ф.В., Акименко Р.М., Баранов Ю.И., Баранова Е.Л., Бугрим Г.И., Вишератин К.Н., Кальсин А.В., Каменоградский Н.Е., Сизов Н.И., Устинов В.П., Упэнэк Л.Б. Исследования в области атмосферной спектроскопии // Проблемы гидрологии и мониторинга окружающей среды. Обнинск: ГУ НПО “Тайфун”, 2010. С. 85–104.
9. Stanley K.M., Grant A., O’Doherty S., Young D., Manning A.J., Stavert A.R., Simmonds P.G., Gerard Spain T., Salameh P.K., Harth C.M., Sturges W.T., Oram D.E., Derwent R.G. Greenhouse Gas Measurements from a UK Network of Tall Towers: Technical Description and First Results // Atmos. Meas. Tech. 2018. V. 11. № 3. P. 1437–1458. <https://doi.org/10.5194/amt-11-1437-2018>
10. Henne S., Brunner D., Oney B., Leuenberger M., Eugster W., Bamberger I., Meinhardt F., Steinbacher M., Emmenegger L. Validation of the Swiss Methane Emission Inventory by Atmospheric Observations and Inverse Modelling // Atmos. Chem. Phys. 2016. № 6. P. 3683–3710. <https://doi.org/10.5194/acp-16-3683-2016>
11. Hargreaves R.J., Gordon I.E., Rey M., Nikitin A.V., Tyuterev V.G., Kochanov R.V., Rothman L.S. An Accurate,

- Extensive, and Practical Line List of Methane for the HITEMP Database // *Astrophys. J., Suppl. Ser.* 2020. V. 247. Iss. 2. № 55.
<https://doi.org/10.3847/1538-4365/ab7a1a>
12. *Ахмедов Э.Р., Понуровский Я.Я.* Газоанализатор дистанционного измерения концентрации метана на основе диодного лазера ближнего ИК-диапазона и выносного оптоволоконного датчика // *Вестн. МГТУ МИРЭА.* 2015. № 2 (7). С. 67–83.
 13. *Cheng W.H., Sheen M.T., Wang G.L., Wang S.C., Kuang J.H.* Fiber Alignment Shift Formation Mechanisms of Fiber-Solder-Ferrule Joints in laser Module Packaging // *J. Light. Technol.* 2001. V. 19. № 8. P. 1177–1184.
<https://doi.org/10.1109/50.939799>
 14. *Lin Y., Eichele C., Shi F.G.* Effect of Welding Sequence on Welding-Induced-Alignment-Distortion in Packaging of Butterfly Laser Diode Modules: Simulation and Experiment // *J. Light. Technol.* 2005. V. 23. № 2. P. 615–623.
<https://doi.org/10.1109/JLT.2004.841780>
 15. *Ченцов А.В., Воронина Ю.В., Чеснокова Т.Ю.* Моделирование атмосферного пропускания с различными контурами поглощения линий CO₂ // *Оптика атмосферы и океана.* 2013. Т. 26. № 9. С. 711–715.
 16. *Rothman L.S., Gordon I.E., Barbe A., Benner D.C., Bernath P.F., Birk M., Boudon V., Brown L.R., Campargue A., Champion et al.* The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database // *J. Quantum. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2009. V. 110. № 9. P. 533–572.
<https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2009.02.013>
 17. *Hartmann J.-M., Tran H., Toon G.C.* Influence of Line Mixing on the Retrievals of Atmospheric CO₂ from Spectra in the 1.6 and 2.1 μm Regions // *Atmos. Chem. Phys.* 2009. V. 9. № 19. P. 7303–7312.
<https://doi.org/10.5194/acp-9-7303-2009>
 18. *Селин А.А., Ханин В.В., Васильев М.Г.* Анализ влияния гетерогенных равновесий на кристаллизацию эпитаксиальных многокомпонентных твердых растворов // *ЖФХ.* 1984. Т. 58. № 12. С. 2996–3001.
 19. *Васильев М.Г., Селин А.А., Шелякин А.А.* Экспериментально-статистическая модель процесса жидкофазной эпитаксии гетероструктур InP/GaInAsP // *Неорган. материалы.* 1985. Т. 21. № 6. С. 897–899.
 20. *Вигдорovich В.Н., Селин А.А., Ханин В.А., Васильев М.Г.* Исследование положения конод в системах с многокомпонентными твердыми растворами // *Расчеты и экспериментальные методы построения диаграмм состояния.* М.: Наука, 1985. С. 127–130.
 21. *Васильев М.Г., Васильев А.М., Костин Ю.О., Шелякин А.А., Изотов А.Д.* Гетероструктура InP/InGaAsP/InP с серповидной активной областью на *p*-InP для линейных торцевых светодиодов // *Неорган. материалы.* 2017. Т. 53. № 11. С. 1189–1193.
 22. *Vasil'ev M.G., Vasil'ev A.M., Kostin Yu.O., Izotov A.D., Shelyakin A.A.* Creation of Buried Heterostructures for Microwave Laser Diodes // *Inorg. Mater.: Appl. Res.* 2020. V. 11. № 5. P. 1071–1077.
<https://doi.org/10.1134/S2075113320050342>
 23. *Vasil'ev M.G., Vasil'ev A.M., Izotov A.D., Kostin Yu.O., Shelyakin A.A.* Growing Epitaxial Layers of InP/InGaAsP Heterostructures on the Profiled InP Surfaces by Liquid-Phase Epitaxy // *Condens Matter Interphases.* 2021. V. 23. № 2. P. 204–211.
<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3430>