

*На правах рукописи*

ЛЕВИН Роман Викторович

Исследования и разработка технологии изготовления гетероструктур на  
основе антимонида галлия методом ГФЭМОС

специальность

01.04.10 - физика полупроводников

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург

2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук (г. Санкт-Петербург) 194021, СПб, ул. Политехническая 26.

Научный руководитель: Пушный Борис Васильевич, кандидат физико-математических наук, ФГБУН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, старший научный сотрудник

Официальные оппоненты: Сидоров Валерий Георгиевич, доктор физико-математических наук, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, профессор кафедры физики полупроводников и нанoeлектроники

Петров Александр Сергеевич, кандидат технических наук, ЦНИИ «Электрон», начальник лаборатории

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Южный научный центр Российской академии наук

Защита состоится 22 сентября 2016 года в 10:00 часов на заседании диссертационного совета Д 002.205.02 при ФГБУН Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук по адресу: 194021, СПб, ул. Политехническая 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБУН Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук и на сайте <http://www.ioffe.ru/>

Автореферат разослан 25 июля 2016г.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба высылать по вышеуказанному адресу на имя ученого секретаря диссертационного совета

Ученый секретарь диссертационного  
Совета Д 002.205.02  
Доктор физико-математических наук

Сорокин Л.М.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

*GaSb* и твёрдые растворы на его основе являются перспективными кандидатами для оптоэлектронных приборов. На подложках *GaSb* возможно изготавливать твёрдые растворы изопериодные к *GaSb* в широком диапазоне  $E_g \sim 0.28-1.6$  эВ, а, следовательно, возможно изготавливать различные гетероструктуры I и II типа с необходимыми энергетическими барьерами. Квантоворазмерные гетероструктуры в системе материалов *AlGaInAsSb/GaSb* существенно расширяют диапазон ИК-области спектра до 15 мкм и позволяют изготавливать как селективные, так и широкополосные фотоприемники.

На момент начала исследований (2004г.) в России основным методом получения антимонидных материалов  $A^{III}B^V$  являлась жидкофазная эпитаксия. Для массового производства оптоэлектронных приборов фотопреобразователей теплового излучения, фотодиодов, светочувствительных матриц для систем ночного видения, систем безопасности и др. важны большие площади и однородность параметров. Жидкофазная эпитаксия не может удовлетворить этим требованиям (площадь не более  $6 \text{ см}^2$ , воспроизводимость параметров по площади не более 50%). Кроме того, сложно получить наноструктуры с толщиной слоев менее 100 нм. Газофазная эпитаксия из металлоорганических соединений (*ГФЭМОС*) позволяет преодолеть эти недостатки. За рубежом для массового производства оптоэлектронных приборов *ГФЭМОС* начали применять с 90 годов XX века. С появлением у нас новой и современной на тот момент установки *AIX200 (AIXTRON)* стали возможны исследования и разработка технологии выращивания гетероструктур на основе *AlGaInAsSb/GaSb*. Однако для широкого использования *ГФЭМОС* для выращивания материалов на основе антимонида галлия необходимо было проведение комплекса исследований в области получения *GaSb* и наногетероструктур. В связи с этим являлось актуальным разработать такую технологию.

### Цель работы.

Целью работы являлась разработка технологии изготовления полупроводниковых структур на основе антимонида галлия (*GaSb*), твердых растворов *AlGaInAsSb* и гетероструктур методом *ГФЭМОС*. Исследование электрофизических характеристик *GaSb*, твердых растворов *AlGaInAsSb* и приборов на их основе и разработка методов управления этими характеристиками.

В соответствии с поставленной целью сформулированы **основные задачи диссертации**:

- исследовать особенности влияния технологических параметров процесса *ГФЭМОС* на качество материала слоев *GaSb* и особенности их легирования донорными и акцепторными примесями;
- разработать технологию изготовления на подложках *GaSb* широкого ряда твердых растворов *AlGaInAsSb* с изменением ширины запрещенной зоны в диапазоне 0.3 -1.3 эВ (300К) методом *ГФЭМОС* и исследовать возможности применения их в оптоэлектронных приборах;
- исследовать возможности метода *ГФЭМОС* для изготовления квантоворазмерных гетероструктур и приборов на их основе.

### **Научная новизна полученных результатов.**

1. Впервые разработана технология изготовления и проведены исследования параметров слоев *GaSb*, изготовленных в интервале соотношения молярных потоков элементов *V* и *III* групп 1-50. В этих работах показано, что при больших потоках *Sb* изменяется характер кристаллических дефектов, уменьшается концентрация вакансий *Sb* и концентрация носителей тока.
2. Впервые выполнены исследования влияния соотношения молярных потоков элементов *V* и *III* при легировании *GaSb Si*. В эпитаксиальных слоях *GaSb* легированных кремнием (уровень легирующей примеси в газовой фазе постоянен) концентрация дырок снижается с ростом соотношения *V/III* с  $4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  при *V/III*=1 до  $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  при *V/III*=20, увеличение соотношения *V/III* более 30 приводит к изменению типа проводимости с дырочного на электронный, при этом концентрация электронов возрастает с  $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  при *V/III*=30 до  $1.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  при *V/III*=50.
3. Впервые выращены методом *ГФЭМОС* эпитаксиальные слои *GaSb* нелегированные и легированные *Si* с удельным электрическим сопротивлением более 400 Ом·см. Принята заявка на патент РФ (№2016116693 с приоритетом от 27.04.2016).
4. Впервые разработана технология изготовления изопериодных твердых растворов с непрерывным изменением  $E_g \sim 0.43-1.3$  эВ (300К) с различным градиентом изменения  $E_g$  от 0.1 эВ/мкм до 0.85 эВ/мкм который обеспечивает градиент тянущего электрического поля в эпитаксиальном слое в диапазоне 0.1-0.85 В/мкм и изготовлен макет ФЭП. Принята заявка на патент РФ (№2015107377 с приоритетом от 03.03.2015).
5. Впервые экспериментально показана возможность изготовления методом *ГФЭМОС* квантоворазмерных слоев и изготовлены наногетероструктуры с глубокой квантовой ямой и напряженные сверхрешетки *InAs/GaSb*, в такого рода материалах могут быть снижены потери связанные с Оже-

рекомбинацией, вследствие изменения зонной структуры. Принята заявка на патент РФ (№2015152557 с приоритетом от 09.12.2015).

6. Впервые предложены и экспериментально изготовлены методом *ГФЭМОС* новые соединительные p-n переходы для каскадных приборов с микрокристаллическими включениями в области пространственного заряда с сопротивлением  $\sim 0,01 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$  вплоть до плотностей тока  $\sim 50 \text{ А/см}^2$ . Получен патент РФ (№106443, №2461093).

**Практическая значимость результатов** заключается в следующем

- разработана технология изготовления *GaSb* и твердых растворов на его основе методом *ГФЭМОС*;

- разработана технология получения слоев *GaSb* с высоким удельным электрическим сопротивлением, с возможностью применения ее в производстве;

- разработана технология изготовления новых соединительных элементов для каскадных фотопреобразователей для замены туннельных переходов;

- разработана технология изготовления твердых растворов с изменением  $E_g \sim 0.43\text{-}1.3 \text{ эВ}$  (300К) с плавным изменением  $E_g$ , с различным градиентом изменения  $E_g$  и показана возможность использования их для оптоэлектронных приборов;

- разработана технология изготовления квантоворазмерных гетероструктур на основе *InAs/GaSb* и показана возможность использования их для оптоэлектронных приборов;

- экспериментально показана возможность использования установок фирмы *AIXTRON (ГФЭМОС)* для изготовления соединений  $A^{III}B^V$  с сурьмой.

**Основные научные положения**, выносимые на защиту.

1. При кристаллизации эпитаксиальных слоев *GaSb* на подложках *GaSb* методом *ГФЭМОС* в широком диапазоне соотношений молярных потоков *Sb* и *Ga* (1-50) в газовой фазе изменяется состав твердой фазы, в области не гомогенности, и возможно получать *GaSb* с удельным электрическим сопротивлением более  $400 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ , за счет изменения концентрации и типа носителей тока.

2. В гетероструктурах на подложках *GaSb*, изготовленных на основе твердых растворов в системе *AlGaInAsSb*, в которых ширина запрещенной зоны (0.43 – 1.30 эВ при 300К) плавно уменьшается в направлении от поверхности к подложке с градиентом от  $0.1 \text{ эВ/мкм}$  до  $0.85 \text{ эВ/мкм}$ , обеспечивается градиент тянущего электрического поля в эпитаксиальном слое в диапазоне  $0.1\text{-}0.85 \text{ В/мкм}$ .

3. Введение квантовых точек в область объемного заряда позволяет осуществлять последовательное соединение *p-n* переходов в каскадных фотоприемниках с сопротивлением  $\sim 0,01 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$  вплоть до плотностей тока  $\sim 50 \text{ А/см}^2$ , для замены туннельных переходов.
4. Метод *ГФЭМОС* обеспечивает кристаллизацию квантоворазмерных слоев и изготовление наногетероструктур с глубокой квантовой ямой на их основе, а также структур с напряженными сверхрешетками типа *InAs – GaSb*.

**Апробация работы.** Результаты, вошедшие в диссертационную работу, докладывались на 19 всероссийских и международных конференциях.

**Публикации.** По результатам исследований, составляющих содержание диссертации, опубликовано 6 печатных работ в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, 3 патента РФ, 3 заявки на изобретение РФ, 24 докладов на международных и отечественных конференциях. Список работ размещен в конце автореферата.

**Личный вклад автора.** Все результаты работы, нашедшие отражение в научных положениях и заключении диссертации, получены автором лично. В исследованиях диссертанту принадлежит постановка и проведение экспериментов по *МОС*-гидридного эпитаксиального выращиванию материала и приборных структур, обработка и анализ полученных данных, подготовка и написание статей.

**Структура и объем диссертационной работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы из 114 наименований. Общий объем работы составляет 152 страниц, включая 127 рисунка и 9 таблиц.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность проведенных в данной работе исследований, сформулированы цели и задачи работы, показана научная новизна и практическая значимость работы, перечислены основные научные положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** содержит краткий обзор литературы по теме диссертационной работы.

В параграфе 1.1 представлено краткое описание электрофизических характеристик антимолида галлия. Показана область применения антимолида галлия и твердых растворов на его основе для оптоэлектронных приборов (фотоприемников, светодиодов, лазеров, в том числе, квантово-каскадных) для ИК-диапазона (длины волн до 15 мкм), используемых в научных

исследованиях, для экологического мониторинга (сенсоры разнообразных химических соединений в газовой атмосфере) и в военной технике. Еще одна область применения - производство термофотовольтаических приборов, преобразующих энергию излучения тепловых источников в ИК-диапазоне спектра в электрическую.

В параграфе 1.2 представлены краткие обзоры эпитаксиальных методов получения, *ЖФЭ*, *МПЭ* и *ГФЭМОС*, приведены их сравнительные характеристики. Показана перспективность разработки технологии получения антимонида галлия и твердых растворов на его основе методом ГФЭМОС.

В параграфе 1.3 описываются и характеризуются традиционно используемые легирующие примеси для *GaSb*. Приведены значения энергии активации и распределения описанных примесей.

В параграфе 1.4 описаны наиболее перспективные твердые растворы изопереодичные к *GaSb* с изменением ширины запрещенной зоны от 1.6 до 0.28 эВ(300К). Показана сложность технологической задачи в получении твердых растворов на основе *InGaAsSb* и *AlGaAsSb* из-за наличия больших областей несмешиваемости. Указаны легирующие примеси для твердых растворов для получения эпитаксиальных слоев различного типа проводимости: *Zn*, *Cd* (*p*-тип), *Te*, *Se*, *S* (*n*-тип).

В параграфе 1.5 описаны приборы и их характеристики на основе структур из антимонида галлия и его твердых растворов.

На основе анализа литературы в параграфе 1.6 сформулированы основные задачи диссертационной работы.

**Вторая глава** посвящена разработке технологии изготовления и легирования слоев антимонида галлия методом *ГФЭМОС*.

В параграфе 2.1-2.2 приведено описание технологического оборудования, применяемого для *ГФЭМОС* антимонида галлия, и описываются используемые подложки и их предэпитаксиальная подготовка.

В параграфе 2.3 описывается выбор используемых источников (металлоорганические соединения и гидриды) для проведения процесса эпитаксиального наращивания антимонида галлия и твердых растворов на его основе. Приведена модель расчета количества подаваемых в зону роста элементов.

В параграфе 2.4 приведено обоснование выбора режимов роста (температуры, суммарного потока через реактор, соотношения молярных потоков элементов *V/III*) для эпитаксиального наращивания эпитаксиальных слоев высокого совершенства. Для эпитаксиального роста было выбрано: температура роста в

диапазоне 550-630°C, суммарный поток газа через реактор 5-6 литров в минуту, соотношения молярных потоков элементов V/III 1-50.

В параграфе 2.5.1 описывается выращивание преднамеренно нелегированного антимонида галлия и исследование свойств полученных материалов. Кристаллическое совершенство полученных слоев оценивалось при помощи рентгеновских измерений, на установке рентгеновской дифракции ДРОН-2 (монохроматор Ge (001)),

излучение CuK $\alpha$  (0.154 нм), при размере щелей=1мм. Полуширина (рис.1) рентгенодифракционной кривой качания (FWHM) подложки составила 44'', а FWHM слоев GaSb, выращенных на этих подложках, составила всего 18'', что указывает на улучшение структурного совершенства выращенных эпитаксиальных слоев по сравнению с подложкой.

В результате исследований были получены нелегированные эпитаксиальные слои GaSb с концентрацией дырок 8.2·10<sup>15</sup> см<sup>-3</sup> - 77 К (2.5·10<sup>16</sup> см<sup>-3</sup> - 300 К) и их подвижностью 3305 см<sup>2</sup>/Вс - 77 К(610 см<sup>2</sup>/Вс - 300 К).

В параграфе 2.5.2 представлены результаты выращивания методом ГФЭМОС слоев GaSb в диапазоне соотношения молярных потоков V/III 1-50.

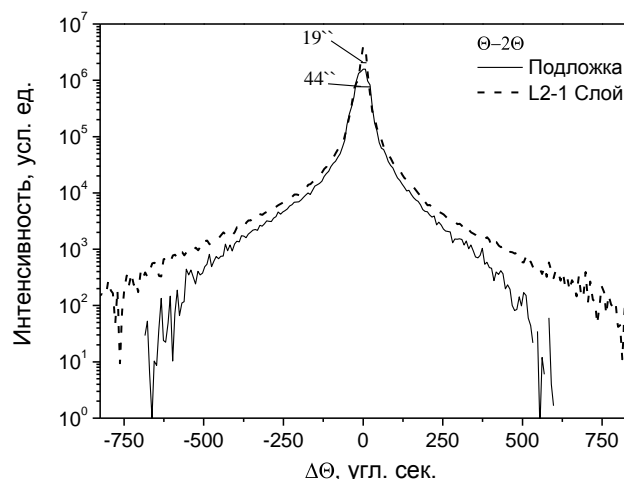


Рис. 1. Типичные рентгенодифракционные кривые качания вблизи рефлекса (004) GaSb на подложках GaSb

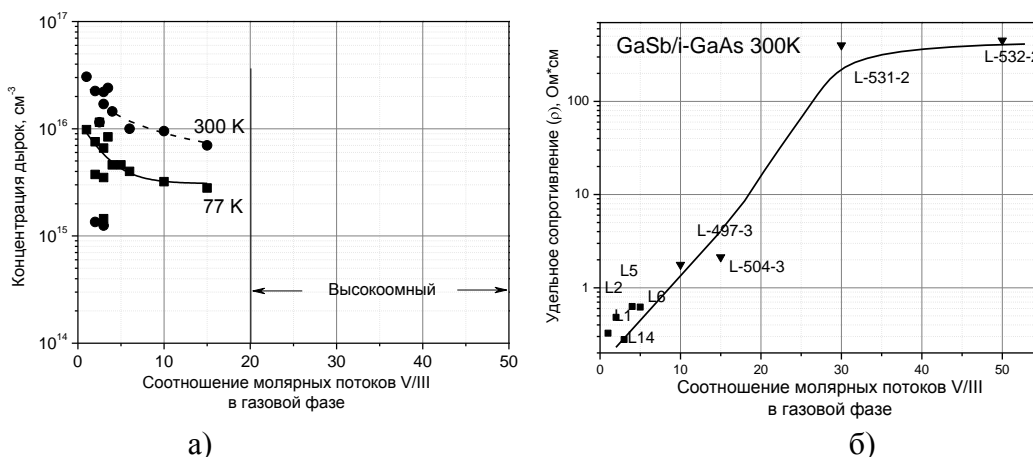


Рис. 2. Зависимость а) концентрации дырок и б) удельного сопротивления в GaSb от соотношения потоков элементов V/III для слоев, выращенных при температуре роста T=600°C



Полученные эпитаксиальные слои нелегированного антимида галлия в диапазоне соотношений  $V/III$  от 1 до 15 имели  $p$ -тип проводимости и показывали уменьшение концентрации дырок (рис.2а). При увеличении соотношения  $V/III$  более 20 были получены слои с удельным сопротивлением (рис.2б) более 400 Ом·см.

$FHWM$  рентгенодифракционной кривой качания возрастает от 18 до 30° с ростом соотношения молярных потоков  $V/III$  в интервале 5-50. В спектрах фотолюминесценции ( $\Phi L$ ) эпитаксиальных слоев, полученных при соотношении потоков  $V/III$  в диапазоне 1-2, наблюдались три полосы с энергией: полоса 0.801 эВ (1544нм), полоса 0.775эВ (1592нм) и полоса с энергией 0.71эВ (1740нм). При увеличении соотношения полоса 0.775эВ отсутствует, полоса с энергией вблизи 0.71эВ претерпевает сдвиг до 0.72эВ, тогда как полоса с энергией 0.801 эВ остается постоянной до значения соотношения потоков  $V/III$  равным 15. При  $V/III$  равным 50 наблюдается только одна полоса с энергией 0.73эВ. При этом полуширина всех полос с ростом соотношения увеличивается.

В параграфе 2.5.3 представлены результаты исследований легирования слоев антимида галлия. Была разработана технология легирования эпитаксиальных слоев  $GaSb$  донорной и акцепторной примесями. В качестве донорной примеси использовали  $Te$ , при этом концентрация электронов и их подвижность при  $T=300K$  находилась в диапазоне от  $9,5 \cdot 10^{16}$  до  $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  и  $\mu_n=1000-4500 \text{ см}^2/\text{Вс}$ . В качестве акцепторной примеси использовали  $Si$ , при этом концентрация дырок и их подвижность при  $T=300K$  находилась в диапазоне от  $2 \cdot 10^{16}$  до  $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  и  $\mu_p=250-600 \text{ см}^2/\text{Вс}$ .

В слоях  $GaSb:Si$  концентрация (рис.3) дырок снижалась с ростом соотношения  $V/III$  с  $4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  при  $V/III=1$  до  $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  при  $V/III=20$ . При дальнейшем увеличении соотношения  $V/III$  более 20 наблюдалось изменение

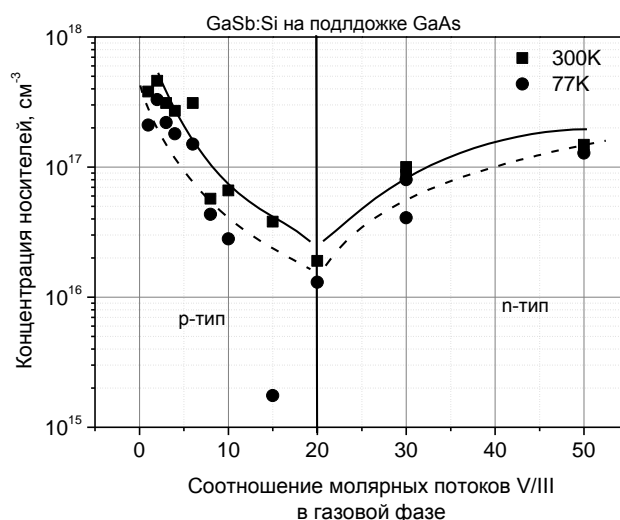


Рис. 3. Зависимость концентрации носителей заряда в  $GaSb:Si$  (поток  $SiH_4$  постоянен) от соотношения потоков элементов  $V/III$  для слоев, выращенных на подложках полуизолирующего  $GaAs$  при температуре роста  $T=600^\circ\text{C}$

типа проводимости с дырочного на электронный, при этом концентрация электронов составила  $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  при  $V/III=30$  с дальнейшим ростом до  $1.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  при  $V/III=50$ .

**Третья глава** посвящена разработке технологии изготовления и легирования твердых растворов изопериодных к  $GaSb$  с шириной запрещенной зоны в диапазоне от 0.3 эВ до 1.3 эВ. Твердые растворы  $AlGaInAsSb$  были разбиты на 2 части  $AlGaAsSb$  (0.72-1.3эВ) и  $GaInAsSb$  (0.3-0.72эВ), которые рассматривались отдельно.

Параграф 3.1 посвящен выращиванию, легированию и исследованию свойств слоев  $AlGaAsSb$ . Были определены условия выращивания и изготовлены слои  $AlGaAsSb$  (0.72-1.3эВ) установлено, что несоответствие постоянных решеток эпитаксиальных слоев и подложки, равное  $\Delta a/a \approx 0.1\%$ , является оптимальным. При легировании теллуром твердых растворов  $Al_{0.22}Ga_{0.78}As_{0.02}Sb_{0.98}$  ( $E_g \sim 1.0\text{эВ}$ ) установлено, что (рис.4) до значения молярного потока  $DETe$  в газовой фазе  $3 \cdot 10^{-8}$  моль/мин растет слой  $Al_{0.22}Ga_{0.78}As_{0.02}Sb_{0.98}$   $p$ -типа, а затем происходит изменение типа носителей на электронную. Выращенные эпитаксиальные слои  $p$ -  $Al_{0.22}Ga_{0.78}As_{0.018}Sb_{0.982}:Si$  с концентрацией дырок в диапазоне  $1 \cdot 10^{17} - 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  имели подвижность дырок в диапазоне  $50-125 \text{ см}^2/\text{Вс}$ .

В параграфе 3.2 описывается получение, легирование и исследование свойств эпитак-

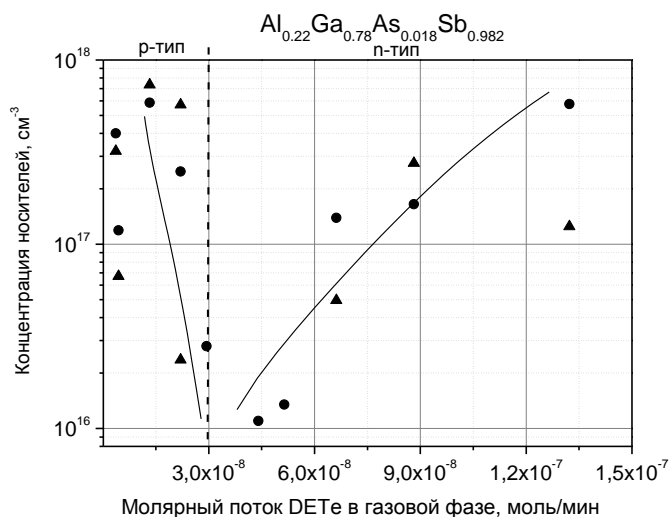


Рис. 4. Зависимость концентрации носителей в эпитаксиальных слоях  $Al_{0.22}Ga_{0.78}As_{0.018}Sb_{0.982}$  от молярного потока  $DETe$  в газовой фазе.

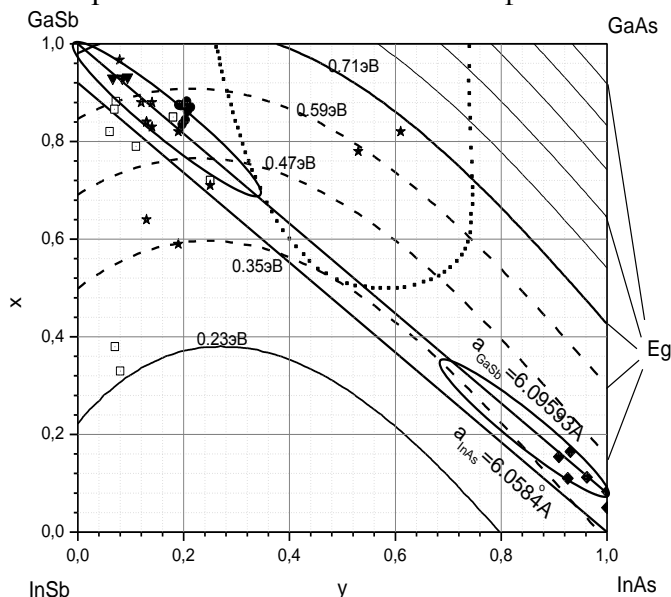


Рис. 5. Концентрационный квадрат твердого раствора  $GaInAsSb$ . Точками отмечены выращенные образцы, Точечная линия – область на смешиваемости при  $600^\circ\text{C}$ .

сиальных слоев  $GaInAsSb$  (0.29-0.32 эВ и 0.43-0.72 эВ) диапазон разбит на два участка из-за большой области несмешиваемости рис.5). На примере эпитаксиальных слоев  $Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y}$  ( $E_g \sim 0.6-0.65$  эВ) были определены оптимальные с точки зрения качества эпитаксиальные слои по изменению интенсивности и  $FWHM$  спектров ФЛ от величины несоответствия постоянных решеток (рис.6).

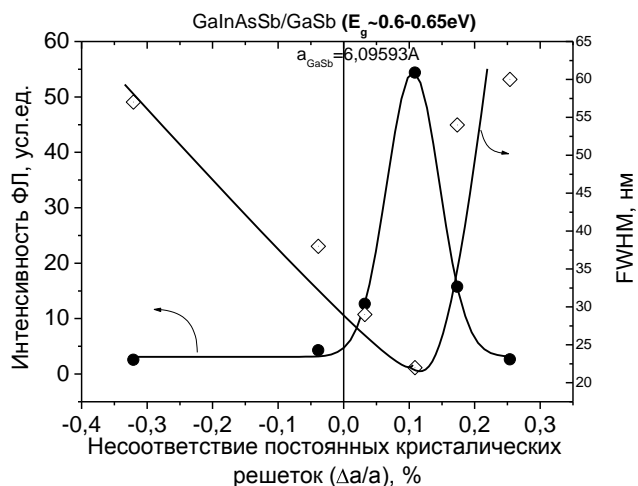


Рис. 6. Зависимость интенсивности и  $FWHM$  спектров ФЛ эпитаксиальных слоев  $Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y}$  ( $E_g \sim 0.6-0.65$  эВ) от величины несоответствия постоянных решеток.

Установлено, что несоответствие постоянных решеток эпитаксиальных слоев и подложки, равное  $\Delta a/a \approx 0.1\%$ , является оптимальным. Были выращены эпитаксиальные слои  $n$ -  $Ga_{0.803}In_{0.197}As_{0.165}Sb_{0.835}Te$  с концентрацией электронов в диапазоне  $6 \cdot 10^{16} - 4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ,  $p$ -  $Ga_{0.803}In_{0.197}As_{0.165}Sb_{0.835}Si$  с концентрацией дырок в диапазоне  $4 \cdot 10^{16} - 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . В таблице 1 приведены составы, ширина запрещенной зоны и характеристики выращенных слоев.

Таблица 1. Состав и характеристики полученных нелегированных твердых растворов

№	Твердый раствор	$E_g$ , эВ	Распогласование $\Delta a/a$ , %	Тип и конц., $\cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$		FWHM ФЛ, мЭВ
				нелегир.	Легир Te, Si	
1	$InAs_{0.917}Sb_{0.083}$	0.29	-0.07	n, 37	n, (37-50) Te	
2	$Ga_{0.074}In_{0.92}As_{0.89}Sb_{0.11}$	0.32	0.04	n, 13.5	n, (14-50) Te p, (10-50) Zn	10,7
3	$Ga_{0.58}In_{0.42}As_{0.406}Sb_{0.594}$	0.43	0.09			
4	$Ga_{0.803}In_{0.197}As_{0.165}Sb_{0.835}$	0.50	-0.09	p, 9	n, (6-16) Te p, (4-12) Si	15,1
5	$Ga_{0.848}In_{0.152}As_{0.096}Sb_{0.904}$	0.54	-0.05	p, 4.5		
6	$Ga_{0.923}In_{0.077}As_{0.072}Sb_{0.928}$	0.57	-0.04			30
7	$Ga_{0.984}In_{0.016}As_{0.032}Sb_{0.968}$	0.64	0,01		n, (10-80) Te p, (7-70) Si	26,4
8	GaSb	0.72	0	p, 2	n, (10-120) Te p, (3-800) Si	13,1
9	$Al_{0.016}Ga_{0.983}As_{0.005}Sb_{0.995}$	0.74	0,08	p, 10.7	n, (8-50) Te p, (3-80) Si	
10	$Al_{0.111}Ga_{0.889}As_{0.013}Sb_{0.987}$	0.84	0,03	p, 27		
11	$Al_{0.152}Ga_{0.848}As_{0.097}Sb_{0.903}$	0.93	0,02	p, 32.4		
12	$Al_{0.241}Ga_{0.759}As_{0.03}Sb_{0.97}$	0.99	0,04	p, 46	n, (1-15) Te p, (1-20) Si	31,2
13	$Al_{0.365}Ga_{0.635}As_{0.037}Sb_{0.963}$	1.15	0,02			
14	$Al_{0.446}Ga_{0.534}As_{0.083}Sb_{0.917}$	1.26	0,04			21
15	$Al_{0.485}Ga_{0.515}As_{0.044}Sb_{0.956}$	1.33	0,01			24,7

В параграфе 3.3 описывается изготовление варизонных слоев с плавным изменением ширины запрещенной зоны от 0.43 эВ до 1.3 эВ и различным градиентом изменения ширины запрещенной зоны от 0.1 эВ/мкм до 0.85 эВ/мкм (рис.7) методом ГФЭМОС.

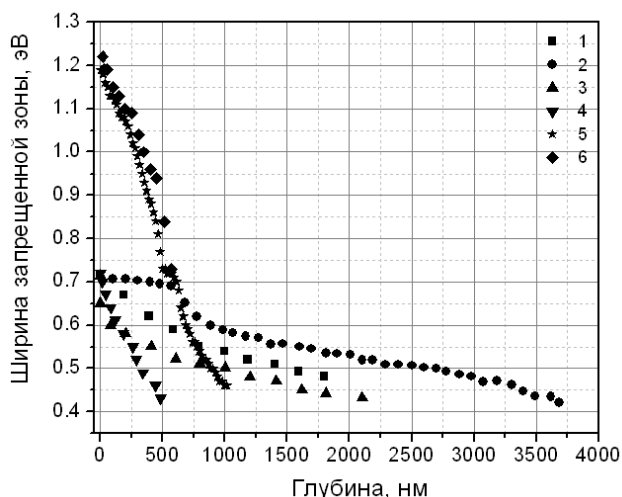


Рис. 7. Профили распределения ширины запрещенной зоны по толщине для разных образцов слоев с изменяющейся шириной запрещенной зоны 0.43-0.72 эВ, 0.72-1.3 эВ, 0.43-1.3 эВ.

Четвертая глава посвящена разработке фотоэлектрических преобразователей на основе антимонида галлия и его твердых растворов.

В параграфе 4.1 приводятся результаты исследования следующих структур (рис.8):

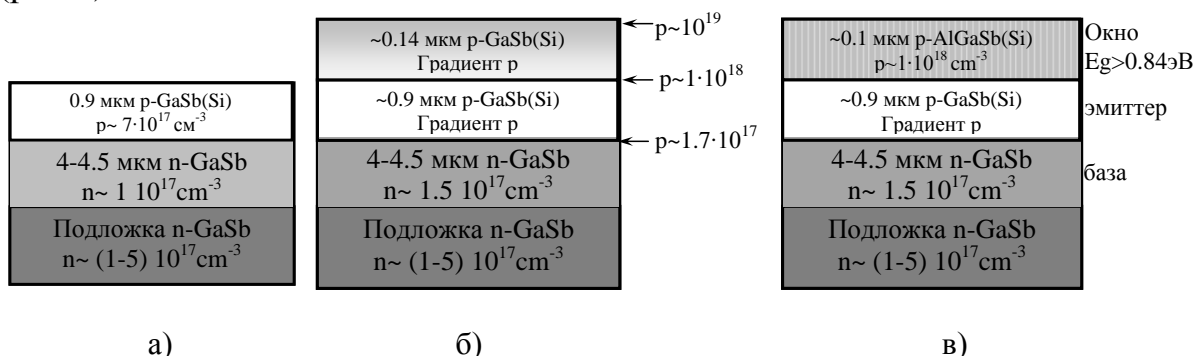


Рис. 8 Схематическое изображение исследуемых структур на основе GaSb. а) обычного ФЭП, б) ФЭП с градиентным легированием эмиттерного слоя, в) ФЭП с градиентным легированием эмиттерного слоя и широкозонным окном

Лучшие результаты (рис.9):

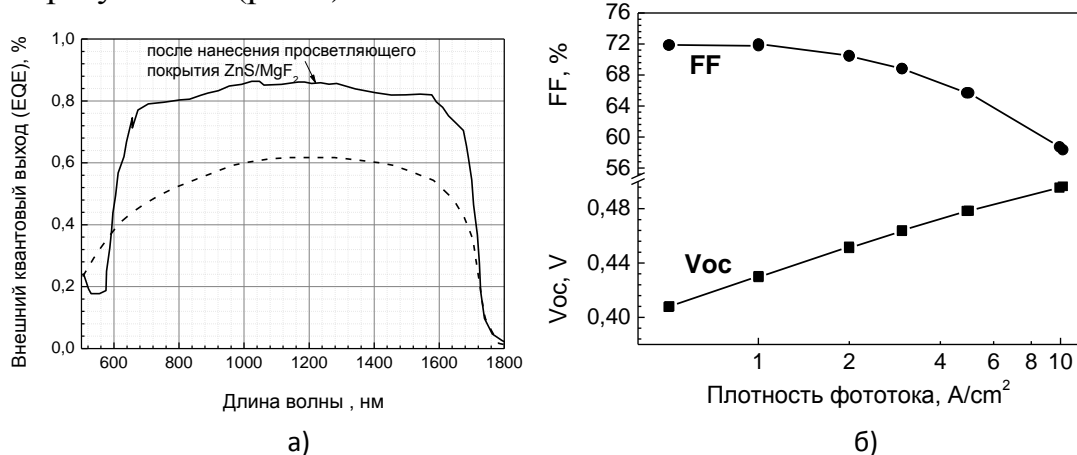


Рис.9. а) внешний квантовый выход и б) зависимость напряжения холостого хода и фактора заполнения нагрузочной характеристики от плотности фототока ФЭП.

В параграфе 4.2 приводятся результаты исследований новых соединительных элементов для каскадных приборов, на основе квантовых точек в ОПЗ. В результате была разработана технология получения методом ГФЭМОС соединительных  $p$ - $n$  переходов с микрокристаллическими включениями в области пространственного заряда (ОПЗ). Из кривых, представленных на рисунке 10, видно, что в  $p$ - $n$  переходах с микрокристаллами в ОПЗ отсутствует барьер, и их ВАХ подобна омическому сопротивлению с  $R_s < 15 \text{ мОм}\cdot\text{см}^2$  до плотности тока  $\sim 50 \text{ А/см}^2$ , в отличие от туннельного перехода, имеющего пиковый ток  $\sim 13 \text{ А/см}^2$ .

В параграфе 4.3.1 описывается изготовление и исследование квантоворазмерных гетероструктур в виде одиночной квантовой ямы  $GaSb/InAs/GaSb$ . Впервые методом ГФЭМОС была выращена гетероструктура с одиночной квантовой ямой  $n-GaSb/n-InAs/p-GaSb$ . Светоизлучающие структуры были изготовлены стандартным методом фотолитографии и травления меза-диода площадью  $\sim 300 \text{ мкм}$ . Омические контакты изготавливались путем вакуумного осаждения системы материалов  $Cr/Au+Te/Au$  и  $Cr/Au+Ge/Au$  на подложку  $n-GaSb$  и на покрывающий слой  $p-GaSb$  крышки соответственно. В спектрах электролюминесценции в спектральном диапазоне 0.25-0.6 эВ, наблюдали две полосы: полоса 0.41 эВ с высокой интенсивностью соответствует квантовой яме  $InAs$  и полоса 0.269 эВ с низкой интенсивностью, обусловленной непрямым оптическим переходом на гетерогранице  $n-InAs/p-GaSb$ .

В параграфе 4.3.2 описывается способ изготовления и исследования квантоворазмерных слоев типа  $InAs/GaSb$ . Были определены условия выращивания и исследованы квантоворазмерные структуры, состоящие из 3,5 и 10 пар чередующихся слоев  $InAs$  и  $GaSb$  разной толщины. В спектрах ФЛ квантоворазмерных структур четко видны четыре максимума: один с

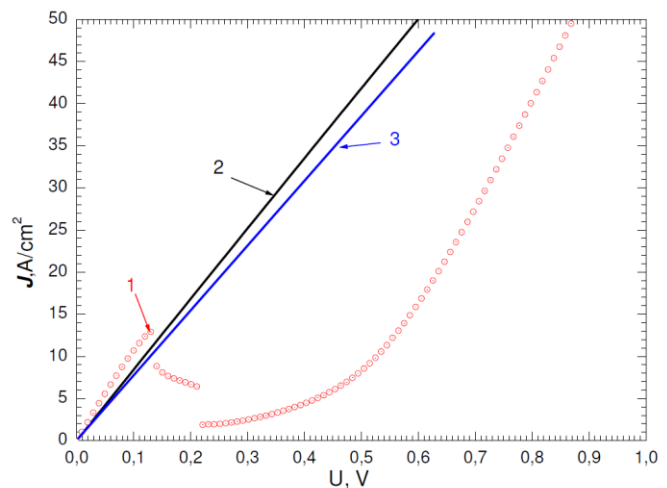


Рис. 10. Темновые вольтамперные характеристики структур GaSb: 1 – туннельный  $p^{++}-n^{++}$  переход; 2 – туннельный  $p^{+}-n^{+}$  переход, в области пространственного заряда которого помещены микрокристаллы Si; 3 – соединительный  $p$ - $n$  переход, в области пространственного заряда которого помещены микрокристаллы Si.

энергией 0.801 eV, связанный с межзонной рекомбинацией в *GaSb*, второй 0.725 eV, вероятно, связанный с примесно-дефектными комплексами  $V_{Ga}Ga_{Sb}Te_{Sb}$  в буферном слое *GaSb* (толщина  $\sim 500$  нм), третий 0.335 eV, вероятно, связанный с энергетическими переходами между уровнями в *InAs* и четвертый - 0.315 eV, вероятно, связан с энергетическими переходами между уровнями в сверхрешетке *InAs/GaSb*

**Основные результаты работы** можно сформулировать следующим образом:

1. Впервые получены высокоомные эпитаксиальные слои *GaSb* (удельное сопротивление более 400 ом\*см.) при соотношении V/III = 50.
2. В эпитаксиальных слоях антимонида галлия легированных кремнием концентрация дырок снижалась с ростом соотношения V/III с  $4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  при V/III=2 до  $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  при V/III=20. При дальнейшем увеличении соотношения V/III более 30 наблюдали изменение типа проводимости с дырочного на электронный, при этом концентрация электронов составила  $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  при V/III=30 с дальнейшим ростом до  $1.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  при V/III=50.
3. Разработана технология получения эпитаксиальных слоев твердых растворов изопериодных к антимониду галлия *GaInAsSb* (0.29-0.32эВ и 0.43-0.72эВ), *AlGaAsSb* (0.72- 1.3 эВ), что подтверждается исследованиями фотолюминесценции, рентгенодифракционным и рентгеноспектральным анализом полученных образцов.
4. Установлено, что при легировании  $Al_{0.22}Ga_{0.78}As_{0.02}Sb_{0.98}$  ( $E_g \sim 1.0 \text{ eV}$ ) теллуrom до значения молярного потока DETe в газовой фазе  $3 \cdot 10^{-8}$  моль/мин растет слой  $Al_{0.22}Ga_{0.78}As_{0.02}Sb_{0.98}$  p-типа, а затем происходит инверсия типа носителей на электронную.
5. Установлено, что создание встроенных тянущих полей в базовой области ФЭП ( $\epsilon \sim 162 \text{ В/см}$ ) привело к увеличению EQE на 5%, в области эмиттера ( $\epsilon \sim 800 \text{ В/см}$ ) привело к увеличению EQE на 10-30% за счет увеличения собирания генерированных носителей заряда.
6. Были изготовлены ФЭП в широком диапазоне составов для различных спектральных диапазонов:  $Ga_{0.92}In_{0.08}As_{0.05}Sb_{0.95}$  ( $E_g \approx 0.6 \text{ эВ}$ ) – 800-2050 нм - квантовая эффективность  $\sim 40\%$ ;  $Ga_{0.803}In_{0.197}As_{0.165}Sb_{0.835}$  ( $E_g \approx 0.5 \text{ эВ}$ ) – 800-2400 нм - квантовая эффективность 50%;  $Ga_{0.07}In_{0.93}As_{0.83}Sb_{0.17}$  ( $E_g \approx 0.3 \text{ эВ}$ ) – 1800-4500 нм - квантовая эффективность 40% для ФЭП без просветляющих покрытий.
7. Разработана технология изготовления методом ГФЭМОС соединительных p-n переходов с микрокристаллическими включениями в области пространственного заряда (ОПЗ). Показано, что введение микрокристаллов Si в ОПЗ *GaSb* p-n переходов не изменяет фоточувствительность приборов, но позволяет исключить влияние пикового тока соединительных туннельных переходов, обеспечивая омическое сопротивление

последовательно включённых фотоактивных *p-n* переходов в МП СЭ с величиной  $\sim 0,01 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$  вплоть до плотностей тока  $\sim 50 \text{ A/cm}^2$ .

8. Изготовлены варизонные слои с плавным изменением ширины запрещенной зоны от 0.43 эВ до 1.3 эВ и различным градиентом изменения ширины запрещенной зоны методом ГФЭМОС. Край спектральной чувствительности был сдвинут до 2100нм (обычно 1750нм), и показана возможность использования данных структур для фотопреобразователей.
9. Была разработана технология изготовления методом ГФЭМОС гетероструктур с одиночной квантовой ямой *n-GaSb/n-InAs/p-GaSb*. В спектрах электролюминесценции в спектральном диапазоне 0.25-0.6 эВ наблюдали две полосы: полоса 0.41 эВ с высокой интенсивностью соответствует квантовой яме *InAs* и полоса 0.269 эВ с низкой интенсивностью, обусловленной непрямым оптическим переходом на гетерогранице *n-InAs/p-GaSb*.
10. Была разработана технология изготовления квантоворазмерных структур *InAs/GaSb*. Были выращены и исследованы структуры, состоящие из 10 пар чередующихся слоев *InAs* и *GaSb*, в спектрах ФЛ структуры четко видны пики 0.335 eV и 0.315 eV, вероятно, связанные с энергетическими переходами между уровнями в *InAs* и в сверхрешетке *InAs/GaSb* соответственно.

**Основные результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях:**

**Публикации в периодических научных изданиях и патенты входящие в перечень ВАК:**

1. Р.В. Левин, А.С. Власов, Н.В. Зотова, Б.А. Матвеев, Б.П. Пушный, В.М. Андреев «Свойства эпитаксиальных слоев антимонида галлия, полученных методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений», ФТП (2006), т.40, в.12, стр.1427-1431.
2. В.И.Васильев, Г.С.Гагис, Р.В.Левин, А.Г.Дерягин, В.И.Кучинский, Б.В.Пушный, “Исследование свойств слоев узкозонных (0.3-0.48 eV) твердых растворов *A3B5*, полученных методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений” ПЖТФ, 2012, том 38, выпуск 9, 23-30стр
3. В.С. Калиновский, Р.В. Левин, Б.В. Пушный, М.Н. Мизеров, В.Д. Румянцев, В.М. Андреев, “ Получение и исследование *p-n*-структур с кристаллическими включениями в области пространственного заряда”, ФТП (2013), т.47, в.12, стр.1677-1680
4. Р.В. Левин, В.Н. Неведомский, Б.В. Пушный, Н.А. Берт, М.Н. Мизеров, «Сверхрешетки *InAs/GaSb*, изготовленные методом МОС-гидридной эпитаксии», Письма ЖТФ, т.42, в.2 страницы: 79-84 (2016)



5. В.М. Андреев, М.Н. Мизеров, В.Д. Румянцев, В.С. Калиновский, Р.В. Левин, Б.В. Пушный ПАТЕНТ РФ №106443 "Полупроводниковая многопереходная структура", дата регистрации 10.06.2011.

6. В.М. Андреев, М.Н. Мизеров, В.Д. Румянцев, В.С. Калиновский, Р.В. Левин, Б.В. Пушный ПАТЕНТ РФ №2461093 "(Изобретение) Способ изготовления полупроводниковой структуры с р-п переходом", дата регистрации 10.09.2012

**Публикации в периодических научных изданиях, патенты РФ и заявки на патенты РФ:**

7. S. Luca, J.L. Santaller, J. Rothman, J.P. Bell, C. Calvat, G. Basset, A. Passero. V.P. Khvostikov, N.S. Potapovich, R.V. Levin «GaSb crystals and wafers for photovoltaic devices», ASME J. Sol. Energy Eng. 129, 304 (2007)

8. G.S. Gagas, V.I. Vasil'ev, A.G. Deryagin, V.V. Dudelev, A.S. Maslov, R.V. Levin, B.V. Pushnyi, V.M. Smirnov, G.S. Sokolovskii, G.G. Zegrya and V.I. Kuchinskii, "Novel materials GaInAsPSb/GaSb and GaInAsPSb/InAs for room-temperature optoelectronic devices for a 3–5  $\mu\text{m}$  wavelength range (GaInAsPSb/GaSb and GaInAsPSb/InAs for 3–5  $\mu\text{m}$ )", Semicond. Sci. Technol. 23 (2008)

9. В.М. Андреев, М.Н. Мизеров, Р.В. Левин, Б.В. Пушный ПАТЕНТ РФ №2461091 "(Изобретение) Способ определения неоднородностей в полупроводниковом материале", заявка № 2011106340, дата регистрации 10.09.2012

10. В.М. Андреев, Р.В. Левин, Б.В. Пушный, "ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬ", заявка на патент РФ №2015107377, приоритет от 03.03.2015.

11. В.М. Андреев, Р.В. Левин, Б.В. Пушный, "СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ НАНОГЕТЕРОСТРУКТУРЫ СО СВЕРХРЕШЕТКОЙ", заявка на патент РФ №2015152557, приоритет от 09.12.2015.

12. Р.В. Левин, М.Н. Мизеров, Б.В. Пушный, "Способ изготовления антимионида галлия с большим удельным электрическим сопротивлением", заявка на патент РФ №2016116693, приоритет от 27.04.2016.

**Тезисы докладов и труды конференций**

13. А.В. Каманин, В.В. Уелин, Р.В. Левин, Н.С. Потапович, «Термофотоэлектрические преобразователи, полученные газофазной эпитаксией из металлоорганических соединений», Тезисы 9-го международного семинара «Российские технологии для индустрии», Альтернативные источники энергии и проблемы энергосбережения, Санкт-Петербург, 30 мая – 1 июня 2005 г., стр. 77-78



14. Р.В. Левин, Ю.А. Васильев, В.М. Андреев, “МОС-гидридная эпитаксия слоев на основе GaSb и InAs.”, Тезисы докладов Политехнического симпозиума 2006 года «Молодые ученые-промышленности северо-западного региона», Санкт-Петербург, 8 декабря 2006 г., стр. 128-129
15. Р.В. Левин, В.В. Дюделев, В.И. Васильев, «Получение высококачественных слоев GaSb и твердых растворов на его основе, методом ГФЭМОС», Тезисы 9-ой всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектроники, Санкт-Петербург, 3 – 7 декабря 2007 г., стр. 20
16. Р.В. Левин, Б.В. Пушный, В.П. Хвостиков “Исследование фотоэлементов на основе антимонида галлия, полученных методом ГФЭМОС”, Тезисы 9-ой всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектроники, Санкт-Петербург, 3 – 7 декабря 2007 г., стр. 108
17. Р.В. Левин, В.В. Евстропов, С.В.Сорокина, В.С. Калиновский, Б.В. Пушный, О.А. Хвостикова, В.М. Андреев, “Особенности токопрохождения в GaSb p-n переходах, легированных Zn или Si”, Тезисы Фотоника 2008, Новосибирск 19-23 августа 2008., стр 70
18. Р.В. Левин, Б.В. Пушный, В.П. Хвостиков, М.Н. Мизеров, В.М. Андреев, “Термофото-преобразователи на основе антимонида галлия”, Тезисы Фотоника 2008, Новосибирск 19-23 августа 2008., стр 86
19. Г.С. Гагис, В.И. Васильев, А.Г. Дерягин, В.В. Дюделев, А.С. Маслов, Р.В. Левин, Б.В. Пушный, В.М. Смирнов, Г.С. Соколовский, Г.Г. Зегря, В.И. Кучинский “Новые материалы GaInAsPSb/AlGaInAsSb/InAs(GaSb) для полупроводниковых лазеров среднего инфракрасного диапазона”, Тезисы докладов Симпозиума полупроводниковые лазеры: физика и технология, Санкт-Петербург, 5-7 ноября 2008г., стр. 49.
20. Р.В. Левин, А.С. Маслов, Г.С. Гагис, В.В. Дюделев, В.И. Васильев, В.И. Кучинский, Б.В. Пушный, “Получение твердых растворов GaInAsSb на подложках GaSb методом ГФЭ МОС”, Тезисы 10-ой всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектроники, Санкт-Петербург, 2 – 5 декабря 2008 г., стр. 34
21. D.A. Kudryashov, R.V. Levin, V.I. Ratushnyi, L.S. Lunin, V.V. Kuznetsov, B.V. Pushnyi, V.M. Andreev, “Epitaxial Growth of GaSb-based Nanoheterostructures by MOCVD”, Joint Conferences on Advanced Materials 6th Workshop on Functional and Nanostructured Materials 10th Conference on Intermolecular and Magnetic Interactions in Matter 27–30 September 2009, Sulmona–L’Aquila, Italy, p. 213

22. Р.В. Левин, С.В. Сорокина, В.П. Хвостиков, Б.В. Пушный, “Получение гетероструктур на основе GaSb методом газофазной эпитаксии из МОС”, Тезисы IX РОССИЙСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ ПО ФИЗИКЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВ («Полупроводники-2009»), Новосибирск-Томск 28 сентября - 3 октября 2009 г., стр 327
23. V. Kalinovsky, R.V. Levin, B.V. Pushniy, V. D. Rumyantsev and V.M. Andreev “GaSb STRUCTURES WITH QUANTUM DOTS IN THE SPACE CHARGE REGION”, 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 21–25 September 2009, Hamburg, Germany,
24. Г.С. Гагис, В.И. Васильев, Р.В. Левин, В.В. Дюделев, А.С. Маслов, В.И. Кучинский, А.В. Аникеичев. Получение и исследование пятерных твёрдых растворов AlGaInAsSb и GaInAsPSb для оптоэлектронных устройств на длины волн 3-5 мкм. Тезисы на конференцию по физике и астрономии для молодых учёных Санкт-Петербурга и Северо-Запада. Санкт-Петербург, 29-30 октября 2009 года, 72-73стр.
25. Р.В. Левин, Е.П. Ракова, С.И. Трошков, Б.В. Пушный, М.Н. Мизеров, В.М. Андреев, “Особенности легирования GaSb кремнием методом МОС-гидридной эпитаксии”, Российская конференция и школа по актуальным проблемам полупроводниковой нанофотоелектроники Фотоника-2011, 22-26 августа 2011г., Новосибирск, стр. 85
26. V. Kalinovsky, R.V. Levin, B.V. Pushniy, V.D. Rumyantsev and V.M. Andreev “High power GaSb PV cells with Nanocrystalline Si Inclusions in the Space Charge Region”, 8th International Conference on Concentrating Photovoltaic Systems, 16–18 April 2012, Tolledo, Spain
27. A.N. Svistunov, R.V. Levin, B.V. Pushny, “Development of technology obtaining layers A3B5 compounds with variable bandgap for use in solar cells”, В книге (сборнике): 16TH RUSSIAN YOUTH CONFERENCE ON PHYSICS AND ASTRONOMY (PHYSICA.SPB/2013) J. Phys.: Conf. Ser., v.572, 1, страницы: #012051
28. А.Н. Свистунов, Р.В. Левин, “Разработка технологии получения методом газофазной эпитаксии слоев с изменяющейся шириной запрещенной зоны для использования их в фотоэлектрических преобразователях”, Тезисы к конференции 15 Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике, 25-29 ноября 2013 года, 78стр.
29. В.М. Андреев, В.С. Калиновский Р.В. Левин, Б.В. Пушный, В.Д. Румянцев, “Экспериментальные исследования GaSb p-n структур с нано кристаллическими включениями в области пространственного заряда”, Сборник трудов российской конференции Физико-химические

проблемы возобновляемой энергетики, , 11-14 ноября 2013 года, 231-232 стр.

30. A.N. Svistunov, R.V. Levin, B.V. Pushnyi, “Elaboration of technology for obtaining variband layers of solid solutions based on gallium antimonide”, Saint-Petersburg, 1st international school and conference saint-petersburg open 2014, 25-27 March 2014

31. Р.В. Левин, Д.Ю. Казанцев, Б.В. Пушный, “Выращивание и исследование варизонных слоев твердых растворов на основе антимонида галлия”, Конференция и школа молодых ученых по актуальным проблемам физики полупроводниковых структур, Новосибирск, 15-18 сентября 2014г., стр.69

32. Roman V. Levin, Boris V. Pushnyi, Alexander V. Baklanov, Pavel N. Brunkov and Antonio Luque, “Manufacturing technology and research of AlGaAsSb ( $E_g \sim 1.35\text{eV}$ ) alloys with InAs quantum dots”, Saint-Petersburg International scientific conference Science of the future, 17-20 September 2014

33. А.Е. Маричев, А.В. Бакланов, Р.В.Левин, «Разработка технологии получения квантовых точек InAs на подложках GaSb и твердых растворов AlGaAsSb», Тезисы к конференции 15 Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике, 24-28 ноября 2014 года, 57стр.

34. Р.В. Левин, Б.В. Пушный, Б.Я.Бер, М.З.Шварц и В.М. Андреев, «Разработка технологии получения варизонных слоев соединений АЗВ5 для использования их в фотоэлектрических преобразователях», Тезисы докладов Научно-технической конференции «Инновации Северо-Запада», Санкт-Петербург, 15-16 декабря 2014, стр. 124-128

35. Р.В. Левин, Б.В. Пушный, П.Н. Брунков, Б.Я. Бер, Д.Ю. Казанцев, В.М. Андреев и А.Luque, «Особенности получения квантовых точек InAs в матрице твердых растворов AlGaAsSb и GaSb»,Тезисы докладов Научно-технической конференции «Инновации Северо-Запада», Санкт-Петербург, 15-16 декабря 2014, стр. 155-160

36. L.V. Danilov, M.P Mikhailova, E.V. Ivanov, G.G. Kononov, E.A. Grebenshikova, R.V. Levin, B.V. Pushnyi, G.G. Zegrya, Yu.P. Yakovlev, “Electroluminescence and photoeffect in GaSb/InAs/GaSb nanostructure grown by MOVPE”, 24th International Symposium Nanostructures: Physics and Technology, Saint Petersburg, Russia, 27 June -1 July, 2016