

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. А.Ф.ИОФФЕ

На правах рукописи

ЛЕВИН РОМАН ВИКТОРОВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ  
ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ АНТИМОНИДА ГАЛЛИЯ МЕТОДОМ  
ГФЭМОС

(01.04.10 – физика полупроводников)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата  
физико-математических наук

Научный руководитель:

Кандидат физико-математических наук,

ПУШНЫЙ БОРИС ВАСИЛЬЕВИЧ

Санкт-Петербург,

2016

## СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава I. Обзор литературы.....	12
1.1. Антимонид галлия – физико-химические свойства .....	12
1.2. Эпитаксиальные методы получения антимонидных соединений $A^{III}B^V$ .....	14
1.3. Легирование антимонида галлия.....	20
1.4. Твердые растворы изопереодичные антимониду галлия.....	22
1.5. Приборы на основе антимонида галлия и твердых растворов на его основе.....	25
1.6. Задачи диссертационной работы.....	27
Глава II. Разработка технологии изготовления антимонида галлия методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений.....	28
2.1. Экспериментальная установка.....	28
2.2. Используемые подложки и их обработка.....	29
2.3. Используемые источники элементов V и III групп.....	31
2.4. Обоснование выбора режима роста.....	37
2.5. Изготовление и исследование GaSb.....	38
2.5.1. Разработка технологии изготовления нелегированного GaSb	38

2.5.2. Разработка технологии изготовления высокоомных слоев	44
GaSb.....	
2.5.3. Легирование GaSb.....	54
Глава III. Разработка технологии изготовления твердых растворов	
изопериодных антимониду галлия .....	69
3.1. Выращивание и исследование свойств эпитаксиальных слоев	
AlGaAsSb .....	70
3.1.1. Выращивание и исследование нелегированных слоев	
AlGaAsSb.....	70
3.1.2. Легирование твердых растворов AlGaAsSb.....	76
3.2. Выращивание и исследование свойств эпитаксиальных слоев	
GaInAsSb .....	82
3.2.1. Выращивание и исследование нелегированных слоев	
GaInAsSb.....	82
3.2.2. Легирование твердых растворов GaInAsSb.....	90
3.3. Получение и исследование варизонных слоев.....	95
Глава IV. Приборы на основе антимонида галлия и твердых растворов....	
4.1. Прибора на основе гомопереходов.....	100
4.1.1. Приборы на основе GaSb.....	100
4.1.2. Приборы на основе GaInAsSb.....	109
4.2. Приборы на основе гетеропереходов .....	110

4.2.1. Создание нового соединительного p-n перехода.../.....	110
4.2.2. Изготовление демонстрационных двухпереходных ФЭП.....	118
4.3. Разработка технологии изготовления квантоворазмерных слоев...	120
4.3.1 Структуры с глубокой квантовой ямой.....	120
4.3.2. Получение и исследование наногетероструктур типа InAs/GaSb методом ГФЭМОС.....	124
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	135
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	145
ЛИТЕРАТУРА.....	146

## ВВЕДЕНИЕ

*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 (2004 г.) в России основным методом получения антимонидных материалов  $A^{III}B^V$  являлась жидкофазная эпитаксия. Для массового производства оптоэлектронных приборов (фотопреобразователей, светочувствительных матриц для систем ночного видения, и др.) важны большие площади и однородность параметров. Жидкофазная эпитаксия не может удовлетворить этим требованиям (площадь не более 6 см<sup>2</sup>, 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 применения *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.

Целью настоящей работы является 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.

Научная новизна и практическая значимость работы заключаются в следующем:

- 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.
- 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.
- 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).
- Впервые разработана технология изготовления изопериодных твердых растворов с непрерывным изменением  $E_g \sim 0.43-1.3 \text{ эВ}$  (300K) 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).

- 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).
- Впервые предложены и экспериментально изготовлены методом ГФЭМОС новые соединительные р-п 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).
- Экспериментально показана возможность использования установок фирмы AIXTRON (ГФЭМОС) для изготовления соединений  $A^{III}B^V$  с сурьмой.

#### 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 и возможно получать *GaSb* с удельным электрическим сопротивлением более 400 Ом·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 эВ/мкм до 0.85 эВ/мкм, обеспечивается градиент тянущего электрического поля в эпитаксиальном слое в диапазоне 0.1-0.85 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 результатов 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 диссертации.

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

В первой главе представлен обзор литературы по теме диссертационной работы. Представлено описание электрофизических характеристик антимонида галлия. Показана область применения антимонида галлия и твердых растворов на его основе для оптоэлектронных

приборов (фотоприемников, светодиодов, лазеров, в том числе, квантово-каскадных) 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. Описаны эпитаксиальные методы получения  $GaSb$ , приведены сравнительные характеристики  $\text{ЖФЭ}$  и  $\text{ГФЭМО}$ . Показана перспективность разработки технологии получения антимонида галлия и твердых растворов на его основе методом  $\text{ГФЭМОС}$ . Описаны наиболее перспективные твердые растворы изопериодичные 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 протяженных областей несмешиваемости. Указаны легирующие примеси для твердых растворов для получения эпитаксиальных слоев различного типа проводимости:  $Zn$ ,  $Cd$ , ( $p$ -тип),  $Te$ ,  $Se$ ,  $S$  ( $n$ -тип).

На основе анализа литературы сформулированы основные задачи диссертационной работы.

Во второй главе приведено описание технологического оборудования, применяемого для  $\text{ГФЭМОС}$  антимонида галлия, описывается и предэпитаксиальная подготовка подложек. Описывается выбор используемых источников элементов  $III$  и  $V$  групп (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. Приведено обоснование выбора режимов роста (температуры, суммарного потока через реактор, соотношения молярных потоков элементов  $V/III$ , скорости роста) для эпитаксиального наращивания эпитаксиальных слоев высокого совершенства. Лучшие результаты получены при следующих параметрах: температура роста в диапазоне 550-630°C, суммарный поток газа в реактор 5-6 литров в минуту, соотношения молярных потоков элементов  $V/III$  1.8-2.5 и скорость роста в диапазоне 1.2-1.5 мкм/час. Представлены

результаты выращивания методом ГФЭМОС слоев  $GaSb$  в диапазоне соотношения молярных потоков  $V/III$  1-50. Представлены результаты легирования слоев антимонида галлия  $Te$  и  $Si$ . Концентрация электронов и их подвижность ( $T=300K$ ) при легировании  $Te$  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 третьей главе описывается разработка 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.

Были определены условия выращивания и получены слои  $AlGaAsSb$  (0.72-1.3эВ) с рассогласованием постоянных кристаллических решеток слоя и подложки менее  $\Delta a/a \leq 10^{-3}$ . При легировании теллуrom твердых растворов  $Al_{0.22}Ga_{0.78}As_{0.02}Sb_{0.98}$  ( $E_g \sim 1.0 \text{ eV}$ ) установлено, что 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. 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  $50-125 \text{ см}^2/\text{Вс}$ .

Рассматривается получение, легирование и исследование свойств эпитаксиальных слоев  $GaInAsSb$  (0.3-0.72эВ) на подложках  $GaSb$ . На примере эпитаксиальных слоев  $Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y}$  ( $E_g \sim 0.6-0.65 \text{ эВ}$ ) были определены оптимальные с точки зрения качества эпитаксиальные слои по изменению интенсивности и  $FWHM$  спектров  $\Phi L$  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<sub>0.803</sub>In<sub>0.197</sub>As<sub>0.165</sub>Sb<sub>0.835</sub>:Si* с концентрацией дырок в диапазоне  $4 \cdot 10^{16} - 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Изготовлены варизонные слои 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 методом ГФЭМОС.

В четвертой главе рассматриваются разработка технологии изготовления фотоэлектрических преобразователей на основе антимонида галлия и его твердых растворов. Приводятся результаты исследований новых соединительных элементов для каскадных приборов, на основе квантовых точек в ОПЗ. Было установлено, 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  $\sim 13 \text{ А/см}^2$ .

Была разработана технологии изготовления квантоворазмерных слоев и гетероструктур *GaSb/InAs/GaSb*. Представлены результаты исследований светоизлучающих структур изготовленных 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 структур с одиночной квантовой ямы *n-GaSb/n-InAs/p-GaSb* 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*.

Разработали способ изготовления и исследованы квантоворазмерные слои, состоящие из 3, 5 и 10 пар чередующихся слоев *InAs* и *GaSb* разной толщины.

## Глава I. Обзор литературы.

## 1.1. Антимонид галлия – физико-химические свойства.

Среди полупроводников  $A^{III}B^V$  антимонид галлия ( $GaSb$ ) чрезвычайно интересен в качестве материала для оптоэлектроники, так как параметр его решетки совпадает с различными тройными и четверными твердыми растворами. Кристаллы антимонида галлия имеют решетку сфалерита. Постоянная решетки при 300К равна  $6,096\text{\AA}$ . Плотность в твердом состоянии  $= 5,66\text{ г/см}^3$ , в жидком состоянии (при температуре плавления) —  $6,06\text{ г/см}^3$ ; температура плавления  $t_{пл} = 712\text{ }^\circ\text{C}$ . Ширина запрещенной зоны  $GaSb = 0,72\text{ эВ}$  при комнатной температуре [1]. Из (рис.1.1) видно, что на основе  $GaSb$  возможно получение твердых растворов с изменением ширины запрещенной зоны от 1.6 до 0.28 эВ(300 К), это обстоятельство дает возможность покрывать всю длинноволновую часть ИК-спектра.

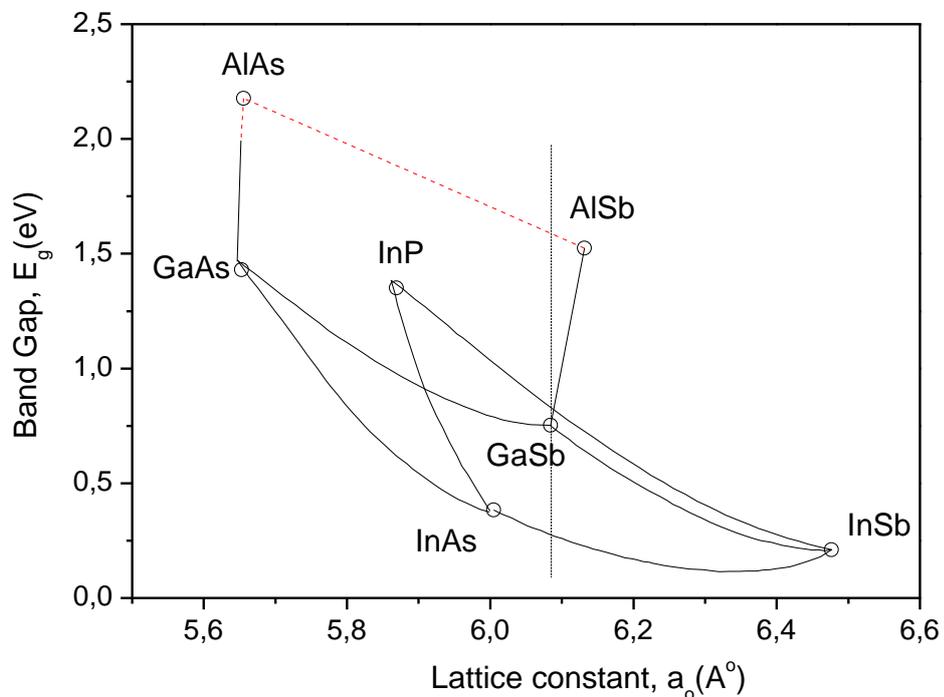


Рисунок 1.1. Зависимость ширины запрещенной зоны от параметра решетки для соединений  $A^{III}B^V$  и их тройных и четверных твердых растворов

Температурные зависимости ширины запрещенной зоны и постоянной решетки  $GaSb$  имеют вид[1]:

$$E_g = 0.813 - 3.78 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{T^2}{T + 94} \text{ (eV)} \quad (1.1)$$

$$a = 0.60959 + 0.472 \cdot 10^{-5} \cdot (T - 300) \text{ (nm)} \quad (1.2)$$

Промышленным методом выращивания монокристаллов антимолида галлия является метод Чохральского. В качестве акцепторной обычно примеси используют цинк, донорной — теллур.

Нелегированный  $GaSb$  всегда получается  $p$  типа вне зависимости от технологии и условий роста [2]. Обнаружено, что концентрация акцепторов  $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$  связана с вакансиями сурьмы ( $V_{Sb}$ ) и замещением атомов  $Sb$  атомами  $Ga$  ( $Ga_{Sb}$ ) в кристаллической решетке. Область неомогенности  $GaSb$  имеет смещение в сторону вакансий  $Sb$  (рис.1.2.).

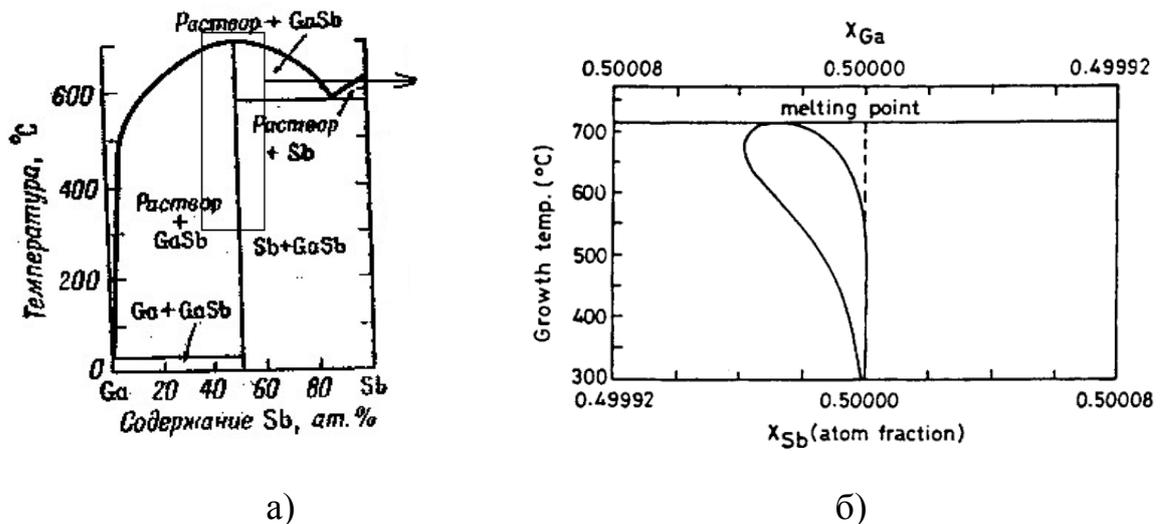


Рисунок 1.2 . а) диаграмма состояния  $GaSb$  [3], б) область диаграммы состояния  $GaSb$  вблизи стехиометрического состава [4]

Предпринимались попытки уменьшения количества собственных структурных дефектов при выращивании методом жидкофазной эпитаксии из сурьмянистого расплава или расплавов с нейтральным растворителем. Исследования [5-6], показали возможность существенного уменьшения уровня собственных дефектов и увеличения подвижности дырок, но полной компенсации не получено.

Приборные структуры на основе антимонидных соединений  $A^3B^5$  используются в производстве разнообразных оптоэлектронных приборов (фотоприемников, светодиодов, лазеров, в том числе, квантово-каскадных) «среднего» ИК-диапазона (длины волн 2-4 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.

## 1.2. Эпитаксиальные методы получения антимонидных соединений $A^III B^V$ .

К моменту начала работ по разработке технологии изготовления GaSb и твердых растворов на его основе получали в основном методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ).

### *Жидкофазная эпитаксия*

Метод жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) означает кристаллизацию материала из переохлажденного раствора-расплава на подложке [7]. Состав эпитаксиального слоя, формирующегося на подложке определяется фазовой диаграммой. На эпитаксиальный рост этим методом оказывают влияние следующие параметры: состав охлаждаемого раствора-расплава, температура начала роста, продолжительность роста, скорость охлаждения, толщина расплава.

GaSb выращивают из Ga-, Sb-, Sn-, Bi- и Pb- растворов-расплавов при температуре от 330 до 680 °С. Производя рост при низких температурах, удается уменьшить концентрацию собственных дефектов (акцепторов) до  $10^{16} \text{ см}^{-3}$  (плотность дислокаций  $< 5 \cdot 10^3$  [8]). Sb-раствор-расплав наиболее эффективен для уменьшения концентрации собственных структурных дефектов, однако рост из него ограничен температурой точки эвтектики на

фазовой диаграмме  $Ga-Sb$  ( $T=588.5$  °C при доле  $Sb$  0.884). Обычно нелегированные слои из  $Ga$ - и  $Sb$ - растворов выращивают при температурах 330–550 °C и 635–680 °C соответственно [2].

При исследованиях электрических и оптических свойств, а также морфологии поверхности  $GaSb$ , выяснилось, что рост из  $Ga$ - расплава при температурах 500–550°C является оптимальным для получения высококачественных слоев с отличной поверхностной морфологией, но не уменьшается концентрация вакансий  $Sb$  [2]. На рис.1.3а показан пример поверхности ( $T=550$ °C,  $Ga$ - расплав). Выращивание из  $Sb$ - расплавов хоть и позволяет уменьшить количество собственных структурных дефектов  $Ga_{Sb}$  и  $V_{Sb}$ , но образует на поверхности фасеточную структуру (рис.1.3b), что нежелательно для приборов. Эффективность люминесценции слоев, выращенных из  $Sb$ - расплава меньше, чем для слоев, полученных из  $Ga$ - расплава. Методом ЖФЭ сложно получить слои с толщиной слоев менее 0.5 мкм [9].

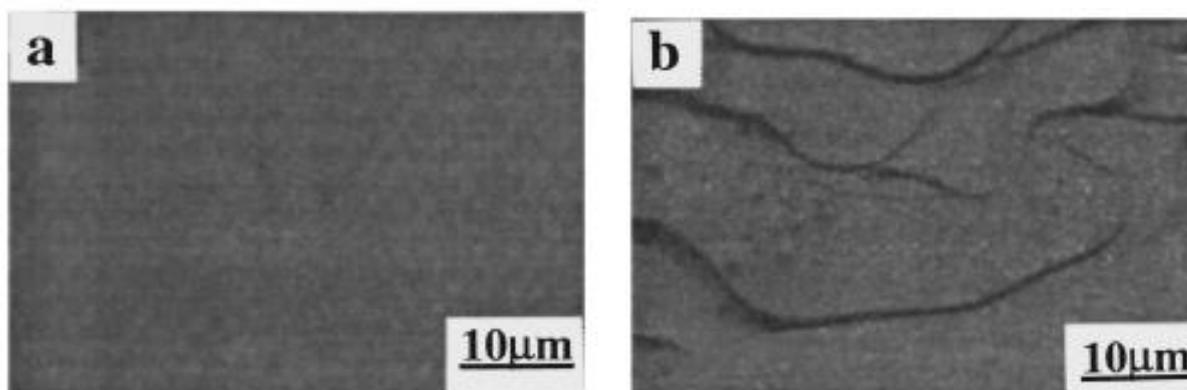


Рисунок 1.3. Типичная морфология поверхности слоев  $GaSb$  (a) выращенных на подложке (100) из  $Ga$ - расплава при температуре 550 °C (b) из  $Sb$ - расплава на подложке  $7^\circ$  (111) при 660 °C [10].

Можно отметить следующие преимущества метода ЖФЭ: простота оборудования, отсутствие токсичных реагентов, возможность создания качественных объемных слоев и отсутствие разного рода паразитных реакций между исходными компонентами.

К недостаткам метода жидкофазной эпитаксии следует отнести:

1. неизбежное присутствие в пленке компонентов растворителя;
2. неравномерность свойств пленки по всей поверхности;
3. невозможность использования подложек с большой площадью поверхности (больше  $6 \text{ см}^2$ );
4. затрудненное получение сложных профилей легирования.

#### *Молекулярно-пучковая эпитаксия*

Впервые метод молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) для выращивания GaSb применяется в 1985 года [11]. Метод МПЭ позволяет выращивать гетероструктуры заданной толщины с моноатомно гладкими гетерограницами и с заданным профилем легирования. Для процесса эпитаксии необходимы специальные хорошо очищенные подложки с атомарно гладкой поверхностью [12].

Основной особенностью роста *GaSb* при помощи МПЭ является относительно низкое давление паров сурьмы [9] ( $P_{Sb}^0 \sim 2 \cdot 10^{-10}$  атм. и  $P_{Ga}^0 \sim 10^{-13}$  атм. при  $T=500^\circ\text{C}$ ). В результате при росте атомы Sb обладают низкой поверхностной подвижностью и имеют тенденцию собираться на поверхности, образуя капельки и кластеры. Улучшить морфологию выращиваемых слоев можно при использовании определенной ориентации подложки, например: (311)В, (111); например Longenbach и Wang [13] использовали (311)В ориентацию подложки для уменьшения врожденных дефектов р- типа. При использовании данного подхода была получена очень низкая концентрация акцепторов ( $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ).

К преимуществам метода МПЭ отнести возможность создания сверхтонких (40-200 Å) слоев, возможности получения резких интерфейсов и контроле выращиваемых образцов во время эпитаксиального роста (*in situ monitoring*), получать структуры с нужным профилем легирования.

К недостаткам можно отнести, низкую скорость осаждения и загрязнение установки сурьмой, давление Sb больше чем Ga при температурах роста. Главный недостаток - загрязнение криогенных насосов.

В этом случае выход один – использование установки только для сурьмянистых соединений  $A^{III}B^V$ .

#### *Газофазовая эпитаксия из металлоорганических соединений*

Одним из способов получения высококачественных слоев соединений  $A^{III}B^V$  является метод газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (*ГФЭМОС*) (*МОСVD-Metalorganic chemical vapour deposition*).

Метод заключается в осаждении из газовой фазы пленок на нагретую подложку. В качестве источников элементов III группы используются металлоорганические соединения, а в качестве источников элементов V — могут быть использованы металлоорганические соединения либо гидриды, т.е. соединения с водородом.

Источники элементов III и V группы для *ГФЭМОС*.

Металлоорганическими соединениями (*МОС*) называют широкий класс веществ, содержащих металл-углеродные связи и координационные соединения металлов с органическими молекулами. Для большого числа металлоорганических веществ многие физические и химические свойства были установлены еще в 50-х годах прошлого века. Металлоорганические соединения, представляющие интерес для выращивания полупроводниковых пленок, в большинстве своем являются жидкостями при комнатной температуре и обычно имеют относительно высокое давление паров и легко могут быть доставлены в зону роста путем насыщения газа-носителя (азота, водорода, аргона или гелия). Некоторые из МОС при комнатной и даже более высокой температуре остаются в твердом виде. Используемые для роста гидриды при комнатной температуре являются газами и их относительно просто подавать в зону роста.

В реакторе (зоне роста) при атмосферном или пониженном давлении металлоорганические и гидридные компоненты смешиваются. Кристаллизация на подложке осуществляется в результате термического разложения (пиролиз) и взаимодействия компонентов на подложке. Подложка размещается на нагреваемом держателе. Газовая смесь вблизи

поверхности подложки нагревается до высоких температур, в то время как стенки реакционной камеры остаются относительно холодными, что приводит к осаждению полупроводниковой пленки, в основном, на кристаллической подложке при малых потерях реагирующих веществ на поверхности реактора. Параметрами газовой смеси можно управлять с помощью электронной системы, контролирующей скорость потока от каждого из источников и его температуру.

В качестве газа-носителя в большинстве случаев используют высокочистый водород.

Температуры термической диссоциации элементов  $A^{III}$  относительно низки рис. 1.4 [2,14-15], что позволяет существенно снизить температуру эпитаксиального осаждения (450-625°C) [2].

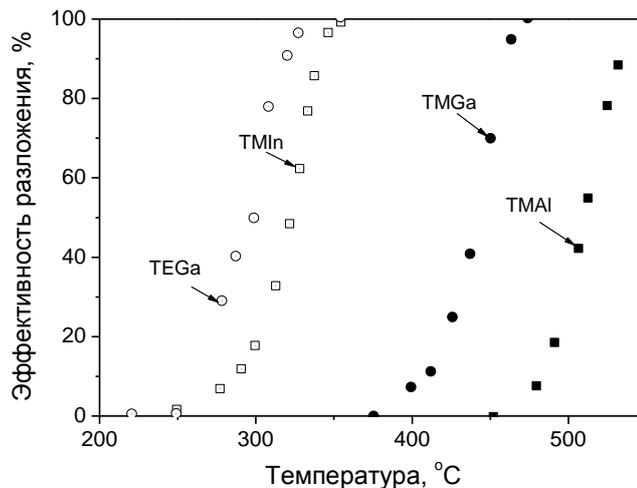


Рисунок 1.4. Зависимости эффективности разложения источников III-группы от температуры в атмосфере водорода [14-15].

Процесс эпитаксиального осаждения при *ГФЭМОС* (в отличие, например, *ЖФЭ*) происходит в условиях, далеких от термодинамического равновесия, и характеризуется необратимостью протекающих химических реакций. Следствием этого является возможность осаждения как стабильных, так и метастабильных составов, лежащих, например, вблизи областей несмешиваемости твердых растворов на равновесных диаграммах состояния

соответствующих систем. Выбор условий эпитаксии оказывает решающее влияние на основные показатели процесса: скорость эпитаксиального роста, резкость границ в формируемых гетероструктурах. К числу важнейших параметров процесса относятся температура осаждения, давление в рабочем реакторе, отношение  $V/III$  в газовой фазе, ориентация подложки

Методом *ГФЭМОС* возможно получение резких интерфейсов и контролировать толщины выращиваемых слоев во время эпитаксиального роста (*in situ monitoring*), получать структуры с заданным профилем легирования на подложках суммарной площадью до  $0,15 \text{ м}^2$  [12], возможно создания сверхтонких (40-200 Å) качественных слоев.

К недостаткам можно отнести пожаропасность применяемых источников, а также возможно загрязнение эпитаксиальных слоев углеродом из *МОС*. Углерод в большинстве случаев проявляет акцепторную природу, приводя к компенсации вводимых доноров.

Впервые методом *ГФЭМОС* слои содержащие антимонид были выращены в 50-х годах прошлого века. [13] С тех пор количество публикаций и статей на эту тему все возрастает. [14-21]

Твердые растворы на основе антимонида галлия перекрывают широкий диапазон энергий между 0.35–1.5 эВ, при этом параметры их кристаллических решеток совпадают с параметрами *GaSb*.

Несмотря на высокий потенциал этих материалов, их производство к началу нашей работы все еще не вышло на промышленный уровень.

Из-за низкой летучести *Sb* антимониды выращиваются при соотношении элементов *V/III* близком к единице. Отношение *V/III* очень сильно влияет на морфологию поверхности. При определенных условиях может наблюдаться рост *3D* островков. *2D* рост наблюдается для отношений *V/III*, лежащих в узких пределах [22]. Если *V/III* слишком велико или мало, то на поверхности появляется либо *Sb* либо *Ga* [23]. Отношение *V/III*, соответствующее

оптимальному качеству  $GaSb$ , зависит от условий роста и используемых источников.

В основном рост  $GaSb$  производят используя следующие источники: триметилгаллий ( $TMGa$ ), триэтилгаллий ( $TEGa$ ), триметилсурьма ( $TMSb$ ) и триэтилсурьма ( $TESb$ ).

### 1.3. Легирование антимонида галлия.

Для производства приборов необходимо получение слоев как  $n$ - так и  $p$ - типа проводимости. Многие из легирующих примесей, используемых для полупроводников на основе сурьмы идентичны примесям используемым для легирования других материалов  $A^{III}B^V$ . Традиционно для легирования используются  $Te, Se, S$  ( $n$ -тип) [28-32]  $Zn, Cd$ , ( $p$ -тип)[29-30,33-36]. Элементы  $IV$ -группы периодической системы ( $C, Si, Ge, Sn$ ) [36-40] являются амфотерными примесями для соединений  $A^{III}B^V$ . Эти примеси могут давать  $n$ -тип или  $p$ -тип проводимости в зависимости, от того, в какую подрешетку они встраиваются. Энергии связи различных примесных уровней в  $GaSb$  показаны на рисунке 1.5.[37]

Обычно для легирования используют как гидриды ( $SiH_4, GeH_4$  и др.), так и  $МОС$  легирующих элементов, например  $Zn(C_2H_5)_2, Te(C_2H_5)_2$ .

Как ясно показано на рисунке 1.5,  $Ge, Li, Si, Ga, Zn, Sn$  и  $Cu$  являются мелкими акцепторами а  $S, Te$  и  $Se$  - мелкие доноры в  $GaSb$ . Однако, нужно отметить, что  $Fe$  - глубокий акцептор. Самое высокое удельное сопротивление  $\sim 0.8$  Ом см получено для слоев  $GaSb$  легированных медью с концентрацией дырок  $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  (подвижность  $\sim 500 \text{ см}^2/\text{Вс}$  и плотность дислокаций  $\sim 10^5 \text{ см}^{-2}$ )[41].

Максимальная растворимость  $Se$  и  $Te$  получается в точке плавления этих элементов и составляет  $221^\circ\text{C}$  и  $449.5^\circ\text{C}$  соответственно -  $1.53 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Выше этих концентраций, формируется связь между  $Se$  или  $Te$  и  $Ga$  [42].

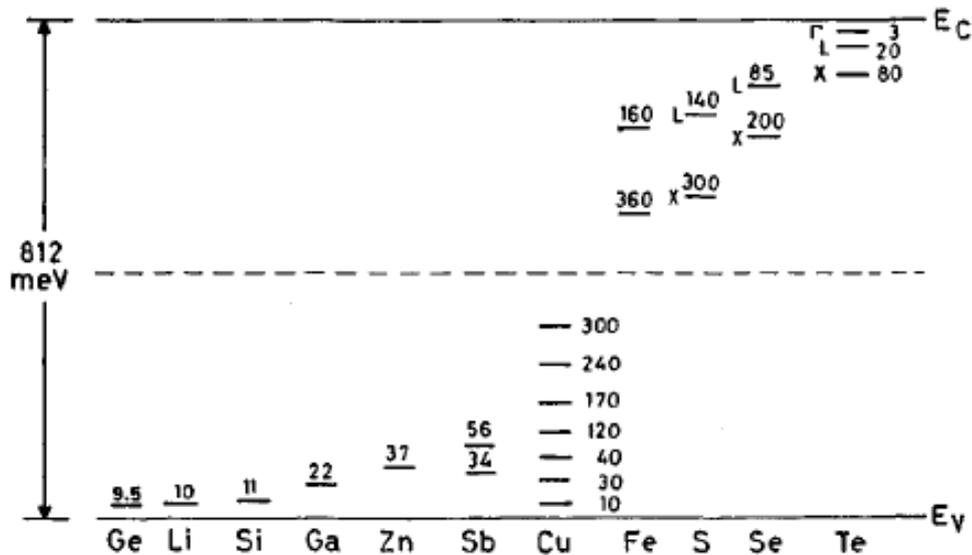


Рисунок 1.5. Энергетические уровни примесных атомов в *GaSb* [37]

При получении *p-GaSb* легированного германием, который имеет ковалентный радиус  $Ge$   $1.22 \text{ \AA}$  и электроотрицательность (2.0) ожидается, что  $Ge$  встроится на место  $Ga$  создавая *n*-тип *GaSb* (радиус:  $Ga$   $1.25 \text{ \AA}$ ;  $Sb$   $1.41 \text{ \AA}$ ; электроотрицательность  $Sb$  (1.8) и  $Ga$  (1.8). Однако  $Ge$  становится на место  $Sb$ , формируя слой *GaSb* с акцепторным типом проводимости.

Энергия активации акцептора  $Si_{Sb}$  в *GaSb*, составляет  $11 \text{ meV}$  [37]. Слои *GaSb* легированные  $Si$ , выращенные ЖФЭ и МПЭ, вели себя как акцепторы [39]. О росте *GaSb* методом ГФЭМОС легированной  $Si$  сообщили [36,40]. Как отметили авторы особенностью для материала, была низкая степень компенсации в широком диапазоне концентраций  $Si$ .

Углерод в *GaSb* ведет себя как акцептор. Используя  $CCl_4$  или  $CBr_4$ , авторы работы [43] получали концентрации носителей (дырок) до  $10^{19}$  и даже  $>10^{20} \text{ см}^{-3}$ .

Акцепторные примеси, типа цинка и кадмия - приемлемо хорошие легирующие примеси в полупроводниках на основе сурьмы [33-36].

Коэффициенты распределения легирующих примесей в *GaSb* приведены в Таблице 1.1.

Таблица 1.1 Коэффициенты распределения примесей в *GaSb* [42]

Легирующая примесь	Коэффициент распределения
Zn	0.3
Cd	0.02
In	1
Si	1
Ge	0.32
Sn	0.01
As	2-4
S	0.06
Se	0.4
Te	0.4

#### 1.4. Твердые растворы изопереодичные антимониду галлия

Использование четырехкомпонентных систем позволяет широко изменять ширину запрещенной зоны ( $E_g$ ) твердых растворов, сохраняя при этом постоянный параметр решетки. Наиболее перспективными являются системы  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$ ,  $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ , изопериодные к подложкам *GaSb*.

Твердые растворы  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  согласованных по постоянной кристаллической решетки с подложкой *GaSb* при соотношении компонентов в твердой фазе: [44]

$$y=0.0396x/(0.4426+0.0318x) \text{ для } (0 \leq x \leq 1). \quad (1.3)$$

В этом случае  $E_g$  меняется в интервале 0.72 ÷ 2.17 эВ (0.57 ÷ 1.72 мкм) от видимого излучения до инфракрасной области. Слои этого четверного твердого раствора широко используются в качестве барьерных слоев в оптоэлектронных приборах.

Твердые растворы  $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$  согласованные по постоянной кристаллической решетки с подложкой *GaSb* при соотношениях компонентов: [44].

$$y=(0/3835-0.3835x)/(0.421+0.216x) \text{ для } (0 \leq x \leq 1) \quad (1.4)$$

В этом случае  $E_g$  изменяется в диапазоне  $0.28 \div 0.72$  эВ ( $4.4 \div 1.7$  мкм). Твердые растворы  $GaInAsSb$  - наиболее подходящий материал для изготовления оптоэлектронных приборов работающих в спектральном диапазоне длин волн 500-4400нм.

С другой стороны выращивание твердых растворов содержащих  $Al$  и  $In$  ( $InGaAsSb$  и  $AlGaAsSb$ ), которые используются для создания оптоэлектронных приборов, представляет достаточно сложную технологическую задачу. В первую очередь потому, что твердые растворы на основе  $InGaAsSb$  и  $AlGaAsSb$  имеют протяженные области несмешиваемости рис.1.6 и 1.7.

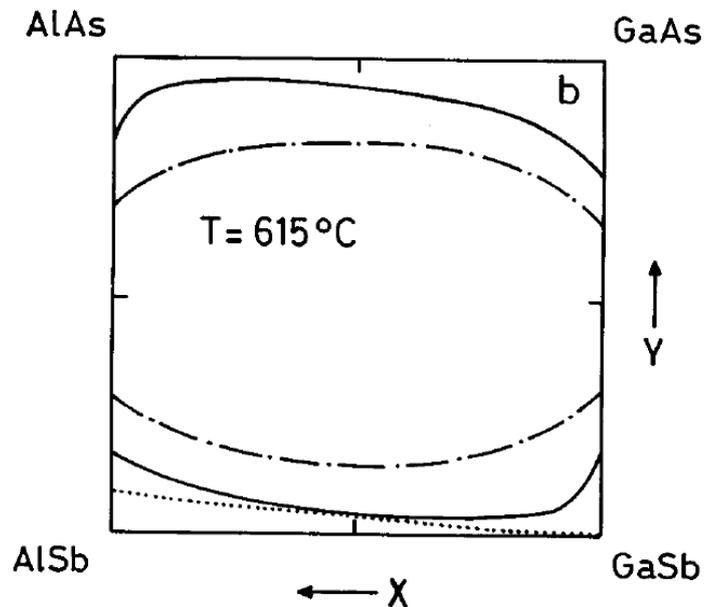


Рисунок 1.7. Области неустойчивости твердого раствора  $AlGaAsSb$  при  $T = 615^\circ\text{C}$ : сплошная линия — бинадальная изотерма; точка пунктирная линия — спиновальная изотерма; точечная линия — линия составов, согласованных по периоду решетки с  $GaSb$ [45]

Из рис. 1.6 и 1.7 следует, что твердые растворы  $AlGaAsSb$  изопериодные к  $GaSb$  при  $T = 615^\circ\text{C}$  существуют во всем интервале  $E_g$ , а твердые растворы  $GaInAsSb$  при  $T = 615^\circ\text{C}$  только от  $0.29$  эВ до  $0.32$  эВ и от  $0.43$  эВ до  $0.72$  эВ.

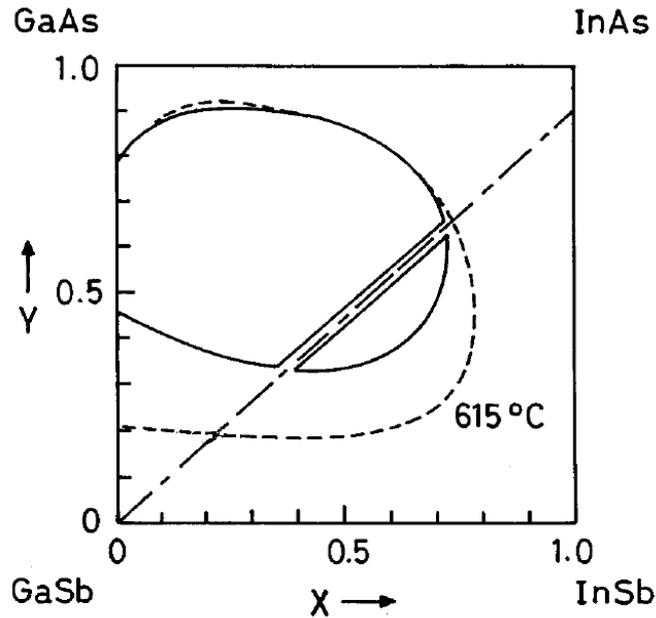


Рисунок 1.7. Области неустойчивость твердого раствора  $GaInAsSb$  при  $T = 615^\circ\text{C}$ : сплошная линия — бинодальная изотерма; пунктирная линия — спиновальная изотерма; точка пунктирная линия — линия составов, согласованных по периоду решетки с  $GaSb$ [46]

Одним из первых о росте  $InGaAsSb$  при помощи ГФЭМОС сообщил Cherng и др. [47,48]. Рост выполнялся, используя  $TMGa$ ,  $TMIn$ ,  $TMSb$  и  $TBAs$  или арсин в реакторе горизонтального типа при атмосферном давлении и температурах между  $460$  и  $600^\circ\text{C}$ . Для слоев богатых индием использовались более низкие температуры, чтобы избежать плавления эпитаксиального слоя. Более низкие температуры также вызвали уменьшение возможного включения галлия вследствие устойчивости  $TMGa$  при  $460^\circ\text{C}$  [47]. Коэффициент распределения галлия, как сообщили, зависел от температуры и изменялся от  $0.17$  до  $0.05$  при  $540$  и  $500^\circ\text{C}$  соответственно. Эта же группа сообщала о сокращении включения галлия и уменьшении скорости роста при увеличении содержания  $TMSb$  в газовой фазе. Li и др. наблюдали подобное поведение, о котором сообщал Stringfellow[49].

На начало исследований в России основным методом выращивания твердых растворов системы  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$ ,  $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ , изопериодных к

подложкам *GaSb* является ЖФЭ. Для легирования использовали те же примеси, что и для *GaSb-Zn, Cd*, (*p*-тип), *Te, Se, S* (*n*-тип).

#### 1.5. Приборы на основе антимонида галлия и твердых растворов на его основе

В настоящее время антимонид галлия и твердые растворы на его основе, наряду с арсенидом галлия, превратился в один из важнейших материалов для фотоэлектрических преобразователей.

Несмотря на то, одним из наиболее отработанных технологических методов эпитаксиального роста для получения полупроводниковых гетероструктур является жидкофазная эпитаксия, для массового производства оптоэлектронных приборов она мало пригодна (см.стр.15) Газофазная эпитаксия из металлоорганических соединений (ГФЭМОС) позволяет преодолеть недостатки ЖФЭ. 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 чрезвычайно важно для России разработать такую технологию.

Приборные структуры на основе антимонидных соединений  $A^{III}B^V$  охватывают широкий диапазон длин волн: от длин волн для оптической коммуникации, 1.3-1.5мкм до длин волн  $>15$ мкм:

##### *Инфракрасные детекторы(преобразователи)*

Группой из лаборатории Sandia были изготовлены и исследованы приборы в системе *InAsSb*. Эта работа первоначально разрабатывалась для инфракрасных детекторов 8-12мкм для конкурирования с *HgCdTe*. Комбинируя вызванное деформацией изменение ширины запрещенной зоны с гетеропереходом II типа [50-51], они продемонстрировали, что новые, материалы могут быть разработаны на основе *InAsSb*. Структуры были выращены на подложках *InSb* методом ГФЭМОС при атмосферном давлении

[52]. Детекторы ИК-излучения на основе структур  $\text{InAsSb}$ , продемонстрировали высокую чувствительность ( $1 \times 10^9 \text{ cmHz}^{1/2}/\text{W}$ ) на длине волны 10 мкм и с расширенной фоточувствительностью, до 14.4 мкм [53]. Высокий примесный фон в выращенных ГФЭМОС приборов ограничивал фотогальванический ответ по сравнению с подобными приборами полученными МПЭ [53].

Структуры на основе напряженных сверхрешеток  $\text{InAs/GaSb}$  являются перспективными кандидатами для инфракрасных детекторов 4-15 мкм. Основным методом получения квантоворазмерных структур и сверхрешеток является МПЭ в [54] утверждается, что методом ГФЭМОС получить сверхрешетки II-типа на основе  $\text{InAs/GaSb}$  не представляется возможным т. к. сверхрешетки содержат интерфейсы  $\text{InSb}$  ( $T_{\text{пл}}=525^\circ\text{C}$ ). Для ГФЭМОС роста требуется более высокая температура, пиролиза металлорганических источников.

Фотоприемники на основе  $\text{GaSb}$ ,  $\text{InGaAsSb}$ , для спектрального диапазона 500-1700 нм, изготавливали методом ЖФЭ и диффузии Zn из газовой фазы величина квантовой эффективности составила 90-95%. [55], но ЖФЭ не позволяет организовать серийное производство (низкая производительность).

Фотопреобразователи изготовленные за рубежом на основе  $\text{InGaAsSb}$  для спектрального диапазона до 2500 нм имели  $\text{EQE} \sim 60\%$  (были изготовлены методом МПЭ) и  $\text{EQE} \sim 40\%$  (методом ГФЭМОС) [22,30,56-61].

### *Инфракрасные лазеры*

За рубежом методом ГФЭМОС были изготовлены инфракрасные лазеры и светодиоды на основе квантовокаскадных структур  $\text{InAsSb/InGaAs}$  [62] с длиной волны излучения 3.9 мкм при максимальной рабочей температуре  $\sim 100\text{K}$ . Светодиод  $\text{InAsSb/InAsP}$  излучающий на длине волны 4 мкм при 300 К мощностью 80 мВт. Лазеры на основе множественных квантовых ям  $\text{InGaAsSb/AlGaAsSb}$  [63-67] с длиной волны излучения до 2 мкм при комнатной температуре. Данные о особенностях технологии изготовления не публиковали.

### *Другие электронные приборы.*

Полупроводники III-V на основе сурьмы использовались в различных других электронных приборах. За рубежом были изготовлены приборы: туннельные диоды, МДП-структура (MIS) конденсаторы емкостной памяти, HBTs, датчики Холла и транзисторы горячих электронов [28, 56,68-75].

К антимониду галлия на момент начала работ было привлечено большое внимание еще и потому, что для механически стыкованных каскадных солнечных элементов узкозонный каскад из этого полупроводника с p-n-переходом более предпочтителен, чем Ge [76-77] и для двух каскадного GaSb/GaAs ~30%. Особый интерес к антимониду галлия еще связан и с тем, обстоятельством, что первоначально разработанный для использования в каскадных конструкциях, элемент на основе GaSb нашел свою вторую "жизнь" в термофотоэлектрических генераторах (ТФЭГ).

### 1.6. Задачи диссертационной работы.

Для практической реализации разработки технологии изготовления полупроводниковых структур на основе GaSb, твердых растворов AlGaInAsSb и гетероструктур методом ГФЭМОС, в настоящей работе решались следующие задачи:

- 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 всего 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.

## Глава II. Разработка технологии изготовления антимолида галлия методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений.

### 1.7. Экспериментальная установка.

Эксперименты по эпитаксиальному выращиванию GaSb и твердых растворов на его основе выполнялись на установке газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений AIX-200 фирмы AIXTRON (Германия, 2003 года выпуска) – лабораторная установка для эпитаксиального роста однородных слоев полупроводниковых соединений  $A^{III}B^V$ . Установлен проточный кварцевый реактор горизонтального типа, рассчитанный на подложку диаметром 25 см<sup>2</sup>. Геометрия реактора такова, что создаются условия образования ламинарного газового потока. Это способствует более однородному составу слоев и получению резких границ слоев. Имеется вращение подложкодержателя для улучшения однородности выращиваемых слоев. Возможен рост при пониженном давлении.

Реактор нагревается пятью ИК лампами (продольные нагреватели). Температура контролируется контроллером Eurotherm посредством термопар.

Чаще всего используется газ-носитель - водород. Инертный газ N<sub>2</sub> используются при обслуживании и загрузке-выгрузке реактора.

В газовой системе установлены источники элементов как для выращивания, так и их легирования. А именно: III-группы – триметилгаллий (TMGa), триэтилгаллий (TEGa), триметилалюминий (TMAI) и триметилиндий (TMIn); V-группы – триметилсурьма (TMSb), арсин (AsH<sub>3</sub>) и фосфин (PH<sub>3</sub>) и легирующих примесей – диэтилтеллур (DETe), диэтилцинк (DEZn) и силан (SiH<sub>4</sub>). Все источники МОС помещены в термостаты, температура которых поддерживается с точностью ±0.1°C. Каждый из реагентов поступает по отдельному трубопроводу до введения в реактор. Это позволяет предотвратить паразитные реакции между элементами в трубах

газовой схемы. Все трубопроводы перед подачей в реактор элементов продуваются водородом. Во всех трубопроводах установлена аппаратура для регулирования скоростей подаваемых реагентов и давления.

## 2.2 Используемые подложки и их обработка

Для эпитаксиального роста использовались подложки *GaSb*. В экспериментах обычно использовались подложки не соответствующие параметрам “epi-ready”, так как подложки “epi-ready” были недоступны в период начала наших работ, поэтому была разработана технология подготовки подложек перед эпитаксией.

Все подложки сначала обезжиривали в аппарате Сокслета в парах  $\text{CCl}_4$  и изопропилового спирта по 2 часа последовательно.

В дальнейшем подложки травили в смесях травителей, выбранных в литературе и апробированных на практике табл. 2.1.

Таблица 2.1 Травители и режимы используемые для подготовки подложек *GaSb*

№	Травители	№ режима	Режим	Источн ик
1	$\text{HCl}(37\%)$	1	1 мин	
2	$\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O} (1:10)$	2	1 мин	[78]
		3	1 мин + $\text{HCl}$ -1 мин	
3	$\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}(60:1:1)$	4	1 мин	[79]
		5	1 мин + $\text{HCl}$ -1 мин	
4	$\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}:40\% \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6:\text{HF}$ (25:25:22:1.5)-	6	-1 мин	[80]
		7	$\text{HCl}$ -1 мин 1 мин + $\text{HCl}$ -1 мин	

Химическое травление производилось при комнатной температуре. После травления подложки промывались в дистиллированной воде в течение 3-5 минут, а затем сушились в центрифуге.

Оценка качества обработки подложек в различных травителях, производилось при помощи оптического микроскопа по количеству дефектов.

Лучшая подготовка поверхности была получена при помощи травления на основе режимов 6, 7 (таблица 2.1). При использовании остальных режимов травления (таблица 2.1) на поверхности подложек имелось большое количество дефектов.

После хим.обработки подложки загружались в реактор в атмосферу особо чистого азота. Реактор продували водородом в течении 15 мин при комнатной температуре. Затем проводили отжиг - выдержку подложек в потоке особо чистого водорода при температуре эпитаксии ( $T=600^{\circ}\text{C}$ ;  $t=5-12$  мин). На рисунке 2.1 приведены снимки с электронного микроскопа CamScan поверхности подложек после отжига подготовленную при помощи режима 7. Чистую и без дефектов поверхность показали образцы, подготовленные при помощи режима 6 и 7.

В результате мы остановились на следующем режиме предэпитаксиальной подготовки который позволяет, воспроизводимо получать хорошо подготовленные поверхности подложек GaSb для эпитаксиального роста:

- обезжиривание в парах  $\text{CCl}_4$  и изопропилового спирта по 2 часа;
  - травление в  $\text{HCl}(37\%)$ -1 минута;
  - травление в  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}:40\%\text{винная кислота}:\text{HF}(25:25:22:1.5)$ -1 минута;
  - травление в  $\text{HCl}(37\%)$ -1 минута;
  - промывка в дистиллированной воде в течении 3-5 минут;
  - сушка в центрифуге;
- отжиг при  $T=600^{\circ}\text{C}$  потоке водорода в течение 10-12 минут.

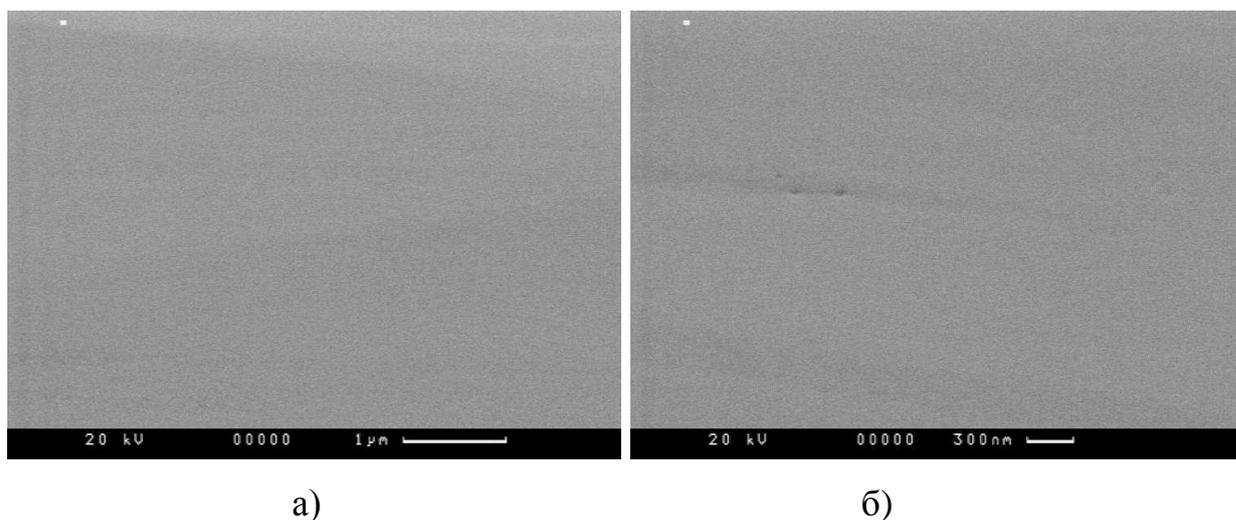
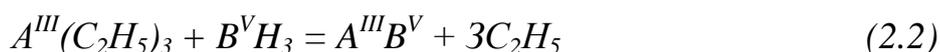


Рисунок 2.1. Снимки с электронного микроскопа CamScan поверхности подготовленных подложек, после отжига. а) и б) вид поверхности при лучшем режиме подготовки.

### 2.3 Используемые источники элементов V и III групп

Для роста используют 2 типа источников: 1) МОС TMGa, TEGa, TMAI и TMIп – источники в основном элементов III-группы; 2) Гидриды AsH<sub>3</sub> и PH<sub>3</sub> – источники элементов V-группы.

Осаждение соединений основано на, ниже приведены упрощенные уравнения химических реакций :



Одной из важных характеристик МОС, применяемых в качестве источников элементов третьей группы, является давление их пара, которое характеризует легкость доставки их в зону роста. Данные по основным физико-химическим свойствам широко используемых МОС элементов  $A^{III}$  и гидридов  $B^V$  приведены в табл. 2.2 и 2.3.

Мольный расход металлоорганического соединения зависит от температуры в испарителе и скорости газа-носителя. Для источников МОС предусмотрена возможность независимого изменения параметров с помощью регулируемой термостатической ванны и регулятора расхода газа. Для строгого поддержания температуры испарителя МОС в термостатах

находятся в жидкости, при этом её температура контролируется с точностью лучше, чем 0.1 °С.

Для легирования использовали гидрид - силан ( $SiH_4$ ), так и МОС легирующих элементов,  $Zn(C_2H_5)_2$ ,  $Te(C_2H_5)_2$ .

Через испарители МОС пропускается поток газа-носителя (чаще  $H_2$ ), который насыщается парами МОС и затем через газораспределительную систему, поступает в реактор.

Табл. 2.2: Физико-химические свойства основных металлоорганических соединений:

Соединение	$T_{пл}, °C$	$T_{кип}, °C$	$lgp = -a/T + b$	
			$a$	$b$
$Al(CH_3)_3$ – триметил-алюминий (ТМА)	15.0	126.0	2780	10.6
$Ga(CH_3)_3$ – триметил-галлий (ТМГ)	-15.8	55.7	1821	8.6
$Ga(C_2H_5)_3$ – триэтил-галлий (ТЭГ)	-82.3	142.0	2545	9.3
$In(CH_3)_3$ – триметил-индий (ТМИ)	88.4	135.8	2830	9.9
$Sb(CH_3)_3$ – триметил-сурьма (ТМС)	-87.6	80.6	1697	7.71
$Zn(CH_3)_2$ – диметил-цинк (ДМЦ)	-42	46	1560	7.80
$Te(C_2H_5)_2$ – диэтил-теллур (ДЭТ)		136-138	2093	7.99

$p$  – равновесное давление;  $T$  – температура, К;  $a$ ,  $b$  – константы.

Табл 2.3: Температуры плавления и кипения гидридов  $B^V$ :

Гидрид	$T_{пл}, °C$	$T_{кип}, °C$
$PH_3$ – фосфин	-133	-88
$AsH_3$ – арсин	-117	-62

### Источники Сурьмы

Рост ГФЭМОС сурьмянистых полупроводников  $A^{III}B^V$ , нами осуществлялся с использованием триметилсурьмы (TMSb), из-за его высокого давления паров (Таблица 2.3) и вследствие коммерческой доступности материала высокой степени чистоты. Существует две сложности с использованием TMSb:

1. требуются относительно высокие температуры более чем  $400^{\circ}\text{C}$  для его пиролиза [81,82];
2. возможность загрязнения эпитаксиальных слоев углеродом из МОС по сравнению с гидридом.

Триэтилсурьма (TESb) не использовалась нами т. к., имеет низкое давление паров 2.9 торр при  $20^{\circ}\text{C}$  и относительно высокую температуру пиролитического разложения [83,84] по сравнению с триметилсурьмой ограничивает его полноценное использование. На рис.2.2 приведена зависимость эффективности разложения источников сурьмы от температуры.

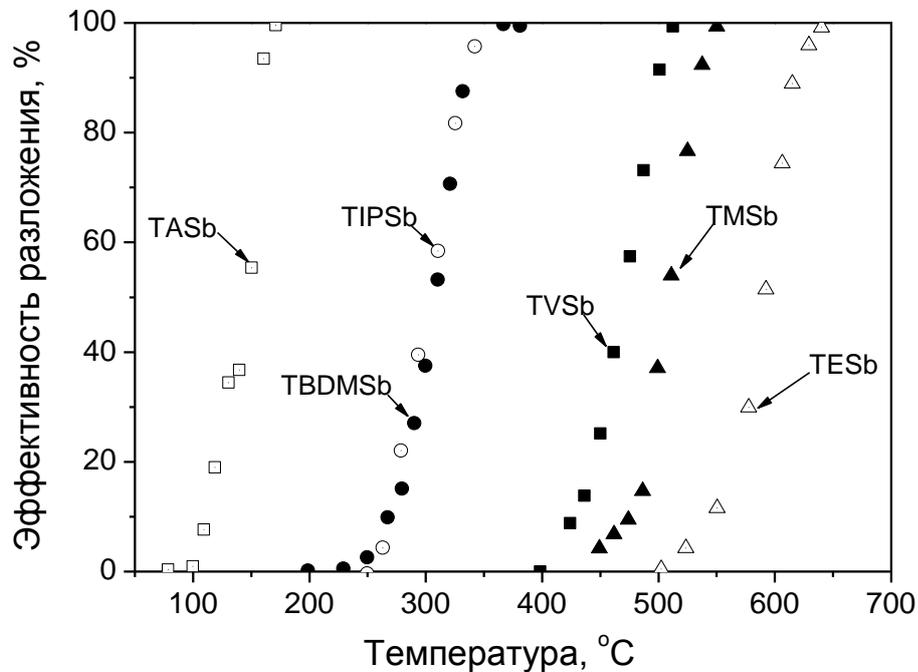


Рисунок 2.2. Зависимость эффективности разложения источников сурьмы от температуры [81].

Основные выражения для расчета газовых потоков[85].

Конфигурация типичная газовой МО-линия, показана на рис. 2.3а, приводит к следующему выражению для эффективного МО-потока в реактор  $F_{MO, reac}$  в мл/мин.

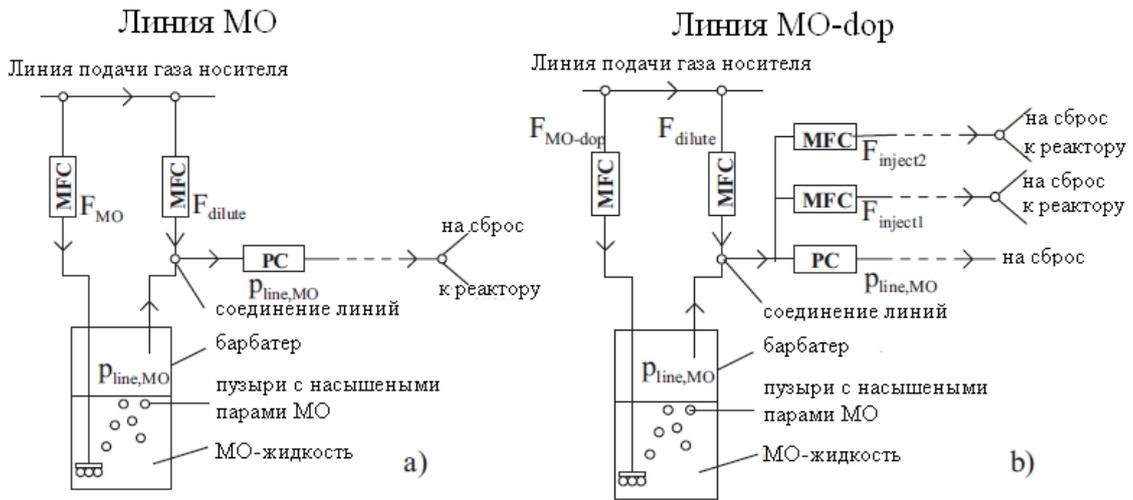


Рисунок 2.3. Типичная реализация а) линии MO и б) линии MO-dop в газовой системе установки Aixtron

$$F_{MO, reac} = conc_{MO} * F_{MO, tot}, \quad (2.3)$$

$F_{MO}$ , поток транспортирующего газа на входе в MO-барботер, обогащён в барботере в процессе парообразования MO-источника до величины  $F_{MO, tot}$ :

$$F_{MO, tot} = F_{MO} / (1 - conc_{MO}), \quad (2.4)$$

Концентрация испарения  $conc_{MO}$ , определена как

$$conc_{MO} = p_{sat} / p_{line, MO}, \quad (2.5)$$

Давлением в барботере управляет регулятор давления величиной  $p_{line, MO}$ . Удобно использовать следующее выражение для давления насыщенных паров  $p_{sat}$  исходного MOС материала:

$$p_{sat} = 10^{(A-B/T)} * (1013,25 / 760), \quad (2.6)$$

Параметры А и В табличные значения (табл.2.2) для большинства материалов приведены в технической литературе. Величины давления насыщенных паров  $p_{sat}$  MO также приводятся в литературе для характерных температур и обычно даются значения в единицах торр. Само уравнение (2.6) - интегрированное уравнение Клаузица-Клайперона (Clausius-Clapeyron), и таким образом справедливо только для не слишком высоких температур различных измеренных значений.

С другой стороны ситуация с легирование линия которой имеет другую конфигурации, как видно на рис. 2,3б, и выражение для потока определяется следующим образом:

$$F_{MO-dop, reac} = conc_{MO-dop} * F_{MO-dop, tot} * F_{inject} / (F_{MO-dop, tot} + F_{dilute}), \quad (2.7)$$

В выражении подстрочный “МО”- заменяется на “МО-dop”. Уравнения 2.4 и 2.7 могут быть интерпретированы следующим образом: общий поток в реакторе  $F_{reac}$  МО-материал-это произведение двух концентрации и потока впрыска:

$$F_{MO, reac} = conc_{MO} * conc_{line} * F_{inject}, \quad (2.8)$$

где  $conc_{MO}$  определяется ур. (2.5) и  $conc_{line}$ -концентрация позади соединения линии, изображенного на рис.2.4 материалов А и В с помощью

$$conc_{line, A} = F_A / (F_A + F_B) = conc_{line, MO} = F_{MO, tot} / (F_{MO, tot} + F_{dilute}). \quad (2.9)$$

$F_{inject}$ , которая является частью газа за соединением линий, который поступает в реактор, для линии МО системы общая сумма расхода из соединения линий узла  $F_{MO, tot} + F_{dilute}$  (см. ур. (2.4)).

Определение характерных параметров

Можно определить некоторые параметры, большинство из них имеют важное значение в силу их физических и технологических значимости: Соотношение V/III, определенный как:

$$V / III = \sum F_{V, reac} / \sum F_{III, reac}. \quad (2.10)$$

Материалами V-группы периодической системы Менделеева являются, например, соединения мышьяка, фосфора или сурьмы. Материалами III-группы, являются например, соединения алюминия, галлия или индия. Это соотношение дает подсказки об кристаллическое качество выращенного слоя, а в некоторых случаях о концентрации примесей.

Соотношение IV/III определяются как (здесь для случая углерода):

$$IV_C / III = F_{C,react} / \sum F_{III,react} \cdot \quad (2.11)$$

Этим соотношением можно регулировать концентрацию легирующей примеси. Зачастую значения легирования пропорциональны соотношению IV/III. Для легирования Zn-, Si - или S-могут быть определены подобные выражения.

Соотношения III/III или V/V (какие из них являются входными концентрациями) определяются как (например, для III<sub>Ga</sub>/III и V<sub>As</sub>/V):

$$III_{Ga} / III = F_{Ga,react} / \sum F_{III,react} \quad (2.12)$$

$$V_{As} / V = F_{As,react} / \sum F_{V,react} \cdot \quad (2.13)$$

При этом могут быть контролированы коэффициенты концентрации  $x$  и/или  $y$  выращенных тройных и четверных соединений, например, In <sub>$x$</sub> Ga<sub>1- $x$</sub> As <sub>$y$</sub> Sb<sub>1- $y$</sub> .

## 2.4 Обоснование выбора режима роста

### Температура

Низкая температура плавления полупроводников на основе антимонида III-V,  $T_{InSb}=525^\circ\text{C}$ ,  $T_{GaSb}=712^\circ\text{C}$  ограничивает температуру, при которых эти материалы могут быть выращены методом ГФЭМОС. А нижняя граница температурного диапазона ограничена - температурой пиролитического разложения коммерчески доступных МОС и гидридов.

Температура роста для GaSb была подобрана, чтобы учесть будущее изготовление гетероструктур типа AlGaAsSb/GalnAsSb. Высокая температура роста ( $> 650^\circ\text{C}$ ) улучшает качество Al-содержащих соединений, но вызывает трудности для роста GalnAsSb с узкими запрещенными зонами, соответствующими длинам волны 2-3мкм, из-за низкой температуры плавления этих сплавов. Температура роста  $600^\circ\text{C}$  была подобрана, так как

соединения GaInAsSb могут быть успешно выращены при этой температуре [86-87].

Другая трудность, с которой сталкиваются, в процессе роста полупроводников III-V на основе сурьмы вызвана низким давлением паров сурьмы при типичных температурах роста. Это низкое давление паров вызывает проблему в том, что почти вся сурьма, которая достигает поверхности, остаются на ней. Лишняя сурьма на поверхности, которая не встраивается в растущую пленку, образует отдельную фазу элементарной сурьмы на поверхности. Формирование второй фазы происходит из-за низкой растворимости сурьмы в растущем полупроводнике на основе сурьмы.

По вышеупомянутым причинам, выбрали температуру роста в диапазоне 550-650°C. При этом обеспечивается “хорошая” морфология эпитаксиальных слоев, при достаточно высокой скорости роста.

#### *Соотношение элементов V и III группы*

Во всех экспериментах соотношении молярных потоков V/III варьировалось от 1 до 50. При этом лучшие образцы были получены при  $V/III \approx 1.8-2.5$  и температуре 550-630°C.

#### *Суммарный поток*

Рост осуществлялся в потоке водорода при этом, его суммарный поток через реактор подбирается (для каждой эпитаксиальной установки) таким, чтобы область с максимальной эффективностью роста находилась над подложкодержателем для эффективного использования реагентов. В используемой нами установке (AIX200) для эпитаксиального роста суммарный поток водорода через реактор составил 5-6 литров в минуту, данное значение также согласуется с литературными данными для установки (AIX200)[88-89].

## 2.5 Изготовление и исследование GaSb

### 2.5.1. Разработка технологии изготовления нелегированного GaSb

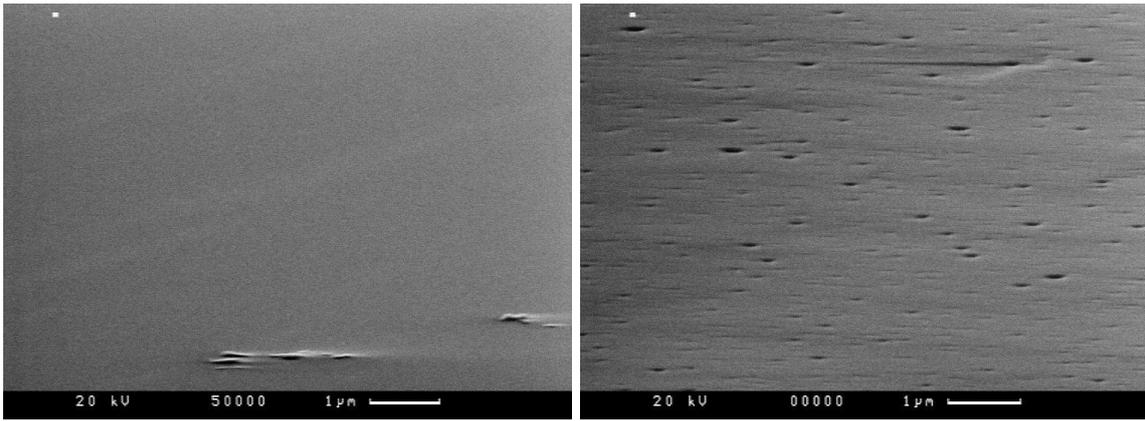
Слои выращивали на подложках GaSb n-типа проводимости, ориентированных в плоскости (100), легированных Te с концентрацией  $n=3-5 \cdot 10^{17} \text{см}^{-3}$  и (100) разориентированные  $2^\circ$  в направлении плоскости (111)A  $n=1 \cdot 10^{17} \text{см}^{-3}$ , а для холловских измерений слои выращивались на полуизолирующих подложках (100) GaAs разориентированные  $2^\circ$  в направлении плоскости (110). Выбор подложек GaAs связан с тем, что отсутствуют полуизолирующие подложки GaSb. Перед эпитаксией подложки GaSb были обработаны согласно режиму 7, приведенному ранее, а GaAs в травителе ( $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2$  -5:1:1). Перед эпитаксиальным наращиванием подложки выдерживались при температуре  $600^\circ\text{C}$  в потоке  $\text{H}_2$  в течение 10 мин для удаления окисла образующегося на поверхности GaSb [90]. В качестве источника галлия использовалось металлоорганическое соединение (МОС) - триэтилгалий (TEGa). Источником сурьмы был выбран МОС - триметилсурьма (TMSb).

#### *Морфология и скорость роста*

Проводились исследования зависимости скорости роста GaSb от соотношения потоков V/III в диапазоне  $1 \div 50$ , при двух температурах роста ( $550$  и  $600^\circ\text{C}$ ). Каждое эпитаксиальное наращивание осуществлялось в течении 1-1ч30мин.

Были получены эпитаксиальные слои с зеркальной поверхностью. На рисунке 2.4 приведены снимки поверхности эпитаксиальных слоев, полученные на электронном микроскопе CamScan.

Скорость роста (рис.2.5) слоев полученных при  $T=600^\circ\text{C}$  оказались выше, вероятно это связано с более полным и эффективным разложением TMSb. Скорость роста слоев на разориентированных подложках оказалась выше.



а)

б)

Рисунок. 2.4. Фотографии поверхности эпитаксиальных слоев GaSb полученных при отношении молярных потоков  $V/III=2$ , на подложке: а) GaSb; б) GaAs

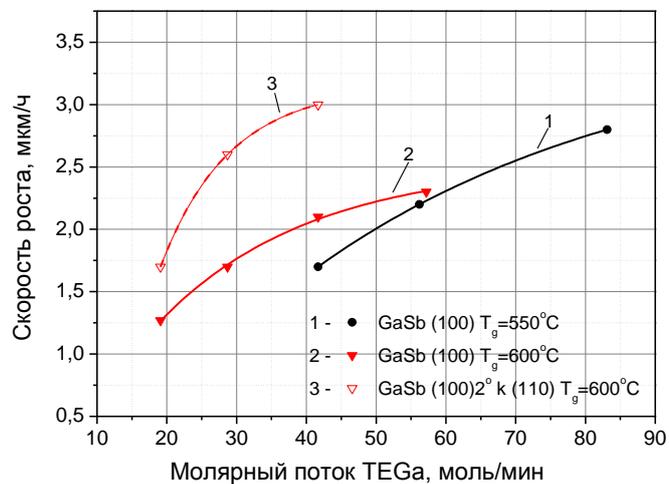


Рисунок 2.5. Зависимость скорости роста от молярного потока триэтилгаллия и от температуры роста, на разных подложках

### *Структурные свойства*

Кристаллическое совершенство полученных слоев оценивалось при помощи рентгеновских измерений, на установке рентгеновской дифракции ДРОН-2(монохроматор Ge (001)), излучение  $CuK\alpha(0.154 \text{ нм})$ , при размере щелей=1мм. На рисунке 2.6 представлены рентгенодифракционные кривые качания подложки и эпитаксиального слоя выращенного при соотношении  $V/III = 2$  на этой подложке. Полуширина рентгенодифракционной кривой качания подложки составила  $44''$ , однако полуширина кривой качания(FWHM) слоев GaSb выращенных на этих подложках составила всего  $18-38''$ , что указывает на улучшение структурного совершенства

выращенных эпитаксиальных слоев по сравнению с подложкой. Отсутствие дополнительных к основному пиков на рентгенодифракционных кривых качания, свидетельствует об отсутствии в полученных слоях посторонних включений. Наименьшие значения FWHM 19-20'' (рис. 2.7.) были получены для слоев, выращенных при соотношении молярных потоков V/III в интервале 1-2. При увеличении соотношения V/III, FWHM увеличивалась до 22-38''.

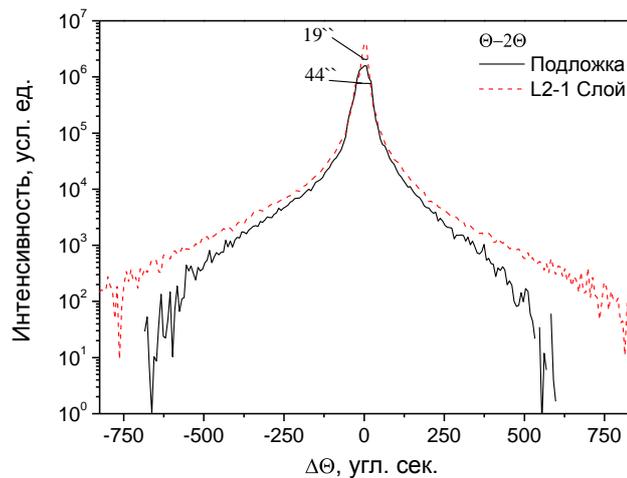


Рисунок 2.6. Типичные рентгенодифракционные кривые качания вблизи рефлекса (004) GaSb эпитаксиальных слоев на подложках GaSb

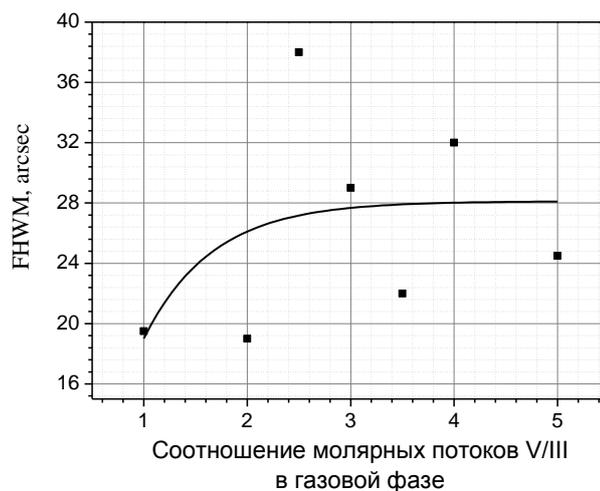


Рисунок 2.7. Зависимость FWHM рентгенодифракционной кривой качания от соотношения молярных потоков V/III

### *Концентрация и подвижность носителей*

Концентрация и подвижность носителей определялась шести зондовым методом Холла при температуре 77 и 300К.

Все полученные эпитаксиальные слои преднамеренно не легированного антимолида галлия имели р–тип проводимости. В полученной зависимости подвижности дырок от соотношения молярных потоков TMSb/TEGa (рис. 2.8.) имеется “провал” при  $V/III \approx 3$ , аналогичный результат наблюдался в работе [6] для слоев, полученных методом ЖФЭ (при приведенной концентрации сурьмы в жидкой фазе  $x_{sb}^k=0.8$ ). Авторы [6] связывают снижение подвижности с изменением концентрации и перераспределением между структурными дефектами с энергиями активации  $0.011 \div 0.017$ эВ и  $0.03 \div 0.033$ эВ.

В работе [91] уменьшения подвижности при отношении  $V/III=3$  не наблюдалось. Авторы отмечали повышение подвижности от 50 до  $500 \text{ см}^2/\text{Вс}$  с ростом соотношения  $V/III$  до 0.72, затем происходило медленное снижение без провалов при увеличении этого соотношения до  $150 \text{ см}^2/\text{Вс}$  при соотношении  $V/III = 10$ . Выращивание производилось методом MOCVD при атмосферном давлении и  $T=540^\circ\text{C}$ . В этой работе получена подвижность  $500 \text{ см}^2/\text{Вс}$  при концентрации дырок  $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  при комнатной температуре для слоев полученных при  $T=525^\circ\text{C}$  и  $V/III=0.72$ . При увеличении температуры эпитаксии наблюдалось снижение подвижности вплоть до  $50 \text{ см}^2/\text{Вс}$  при концентрации дырок  $8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  и температуре эпитаксии  $600^\circ\text{C}$  при соотношении  $V/III=0.72$ .

Концентрация дырок монотонно убывает при увеличении концентрации сурьмы в газовой фазе, как показано на рис.2.9. Подобная зависимость не согласуется с результатом работы [6], в которой авторы наблюдали снижение концентрации дырок, в плоть до смены типа проводимости.

Лучшие слои GaSb были выращены с концентрацией дырок  $8.2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  при 77 К ( $2.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  при 300 К) и их подвижностью  $3305 \text{ см}^2/\text{Вс}$  при 77 К ( $610 \text{ см}^2/\text{Вс}$  при 300 К) при соотношении V/III=2 в газовой фазе.

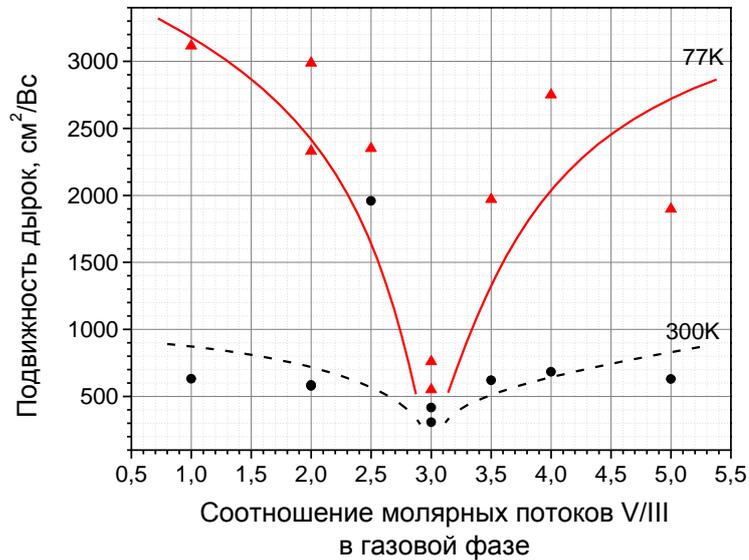


Рисунок 2.8. Зависимость подвижности дырок в р-GaSb от отношения молярных потоков V/III для слоев, выращенных при температуре роста  $T=600^\circ\text{C}$

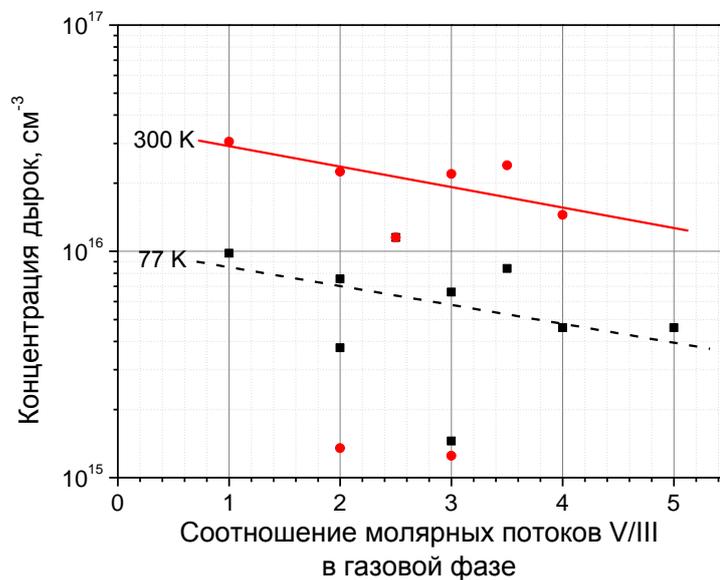


Рисунок 2.9. Зависимость концентрации дырок в GaSb от соотношения молярных потоков V/III для, слоев выращенных на подложках полужолирующего GaAs при температуре роста  $T=600^\circ\text{C}$

#### *Люминесцентные свойства.*

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) измерялись при температуре жидкого азота (77 К). Возбуждение производилось аргоновым газовым

лазером (линия 5145 Å) при плотности мощности  $\sim 200-300$  Вт/см<sup>2</sup>, излучение детектировалось с помощью PbS фоторезистора.

На рисунке 2.10 представлены спектры ФЛ образцов, выращенных на подложках GaSb при соотношениях молярных потоков V/III равных 1 и 2, а также спектр подложки легированной Te. В спектре ФЛ подложки, наблюдалась одна полоса с энергией 0.71эВ и полушириной  $\sim 62$  мэВ, обусловленная переходами, связанными с уровнями, образованными в первую очередь примесно-дефектными комплексами  $V_{Ga}Ga_{Sb}Te_{Sb}$  [92]. В спектрах ФЛ слоев можно было выделить три основных полосы: полоса 0.801 эВ (соответствует ширине запрещенной зоны ( $E_g$ ) GaSb и является результатом рекомбинации между свободными электронами и дырками (FE-FH)), полоса 0.775эВ (обычно связывается с вакансиями Ga) [92-93], которые играют роль акцепторов в нелегированном материале), полоса с энергией 0.71эВ, обусловленная примесно-дефектными комплексами  $V_{Ga}Ga_{Sb}Te_{Sb}$ .

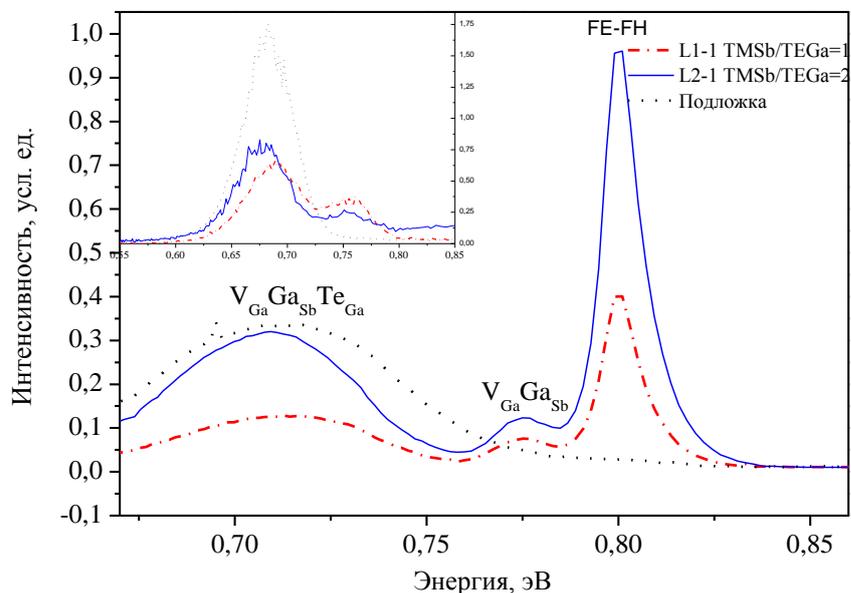


Рисунок 2.10. Спектры фотолюминесценции подложки и эпитаксиальных слоев, полученных при  $V/III = 1; 2$  и подложки при  $T=77$  К

На вставке (рисунок 2.10) видно, что интенсивность полосы с максимумом 0,71 эВ ( $V_{Ga}Ga_{Sb}Te_{Sb}$ ) подложки в 2 раза больше, чем у аналогичных полос в эпитаксиальных слоях. Уменьшение интенсивности

пиков ( $V_{Ga}Ga_{Sb}Te_{Sb}$ ) в слое свидетельствует, скорее всего, о возможном уменьшении концентрации этих примесно-дефектных комплексов в материале слоя.

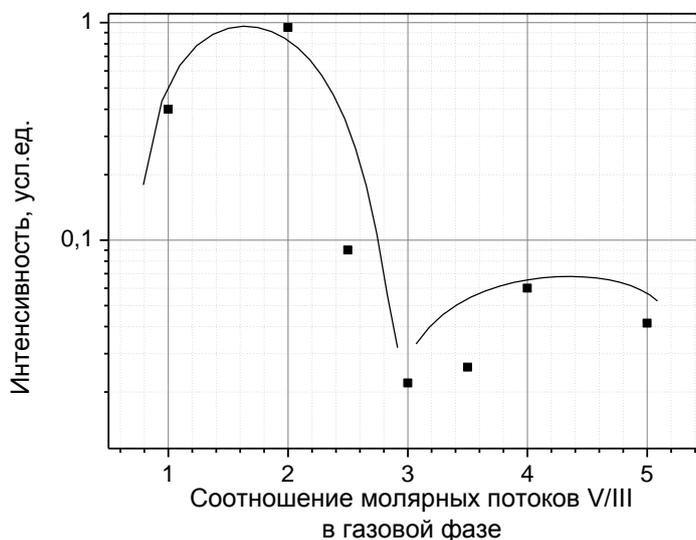


Рисунок 2.11. Зависимость интенсивности полосы межзонной рекомбинации (FE-FH) от соотношения потоков V/III

На рисунке 2.11 представлена зависимость интенсивности полосы межзонной рекомбинации (FE-FH) от соотношения молярных потоков V/III. Видно, что интенсивность основного пика ФЛ (по которому косвенно можно судить о качестве материала) ведет себя аналогично зависимости подвижности от соотношения молярных потоков V/III. На зависимости рис.2.11 также имеется характерный минимум при  $V/III=3$ .

**Вывод.** Получены преднамеренно нелегированные эпитаксиальные слои GaSb с концентрацией дырок  $8,2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  при 77 К ( $2,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  при 300 К) и их подвижностью  $3305 \text{ см}^2/\text{Вс}$  при 77 К ( $610 \text{ см}^2/\text{Вс}$  при 300 К) при соотношении  $V/III = 2$ .

## 2.5.2 Разработка технологии изготовления высокоомных слоев GaSb

Существенным ограничением использованию антимолида галлия при производстве оптоэлектронных приборов, работающих в спектральном диапазоне 2-5 мкм, является отсутствие технологии промышленного изготовления GaSb с большим удельным электрическим сопротивлением.

Использование GaSb с низким удельным электрическим сопротивлением не позволяет изготавливать интегральные схемы на таких подложках, а в оптоэлектронных приборах (фотоприемники) сложно изготавливать структуры с толстой областью объемного заряда (p-i-n, n-i-p).

Для изготовления антимоноида галлия с большим удельным электрическим сопротивлением, необходимо подавить концентрацию собственных дефектов кристаллической решетки, а именно, вакансий атомов сурьмы (Sb) и атомы замещения галлий на местах атомов Sb в кристаллической решетке. Этого возможно добиться за счет обеспечения в газовой фазе превышения содержания атомов сурьмы по отношению к содержанию атомов галлия. Изменяя соотношение атомов Ga и Sb в газовой фазе, изменяется тип проводимости выращенного GaSb и концентрация носителей тока в нем.

Слои GaSb выращивались на подложках GaSb(100) и GaAs(100) при температуре 600<sup>0</sup>C и давлении в реакторе 100 mbar при суммарном потоке H<sub>2</sub> через реактор равным 5.5 л/мин. Соотношение молярных потоков V/III было в диапазоне 1 ÷ 50.

#### *Скорость роста*

Была построена зависимость скорости роста от соотношения молярных потоков V/III (рисунок 2.12). Слои были выращены при постоянном молярном потоке TEGa, а соотношение менялось путем изменения молярного потока TMSb.

Из графика (рис.2.12) видно, что с увеличением соотношения до 10 скорость роста падает быстрее, чем в диапазоне 15-50 это может быть связано с дефицитом атомов Ga над растущей поверхностью, вероятно в результате конкурентного процесса доставки Ga и Sb в зону роста сквозь пограничный слой.

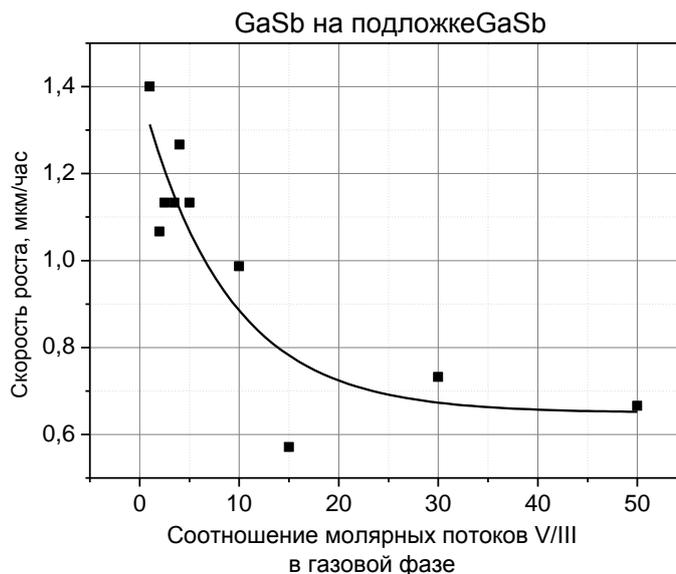


Рисунок. 2.12. Зависимость скорости роста эпитаксиальных слоев GaSb от соотношения молярных потоков V/III

#### *Концентрация и подвижность носителей*

Полученные эпитаксиальные слои преднамеренно нелегированного антимонида галлия в диапазоне соотношений V/III от 1 до 15 имели p-тип проводимости. При дальнейшем увеличении соотношения V/III более 20 были получены слои с удельным сопротивлением более 400 Ом·см. На рис. 2.13 -2.14 приведены зависимости подвижности дырок и их концентрации от соотношения элементов V/III.

Концентрация дырок убывает при увеличении концентрации сурьмы в газовой фазе (рис.2.14). Это может указывать на снижение концентрации собственных структурных дефектов. При этом подвижность (рис.2.13) дырок также снижается.

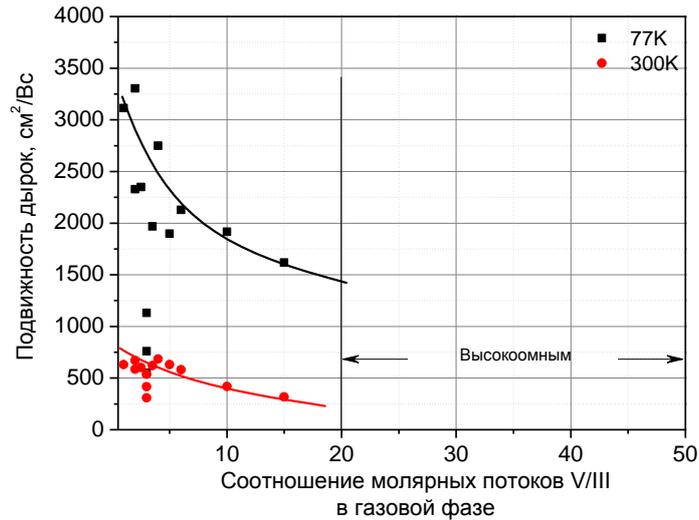


Рисунок. 2.13. Зависимость подвижности дырок в GaSb от отношения потоков компонентов V-ой и III-ей группы, для слоев выращенных при температуре роста  $T=600^{\circ}\text{C}$

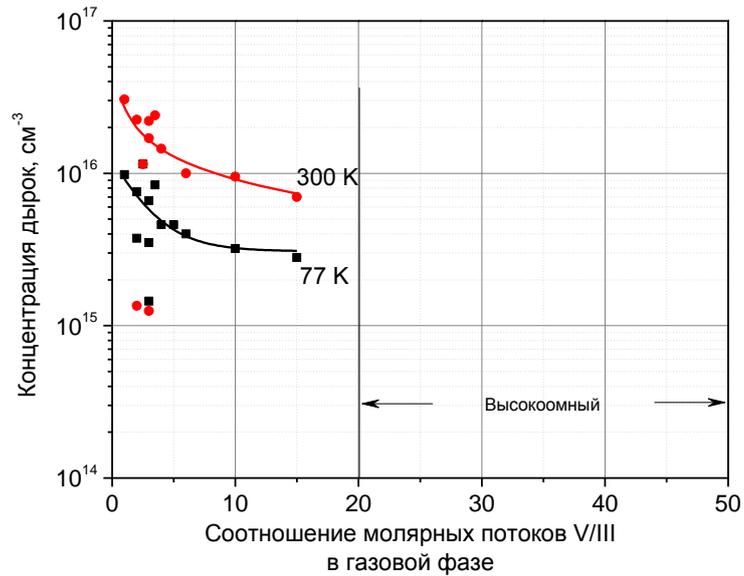


Рисунок. 2.14. Зависимость концентрации дырок в GaSb от соотношения потоков элементов V/III, для слоев выращенных при температуре роста  $T=600^{\circ}\text{C}$

### *Удельное сопротивление*

Была построена зависимость удельного сопротивления в GaSb (рис.2.15) от соотношения потоков элементов V/III. Из зависимости видно, что с увеличением соотношения потоков элементов V/III наблюдается увеличение удельного сопротивления в эпитаксиальных слоях.

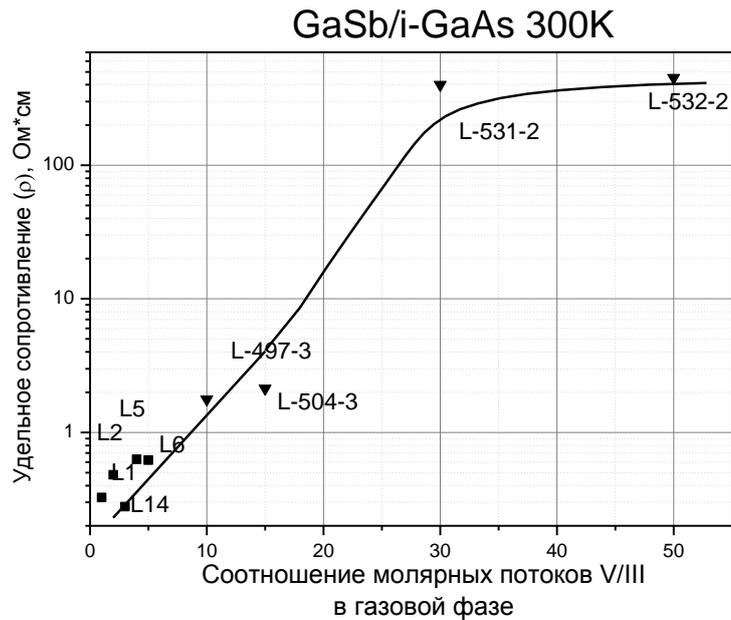


Рисунок. 2.15. Зависимость удельного сопротивления в GaSb от соотношения потоков элементов V/III, для слоев выращенных при температуре роста  $T=600^{\circ}\text{C}$

При соотношениях V/III более 20 слои имели удельное сопротивление более 50 Ом·см и при соотношении потоков элементов V/III равным 50 удельное сопротивление превысило значение 400 ом·см, при этом кристаллографическое совершенство слое ухудшалось не значительно.

#### *Структурные свойства*

На рисунке 2.16 представлено семейство рентген-дифракционных кривых качания вблизи рефлекса (004) GaSb эпитаксиальных слоев на подложках GaSb при различных соотношения потоков элементов V/III, для слоев при температуре роста  $T=600^{\circ}\text{C}$

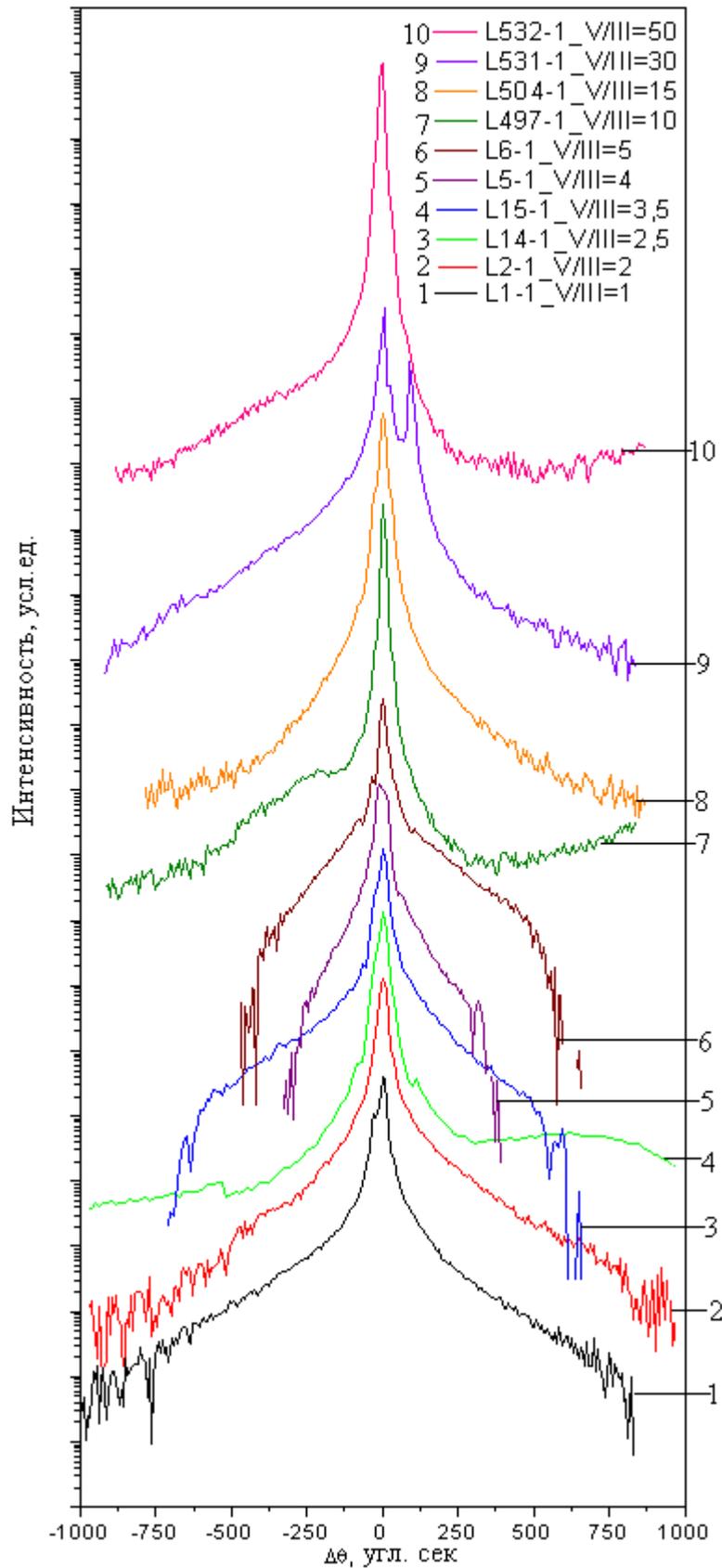


Рисунок. 2.16. Семейство рентгенодифракционных кривых качания вблизи рефлекса (004) GaSb эпитаксиальных слоев на подложках GaSb при различных соотношениях молярных потоков элементов V/III, для слоев выращенных при температуре роста  $T=600^{\circ}\text{C}$

На рис. 2.17 представлена зависимость FWHM рентгенодифракционной кривой качания от соотношения молярных потоков V/III в диапазоне 5-50 (диапазон V/III 1-5 представлен на рис.2.7). Видно, что FWHM от V/III=5 возрастает с ростом соотношения молярных потоков V/III в интервале 5-50.

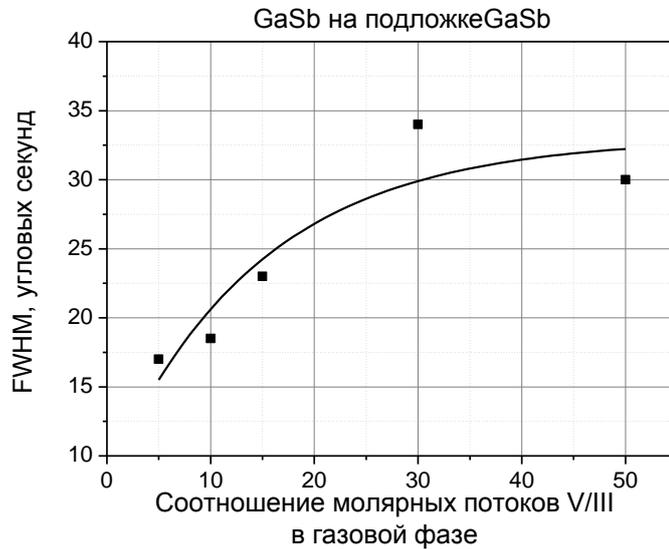


Рисунок. 2.17. Зависимость FWHM рентгенодифракционной кривой качания от соотношения молярных потоков V/III

*Люминесцентные свойства.*

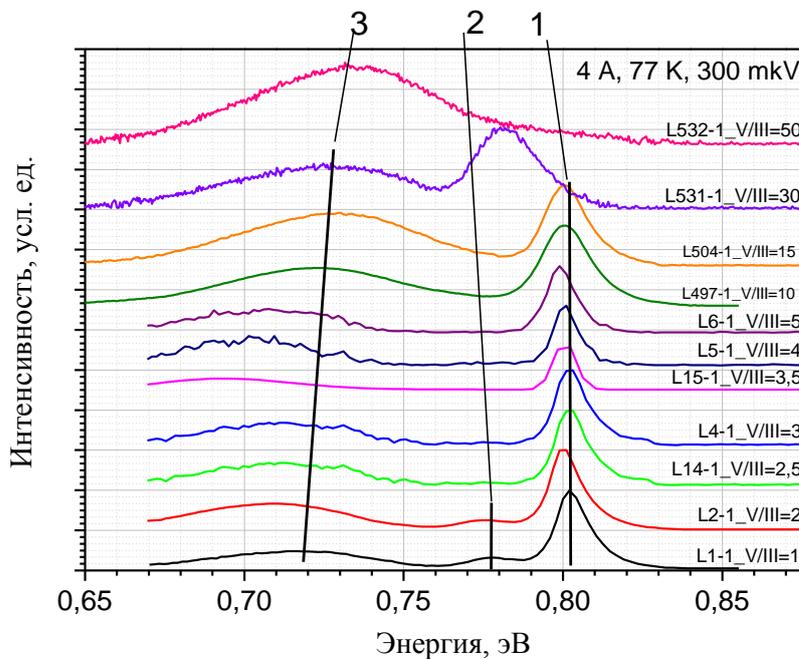


Рисунок 2.18. Семейство спектров фотолюминесценции эпитаксиальных слоев, полученных при соотношении молярных потоков V/III в диапазоне 1-50 измеренных при T=77 K

На рис.2.18 представлены спектры фотолюминесценции эпитаксиальных слоев, полученных при соотношении молярных потоков V/III в диапазоне 1-50 измеренных при  $T=77\text{ K}$

На рис.2.19 представлена зависимость интенсивности полосы межзонной рекомбинации, положения пиков ФЛ (рис.2.20), а на (рис.2.21) FWHM ФЛ от соотношения потоков V/III.

В спектрах ФЛ (рис. 2.22), при соотношении потоков V/III в диапазоне 1-2 наблюдалось три полосы с энергией: полоса 1- 0.801 эВ (1544нм), полоса2 - 0.775эВ (1592нм) и полоса 3 - с энергией 0.71эВ (1740нм). При дальнейшем 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 не претерпевает сдвиг до значения соотношения потоков V/III равным 15. С дальнейшим ростом соотношения наблюдается сдвиг и при V/III равным 50 наблюдается только одна полоса с энергией 0.73эВ. При этом полуширина всех полос с ростом соотношения увеличивается.

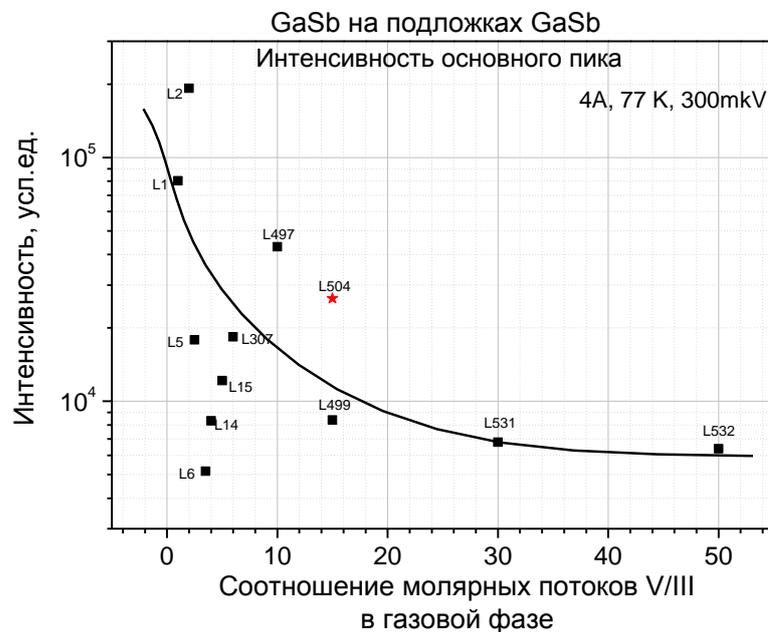


Рисунок 2.19. Зависимость интенсивности полосы межзонной рекомбинации (FE-FH) от соотношения потоков V/III при  $T=77\text{ K}$

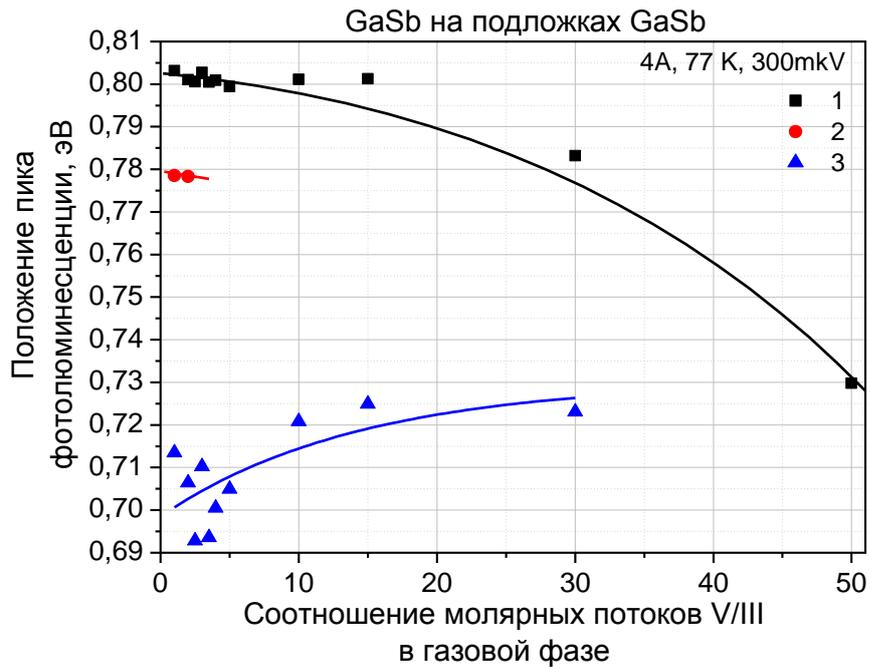


Рисунок 2.20. Зависимость положения пиков ФЛ от соотношения потоков V/III при  $T=77$  К, номера 1,2,3 соответствуют номерам пиков

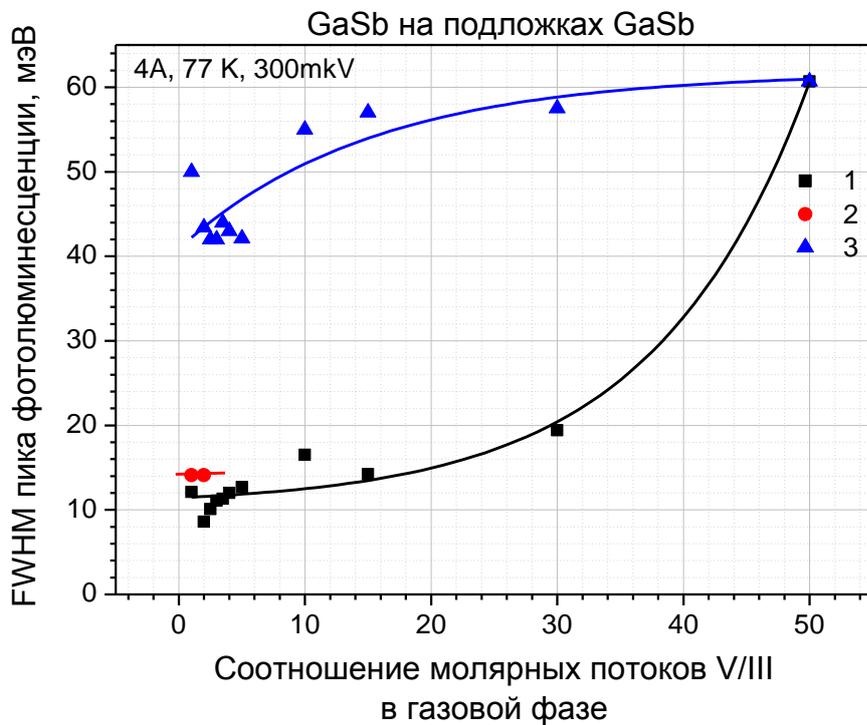


Рисунок 2.21. Зависимость FWHM ФЛ от соотношения потоков V/III при  $T=77$  К, номера 1,2,3 соответствуют номерам пиков

*Исследование спектров Рамановской спектроскопии*

Исследование рамановских спектров эпитаксиальных слоев были проведены при комнатной температуре на спектрометрической установке Horiba Jobin-Yvon T64000, оснащенной конфокальным микроскопом. Для возбуждения спектра рассеяния использовался  $\text{Ar}^+$ -лазер (длина волны  $\lambda = 514 \text{ nm}$ ). Плотность лазерного излучения на образце была  $2.5\text{--}50 \text{ kW/cm}^2$ .

Умеренный уровень возбуждения позволяет избежать эффекта, при котором концентрация фотовозбужденных носителей достигает существенных значений, способных оказать влияние на спектры КР.

В спектрах рамановского рассеяния (рис.2.22б) образцов, преднамеренно нелегированных слоев GaSb наблюдается уменьшение частоты продольных колебаний решетки при увеличении соотношения V/III в диапазоне 2-30. При этом сдвиг полосы не сопровождается уширением, что позволяет сделать вывод о том, что данный эффект связан не с изменением концентрации свободных носителей, а с изменением структурных свойств материала. Опираясь на данные рентгеноструктурного анализа можно сделать вывод, что при росте в избытке Sb происходит увеличение концентрации Sb в слое, которое может приводить к образованию заметного количества точечных дефектов. Согласно [94] это могут быть дефекты замещения  $\text{Sb}_{\text{Ga}}$ , которые имеют тенденцию трансформироваться в электрически нейтральный комплекс  $\text{V}_{\text{Ga}}\text{Sb}_i$ .

При соотношении V/III =30 наблюдается появление второй полосы с максимумом 239.48. Также появление второго пика наблюдалось и на рентгено-дифракционной кривой качания. Это может быть связано с появлением фазы твердого раствора InGaPSb.

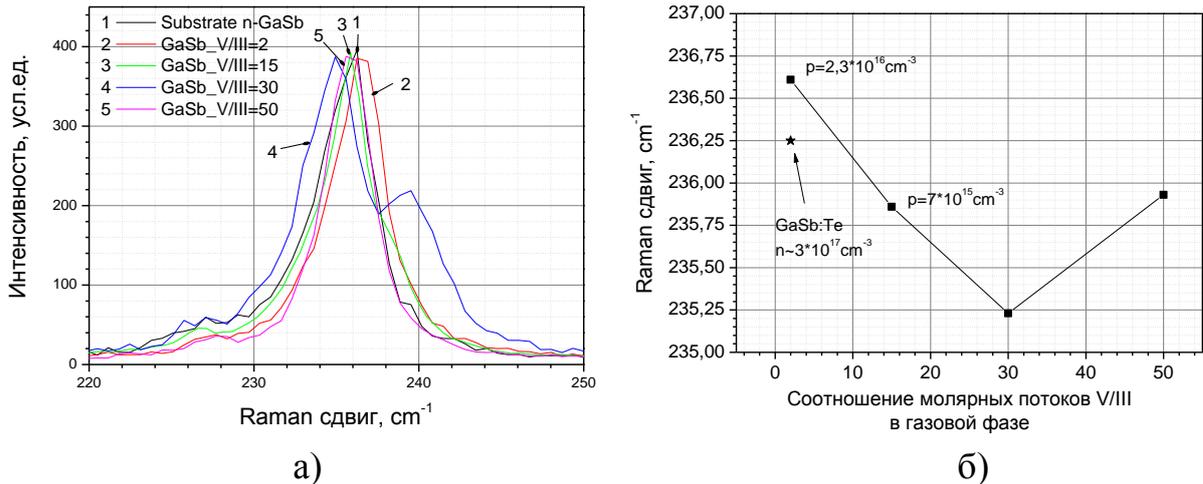


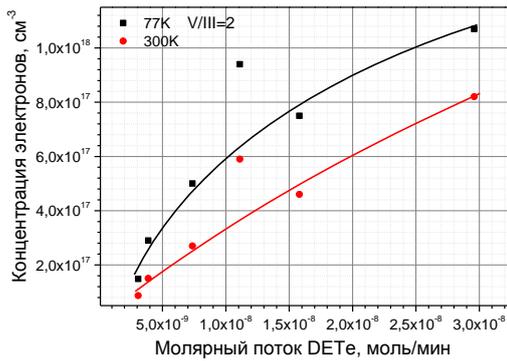
Рисунок 2.26. а) спектры рамановской спектроскопии преднамеренно не легированных слоев GaSb полученных при соотношении молярных потоков V/III в диапазоне 2-50 и подложки n-GaSb ( $n \sim 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ); б) зависимость положение Рамановских полос, связанных с рассеянием на продольных оптических фононах от соотношения потоков V/III при  $T=300 \text{ К}$

### 2.5.3 Легирование GaSb

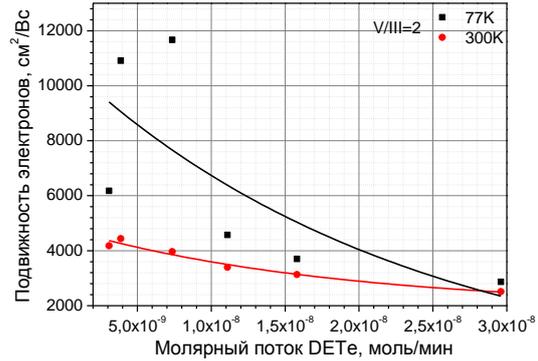
#### *Легирование GaSb теллуrom*

Для легирования n-типа GaSb традиционно используют Te. Но каждая технологическая установка имеет свои особенности, и по этому были проведены эксперименты по легированию GaSb теллуrom и построением зависимостей характерных для нашей технологической установки. На рис.2.23 (а и б) приведены зависимости концентрации электронов и их подвижности в эпитаксиальных слоях GaSb легированных Te от молярного потока легирующей примеси DETe газовой фазе. Виден ход зависимостей: с увеличением молярного потока DETe увеличивается концентрация электронов, а их подвижность снижается.

Были выращены образцы с концентрацией электронов в интервале  $8 \cdot 10^{16} - 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  при этом подвижность изменялась в диапазоне  $1000 - 4400 \text{ см}^2/\text{Вс}$ . Измерения концентрации и подвижности носителей тока были выполнены при комнатной температуре и при температуре жидкого азота для слоев, выращенных на полуизолирующих подложках GaAs.



а)



б)

Рисунок. 2.23. Зависимость а) концентрации электронов и б) их подвижности в эпитаксиальных слоях GaSb легированных Te от молярного потока легирующей примеси DEТе газовой фазе.

На рис.2.24 приведена зависимость подвижности от концентрации электронов в эпитаксиальных слоях GaSb легированных Te, полученных методом MOCVD (на подложках GaAs). Также на рис. 2.24 приведены литературные данные для сравнения, так видно, что данные измерений при комнатной температуре хорошо согласуются с данными приведенными в литературе[95].

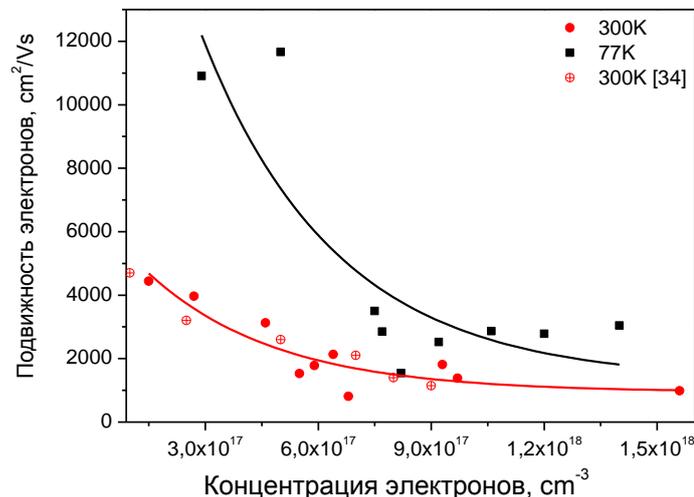


Рисунок. 2.24. Зависимость подвижности от концентрации электронов в эпитаксиальных слоях GaSb легированных Te, полученных методом MOCVD.

На рис. 2.25 представлены типичные спектры фотолюминесценции слоев GaSb легированных Te с тремя характерными концентрациями при температуре  $T=77\text{K}$ , из рис. 2.25 видно, что при слабом и среднем уровне

легирования в спектрах наблюдается две характерные полосы: 1- полоса 0.801 эВ (основной пик), соответствует ширине запрещенной зоны ( $E_g$ ) GaSb и является результатом рекомбинации между свободными электронами и дырками, и 2-полоса  $\sim 0.73$ эВ связанная с рекомбинацией носителей через примесные уровни. Тогда как при высоком уровне легирования наблюдается только один пик ( $h\nu - 0.73$ эВ),

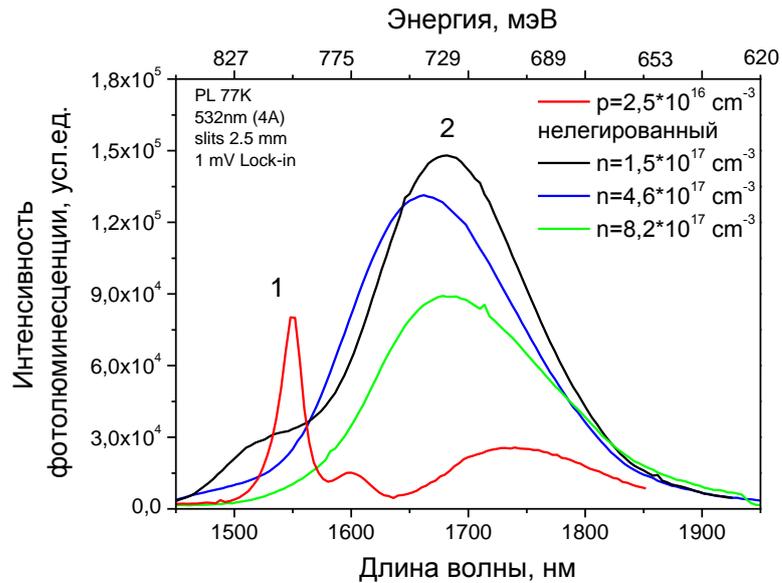


Рисунок. 2.25. Спектры фотолюминесценции (77К) эпитаксиальных слоев GaSb при различных уровнях легирования Te. Для сравнения приведен спектр ФЛ нелегированного GaSb

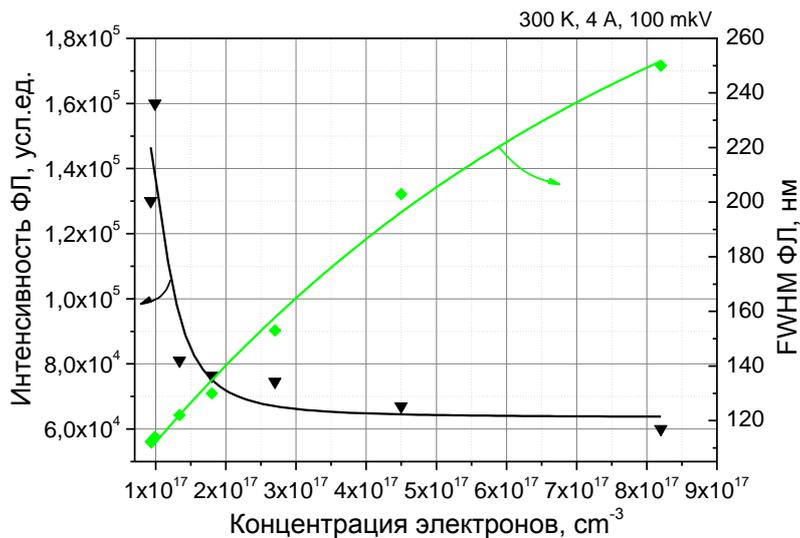


Рисунок. 2.26. Зависимость интенсивности и полуширины спектров фотолюминесценции эпитаксиальных слоев GaSb легированных Te при комнатной температуре.

На рисунке 2.26 приведена зависимость интенсивности и полуширины спектров фотолюминесценции эпитаксиальных слоев GaSb легированных Te. Максимальная интенсивность ФЛ приходится для слоев с уровнем легирования в диапазоне  $9.8 \cdot 10^{16} - 1.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , при увеличении уровня легирования происходит снижение интенсивности ФЛ, при этом полуширина ФЛ существенно увеличивается. Полученные результаты согласуются с данными приведенными в литературе по уровням легирования базовых областей ( $(1-5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) в фотоэлектрических преобразователях [96].

Была разработана технология легирования эпитаксиальных слоев GaSb Te, при этом концентрация электронов и их подвижность при  $T=300$  находилась в диапазоне от  $9,5 \cdot 10^{16}$  до  $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  и  $\mu_n=1000-4500 \text{ см}^2/\text{Вс}$ .

#### *Легирование GaSb кремнием*

##### *Легирование GaSb кремнием при соотношений V/III=2*

Традиционно для получения необходимых концентраций дырок (р-тип) легирование проводят Zn. Недостатком цинка является высокая скорость диффузии и как следствие, размытость р-п-перехода и сложно получения легированных тонких нанослоев и квантовых точек.

Si является амфотерной примесью для соединений  $A^{III}B^V$ , а это открывает широкие технологические возможности, так как он может давать n-тип или р-тип проводимости, в зависимости от того в какую подрешетку он встраивается.

В качестве источника легирующей примеси использовался силан ( $\text{SiH}_4$ ). Суммарный поток водорода через реактор составлял 5,5 л/мин. Температура роста, давление в реакторе были аналогичными с ростом преднамеренно нелегированного GaSb ( $T=600^\circ\text{C}$ ;  $P=100 \text{ mbar}$ ). Соотношение молярных потоков было постоянным  $V/III=2$ . Уровень легирования изменялся за счет изменения легирующей примеси  $\text{SiH}_4$  в газовой фазе.

Эпитаксиальные слои p-GaSb легированные Si были выращены в интервале концентрации носителей  $2 \cdot 10^{16} \div 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  при этом их подвижность была в диапазоне  $250\text{-}600 \text{ см}^2/\text{Вс}$  (300K).

Все выращенные образцы имели p-тип проводимости. На рис. 2.27(а,б) приведены технологические зависимости концентрации дырок и их подвижность в GaSb легированного кремнием от молярного потока  $\text{SiH}_4$  в газовой фазе (соотношение  $V/III=2$ ), для слоев выращенных на подложках, на подложках GaAs.

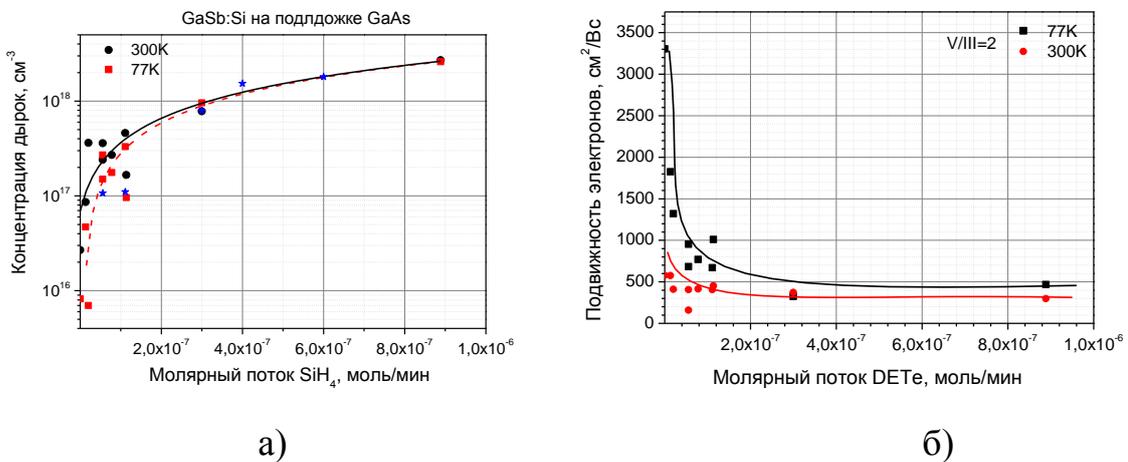


Рисунок. 2.27. Зависимость а) концентрации дырок и б) их подвижность в GaSb легированного Si от молярного потока  $\text{SiH}_4$  в газовой фазе (соотношение  $V/III=2$ ), для слоев выращенных на подложках, на подложках GaAs

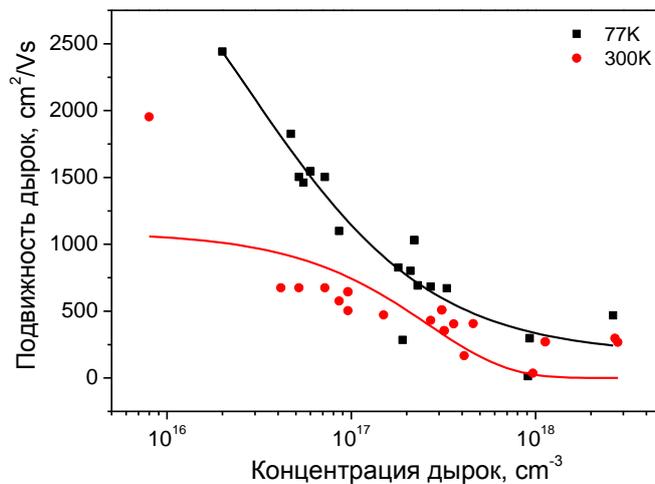


Рисунок. 2.28. Зависимость подвижности от концентрации дырок в GaSb легированных Si (соотношении  $V/III=2$ ).

Отмечено, что при малых уровнях легирования Si подвижность носителей оказывается выше, чем в нелегированном материале. Также отмечено, что при увеличении уровня легирования Si снижается интенсивность пика ФЛ (рис. 2.29) межзонного перехода (пик 1-0.801эВ) с увеличением интенсивности пика связанного с переходами через примесные уровни (пик 2-0.71эВ).

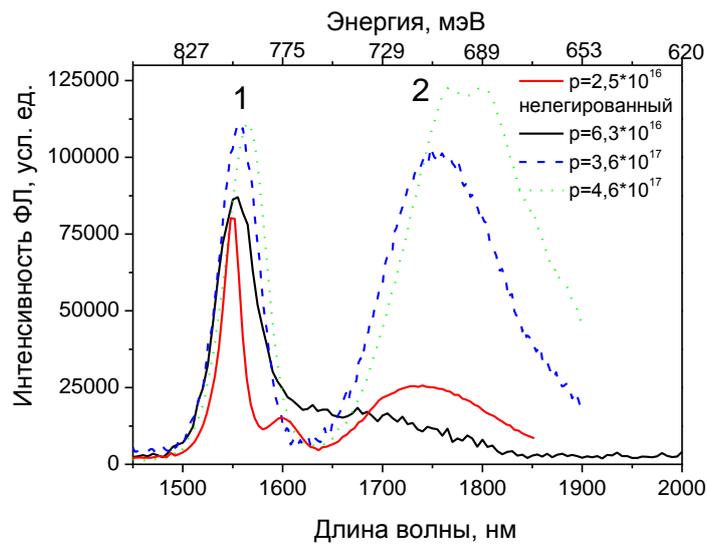


Рисунок. 2.29. Типичные спектры ФЛ эпитаксиальных слоев GaSb при различных уровнях легированных Si, Для сравнения приведен спектр ФЛ нелегированного GaSb

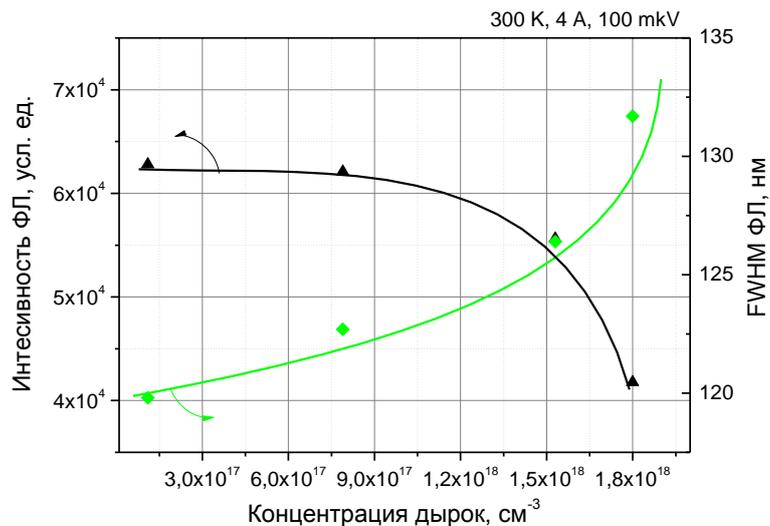


Рисунок 3.30. Зависимость интенсивности и полуширины спектров фотолюминесценции эпитаксиальных слоев GaSb легированных Si при комнатной температуре.

В результате анализа спектров фотолюминесценции была построена зависимость интенсивности и полуширины спектров ФЛ от уровня легирования (рисунок 2.30). На зависимости не наблюдается четко выраженный максимум интенсивности ФЛ для слоев с уровнем легирования в исследованном диапазоне  $2 \cdot 10^{17} - 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , но имеется плато с наибольшей интенсивностью в диапазоне  $2 \cdot 10^{17} - 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . С увеличением уровня легирования происходит снижение интенсивности ФЛ, при этом полуширина ФЛ увеличивается.

Была разработана технология легирования эпитаксиальных слоев GaSb Si, при этом концентрация дырок и их подвижность при  $T=300\text{K}$  находилась в диапазоне от  $2 \cdot 10^{16}$  до  $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  и  $\mu_n=250-600 \text{ см}^2/\text{Вс}$ .

#### *Легирование GaSb кремнием в широком диапазоне соотношений*

Обычно рост арсенидов и фосфидов элементов III группы с использованием метода газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (ГФЭ МОС) происходит при отношениях V/III существенно больше единицы (20-100), при этом амфотерные примеси преимущественно встраиваются в металлическую подрешетку, давая n-тип проводимости. Эпитаксиальный рост GaSb с использованием ГФЭ МОС осуществляется в основном, при отношениях V/III близких единице (1,2-2), при этом амфотерные примеси могут преимущественно встраиваться в подрешетку сурьмы, давая p-тип проводимости. При изменении соотношения атомов V и III группы в газовой фазе в широком диапазоне можно управлять концентрацией вакансий Sb, соответственно, возможно влиять на преимущественное встраивание амфотерной примеси в подрешетку Ga или Sb.

Температура роста, давление в реакторе суммарный поток водорода через реактор были аналогичными с ростом преднамеренно нелегированного GaSb ( $T=600^\circ\text{C}$ ;  $P=100 \text{ mbar}$ ;  $F=5.5 \text{ л/мин}$ ). Для изучения влияния

соотношения молярных потоков на преимущественное встраивание кремния соотношение изменяли в диапазоне от 1 до 50, при этом уровень силана ( $\text{SiH}_4$ ) в газовой фазе не изменялся и был равным  $2.1 \cdot 10^{-8}$  моль/мин (при  $V/III=2$  получена концентрация дырок  $1.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ). Изменение отношения элементов V и III групп в газовой фазе осуществлялось посредством уменьшения потока галлия.

Для изучения поведения амфотерной примеси Si в GaSb проводились исследования зависимости концентрации носителей и их подвижности, а также структурные и оптические свойства от соотношения потоков V/III при постоянном молярном потоке легирующей примеси

Установлено, что скорость роста (рис.2.31), снижается от 1.3 мкм/ч при отношении  $V/III=2$  до 0.8 мкм/ч при отношении  $V/III=40$ . Результаты исследований в основном, совпадают с данными полученными при выращивании нелегированного GaSb (рис. 2.12, § 2.5.2).

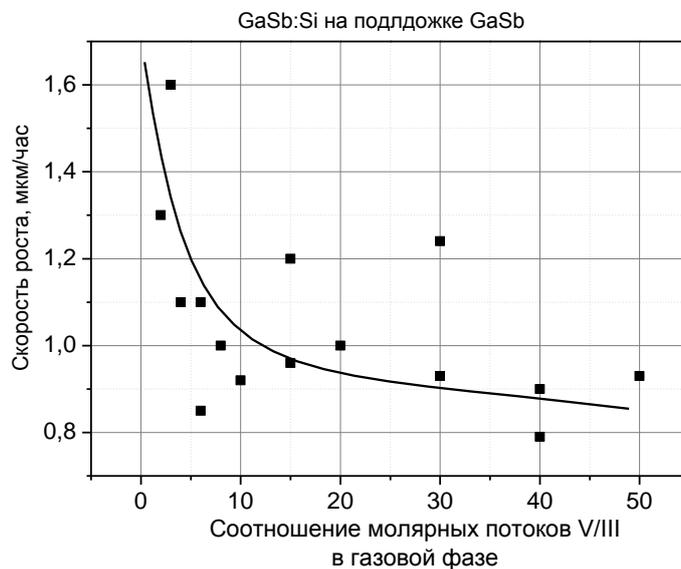


Рисунок 2.31. Зависимость скорости роста эпитаксиальных слоев GaSb легированных кремнием от соотношения потоков V/III

Эпитаксиальные слои GaSb легированного кремнием (рис.2.32а) в диапазоне соотношений  $V/III$  от 1 до 25 имели р-тип проводимости. Концентрация дырок с  $3.6 \cdot 10^{17}$  при  $V/III=1$  снижалась с ростом соотношения

V/III до  $1 \cdot 10^{16}$  при V/III=25. При дальнейшем увеличении соотношения V/III более 30 наблюдали изменение типа проводимости с дырочного на электронный, при этом концентрация электронов составила  $1 \cdot 10^{17}$  при V/III=30 с незначительным ростом до  $1.5 \cdot 10^{17}$  при V/III=50. Изменение типа проводимости указывает на то, что нами получены условия, при которых кремний преимущественно встраивается в подрешетку сурьмы, активируясь как донор.

На рис.2.32б приведена зависимость подвижности носителей в GaSb легированного кремнием от отношения потоков компонентов V-ой и III-ей. Подвижность дырок в эпитаксиальных слоях снижалась с  $480 \text{ см}^2/\text{Вс}$  при V/III=2 до характерного минимума менее  $100 \text{ см}^2/\text{Вс}$  при V/III=15-20 с дальнейшим ростом до  $498 \text{ см}^2/\text{Вс}$  при V/III=50. В литературе не обнаружили сведений о росте GaSb легированного Si в таком широком диапазоне соотношений V/III.

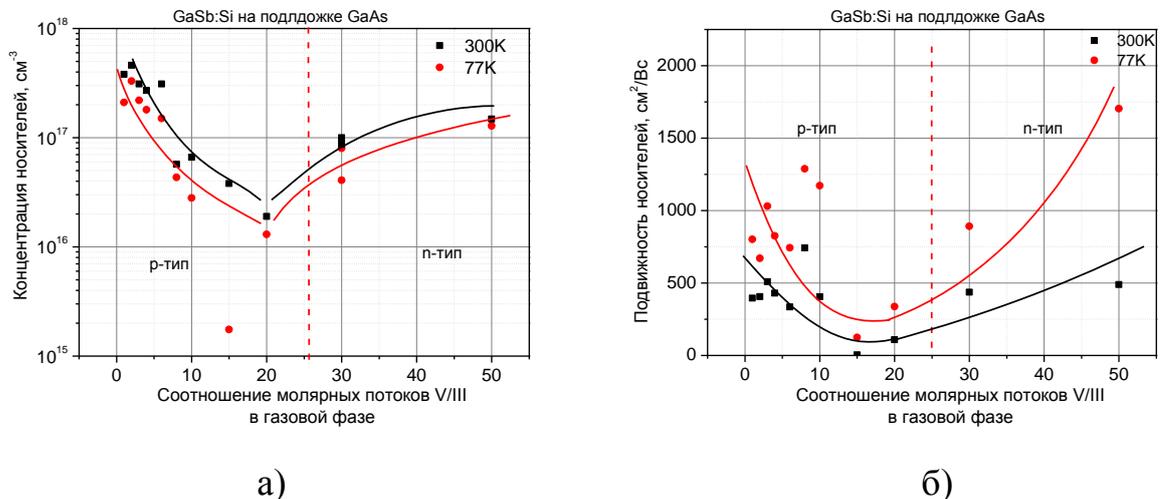


Рисунок. 2.32. Зависимость а) концентрации носителей и б) подвижности носителей в GaSb легированного кремнием (поток  $\text{SiH}_4$  постоянен) от соотношения потоков элементов V/III, для слоев выращенных при температуре роста  $T=600^\circ\text{C}$

На полученных образцах было измерено сопротивление и построена зависимость удельного сопротивления в GaSb легированного кремнием (поток  $\text{SiH}_4$  постоянен  $2.1 \cdot 10^{-8}$  моль/мин) рис.2.33 от соотношения потоков элементов V/III, Из рисунка 2.33 видно, что зависимость имеет

параболический вид с характерным максимумом при  $V/III=20$  который вероятно, может быть связан с инверсией типа проводимости.

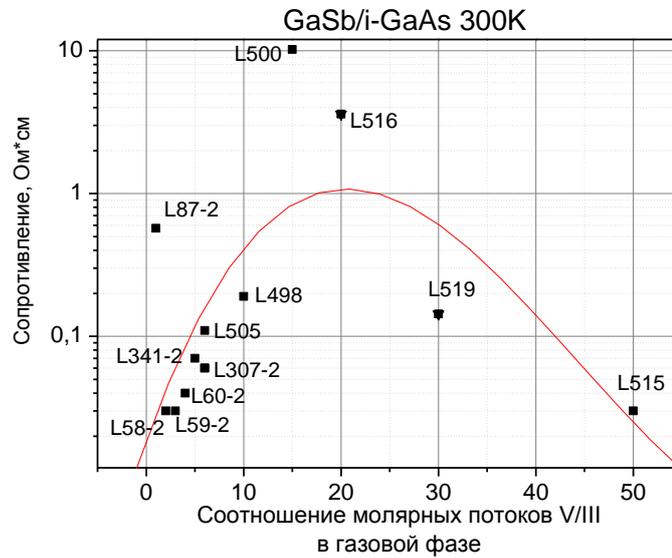


Рисунок. 2.33. Зависимость удельного сопротивления в GaSb легированного кремнием (поток  $\text{SiH}_4$  постоянен  $2.1 \cdot 10^{-8}$  моль/мин) от соотношения потоков элементов V/III, для слоев выращенных на подложках полуизолирующего GaAs при температуре роста  $T=600^\circ\text{C}$

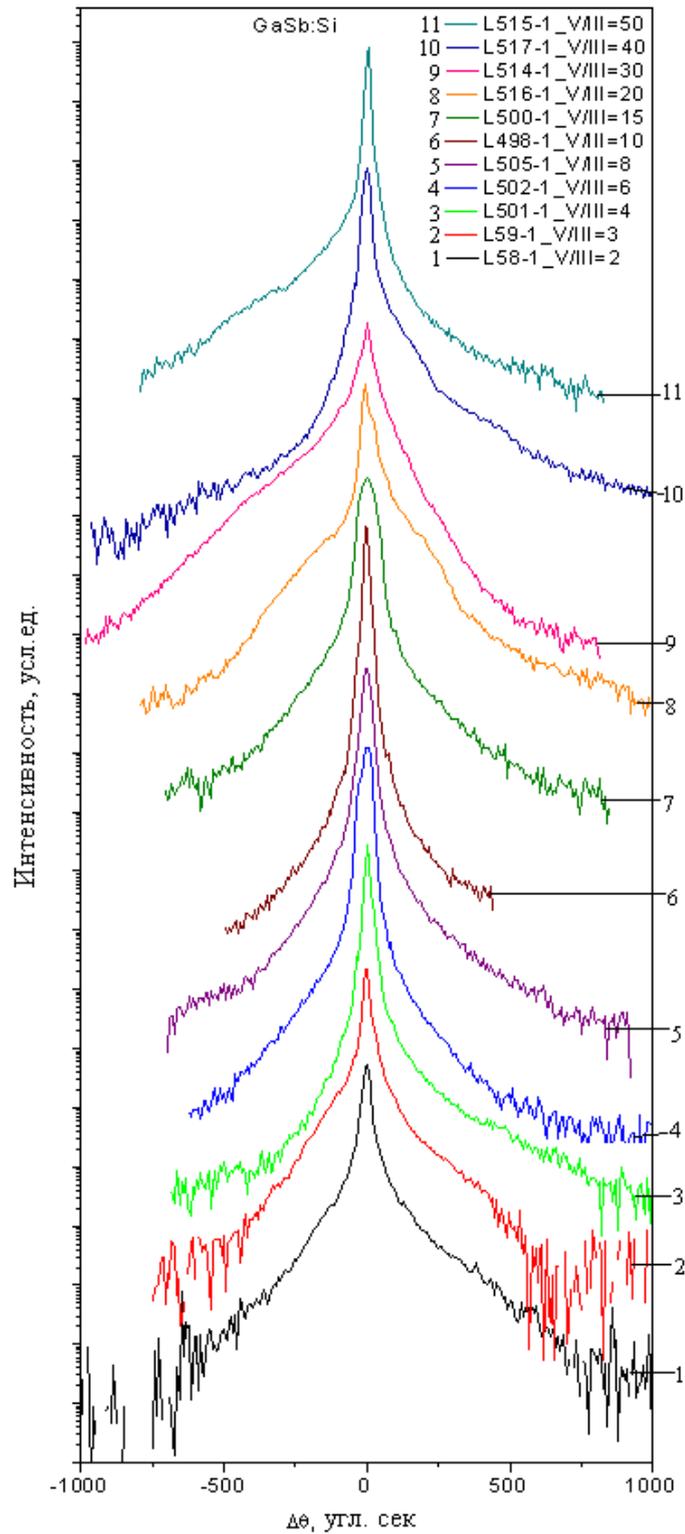


Рисунок. 2.34. Семейство рентгенодифракционных кривых качания полученных эпитаксиальных слоев GaSb: Si (поток  $\text{SiH}_4$  постоянен  $2.1 \cdot 10^{-8}$  моль/мин) широком диапазоне соотношений V/III.

На рисунке 2.34 представлено семейство рентгено-дифракционных кривых качания полученных эпитаксиальных слоев широком диапазоне

соотношений V/III. Все рентгено-дифракционные кривые качания имеют только один пик, что свидетельствует о том, что отклонения кристаллической решетки полученных эпитаксиальных слоев незначительны (подняты плечи кривых).

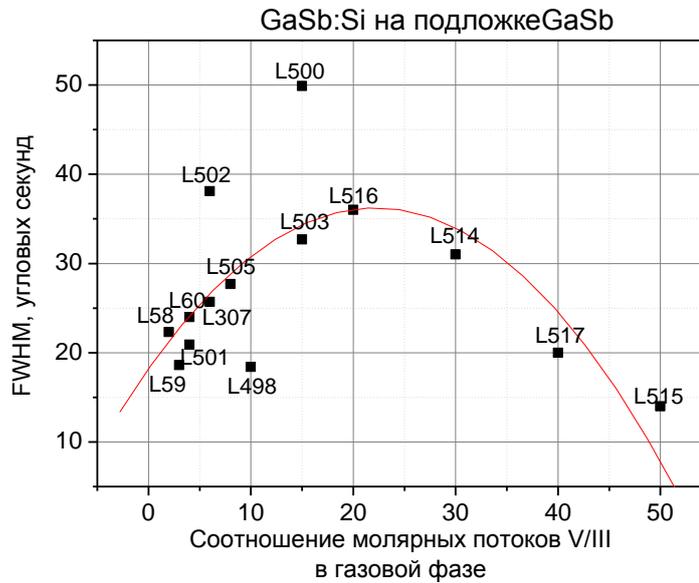


Рисунок. 2.35. Зависимость FWHM рентгенодифракционной кривой качания эпитаксиальных слоев GaSb легированных кремнием (поток  $\text{SiH}_4$  постоянен) от соотношения молярных потоков V/III

По результату анализа семейство рентгено-дифракционных кривых качания была построена зависимость (рисунок 2.35) FWHM рентгенодифракционной кривой качания от соотношения молярных потоков V/III. Зависимость имеет параболический вид с характерным максимумом при V/III=20. Видно, что наименьшие значения 18-22 угловых секунд FWHM были получены для слоев, выращенных при соотношении молярных потоков V/III в интервале 2-5 и при 50, при увеличении соотношения V/III до 20, FWHM увеличивалась до 40-50 угл. секунд. Дальнейшее увеличение соотношения V/III до 50 приводило к снижению FWHM до 18 угл.сек.. Характер кривой аналогичный зависимости для нелегированных эпитаксиальных слоев GaSb.

На рисунке 2.36 приведены семейство спектров ФЛ эпитаксиальных слоев GaSb легированного кремнием (поток SiH<sub>4</sub> постоянен) от соотношения молярных потоков V/III. Спектры ФЛ измерялись при температуре жидкого азота (77 К).

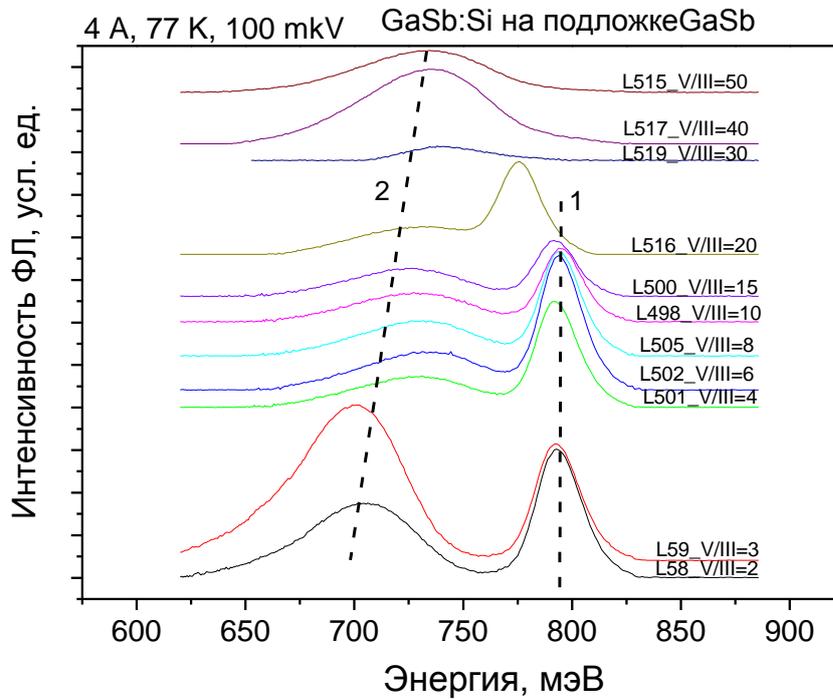


Рисунок. 2.36. Семейство спектров ФЛ эпитаксиальных слоев GaSb легированного кремнием (поток SiH<sub>4</sub> постоянен) от соотношения молярных потоков V/III

В спектрах ФЛ слоев можно было выделить две основных полосы: 1-полоса 0.801 эВ (основной пик), соответствует ширине запрещенной зоны ( $E_g$ ) GaSb и является результатом рекомбинации между свободными электронами и дырками, и 2 - полоса 0.730-0.735эВ. С увеличением отношения V/III от 2 интенсивность ФЛ рис 2.37 основного пика снижается, при незначительном изменении полуширины рис.2.38 до V/III=20, а затем полуширина резко возрастает. С увеличением отношения V/III от 30 до 50 на спектрах ФЛ слоев GaSb:Si наблюдается только один пик ( $h\nu - 0.735\text{эВ}$ ), при этом его интенсивность и полуширина незначительно увеличивается с ростом отношении V/III. Отмечено, что при увеличении уровня легирования

Si снижается интенсивность пика PL межзонного перехода с увеличением интенсивности пика связанного с переходами через примесные уровни.

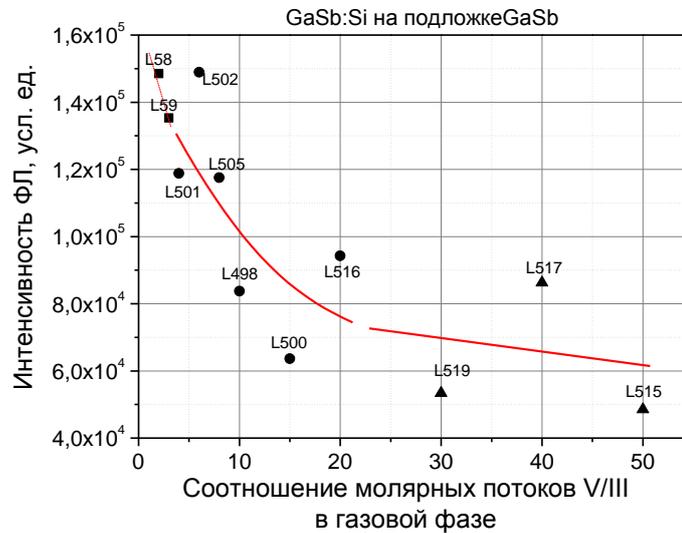


Рисунок. 2.37. Зависимость интенсивности полосы межзонной рекомбинации (пик 1) эпитаксиальных слоев GaSb легированных кремнием (поток SiH<sub>4</sub> постоянен) от соотношения молярных потоков V/III

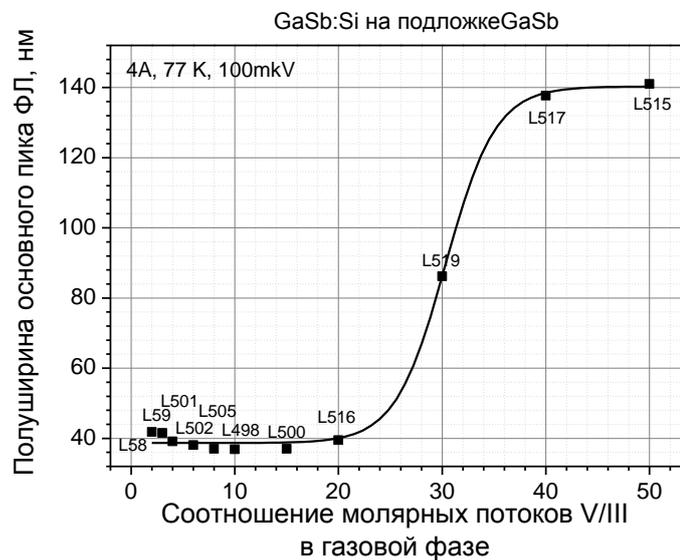


Рисунок. 2.38. Зависимость полуширины полосы межзонной рекомбинации (пик 1) эпитаксиальных слоев GaSb легированных кремнием (поток SiH<sub>4</sub> постоянен) от соотношения молярных потоков V/III

Выводы

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Выбрана методика предэпитаксиальной подготовки подложек GaSb.
2. Разработана технология выращивания преднамеренно не легированных эпитаксиальных слоев GaSb с концентрацией дырок  $8.2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  при 77 К ( $2.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  при 300 К) и их подвижностью  $3305 \text{ см}^2/\text{Вс}$  при 77 К ( $610 \text{ см}^2/\text{Вс}$  при 300 К) при соотношении V/III =2, при значении FWHM  $18''$ .
3. Разработана технология выращивания эпитаксиальных слоев GaSb в широком диапазоне соотношении V/III (1 - 50).
4. Впервые получены высокоомные эпитаксиальные слои GaSb (удельное сопротивление более  $400 \text{ ом} \cdot \text{см}.$ ) при соотношении V/III =50.
5. Установлено, что скорость роста экспоненциально снижается от  $1.3 \text{ мкм}/\text{ч}$  при соотношении V/III=2 до  $0.8 \text{ мкм}/\text{ч}$  при отношении V/III=40.
6. 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.
7. Подвижность дырок (р-тип) в эпитаксиальных слоях снижалась с  $480 \text{ см}^2/\text{Вс}$  при V/III=1 до характерного минимума менее  $100 \text{ см}^2/\text{Вс}$  при V/III=15-20 с дальнейшим ростом подвижности электронов (n-тип) до  $498 \text{ см}^2/\text{Вс}$  при V/III=50.
8. Зависимость FWHM от соотношения молярных потоков V/III имеет параболический вид с характерным максимумом при V/III=20. Наименьшие значения 18-22 угловых секунд FWHM были получены для слоев, выращенных при соотношении молярных потоков V/III в интервале 2-5 и при 50, при увеличении соотношения V/III до 20, FWHM увеличивалась до 40-50 угл. секунд.

Глава III. Разработка технологии изготовления твердых растворов  
изопериодных антимоиду галлия.

Все твердые растворы  $AlGaInAsSb$  были разбиты на 2 участка:  $AlGaAsSb$  (0.72-1.4эВ) и  $GaInAsSb$  (0.3-0.72эВ), которые рассматривались отдельно. Твердые растворы  $GaInAsSb$  также разбиты на два участка из-за большой области несмешиваемости рис.1.7 (0.29-0.32 и 0.43-0.72эВ).

Все эксперименты осуществлялись на основе полученных ранее данных. Рост твердых растворов проходил при температуре  $T_p = 600^\circ C$  и давлении в  $P = 100$  мбар. Суммарный поток ( $H_2$ ) через реактор составлял –  $F_c = 5,5$  л/мин. Источник мышьяка (As) – арсин ( $AsH_3$ ), источник сурьмы (Sb) – триметилсурьма (TMSb), источник Ga – триэтилгаллий (TEGa), источник In – триметилиндий TMin, источник Al – триметилалюминий (TMAI).

В таблице 3.1 представлены составы и ширины запрещенной зоны полученных твердых растворов.

Таблица 3.1. Состав и ширина запрещенной зоны для полученных не легированных твердых растворов

№	Твердый раствор	Eg, эВ	Распогласование $\Delta a/a$ , %	Тип и конц., $\cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$		FWM 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

### 3.1 Выращивание и исследование свойств эпитаксиальных слоев AlGaAsSb.

#### 3.1.1. Выращивание и исследование не легированных слоев AlGaAsSb.

Выращивание  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$  как частный случай AlGaAsSb было выполнено при температуре  $600^\circ\text{C}$  и давлении в реакторе 100 mbar на подложках GaSb(100). Суммарный поток  $\text{H}_2$  через реактор равным 5.5 л/мин. При росте  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$  соотношение мольных потоков источников элементов пятой и третьей группы в газовой фазе выбрали равным 2. ТМА1 был добавлен в газовую фазу с соответствующим понижением молярного потока TEGa, чтобы сохранить соотношение V/III в выбранном диапазоне.

Эпитаксиальные слои  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$  в диапазоне составов ( $x=0.02-0.07$ ) характеризуются высоким кристаллическим совершенством, что видно из рентгено дифракционной кривой качания (рис.3.1), а именно полуширина и интенсивность пика слоя ( $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{Sb}$  толщина 1мкм) соизмерима с полушириной и интенсивностью пика материала подложки. При этом рассогласование постоянных кристаллических решеток слоя и подложки не превышало,  $\Delta a/a \leq 10^{-3}$ .

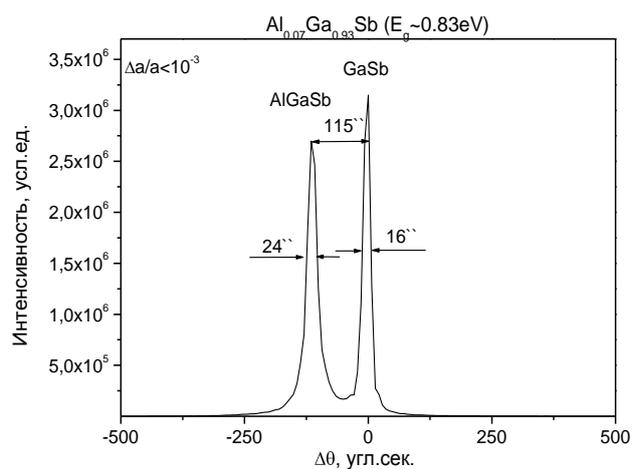


Рисунок. 3.1 Рентгенодифракционная кривая качания слоя  $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{Sb}$  выращенного на подложке GaSb

Коэффициент распределения Al, определен как отношение

$$K_{Al} = \frac{p_{TEGa}^0}{p_{TMAI}^0} \cdot \frac{x_{Al}^s}{1 - x_{Al}^s}, \quad (3.1)$$

- имел значение  $\sim 0.38$ . Низкий коэффициент распределения Al при росте  $600^\circ\text{C}$  возможно вызван неполным пиролизом TMAI. Даже при том, что разложение TMAI было изучено [97-94], результаты имеют большое расхождение. Температура полного разложения TMAI располагалась в диапазоне от  $450$  до  $550^\circ\text{C}$ , в зависимости от окружающей среды и поверхности [97,98].

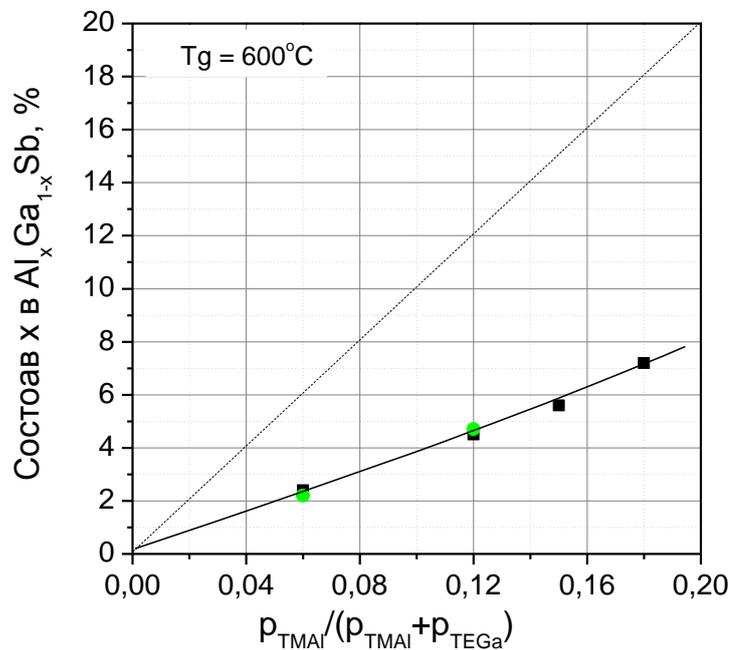


Рисунок. 3.2 Зависимость состава  $x$   $Al_xGa_{1-x}Sb$  в твердой фазе от концентрации TMAI в газовой фазе.

Фотолюминесценция при  $77\text{K}$  наблюдалась для всех полученных эпитаксиальных пленок  $Al_xGa_{1-x}Sb$ . Спектры ФЛ представлены на рис. 3.3 для слоев с содержанием составов Al до 0.072 и нелегированный GaSb.

В спектрах ФЛ эпитаксиальных слоев, наблюдались две полосы с энергией в диапазоне  $0.801\text{-}0.879\text{эВ}$ , обусловленная, рекомбинацией между свободными электронами и дырками (FE-FH)), и полоса энергией в диапазоне  $0.710\text{-}0.740\text{эВ}$  обусловленная переходами через примесно-дефектные уровни в запрещенной зоне. Энергия пиков ФЛ увеличивается с

увеличивающейся концентрацией Al в твердом теле, как видно на рисунке. 3.5, при этом интенсивность ФЛ уменьшается с увеличением концентрации Al в твердой фазе.

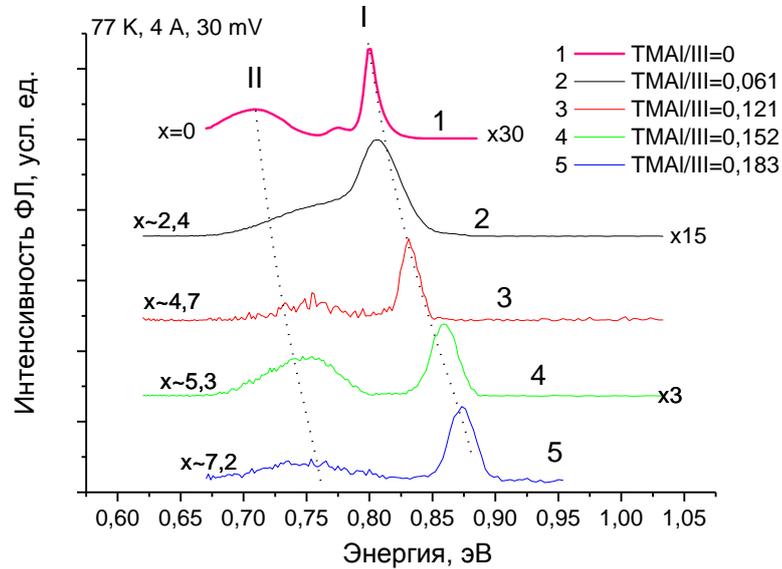


Рисунок. 3.3. Спектры ФЛ эпитаксиальных слоев для  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$  с различными значениями  $x$  и GaSb при 77К.

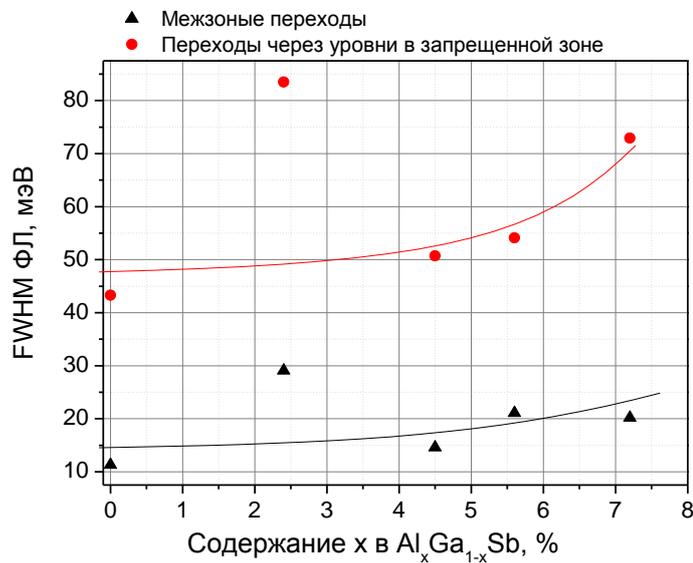


Рисунок. 3.4 Зависимость полуширины спектров ФЛ от состава  $x$   $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$  в твердой фазе

На рис. 3.4 приведена зависимость полуширины спектров ФЛ от состава Al в твердой фазе  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$  двух пиков (основного и неосновного). Из рисунка видно, что наименьшая полуширина (11.3мэВ) получена для

эпитаксиального слоя GaSb, и полуширина растет с увеличением состава  $x$   $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$  в твердой фазе.

Для получения твердого с шириной запрещенной зоной в диапазоне от 0.72 eВ до 1.35eВ был выполнен ряд экспериментов получения твердых растворов AlGaAsSb с увеличением концентрации Al. На рис. 3.5 приведен сектор концентрационного квадрата AlGaAsSb, вблизи с GaSb. Точками на рисунке отмечены полученные твердые растворы AlGaSb и AlGaAsSb.

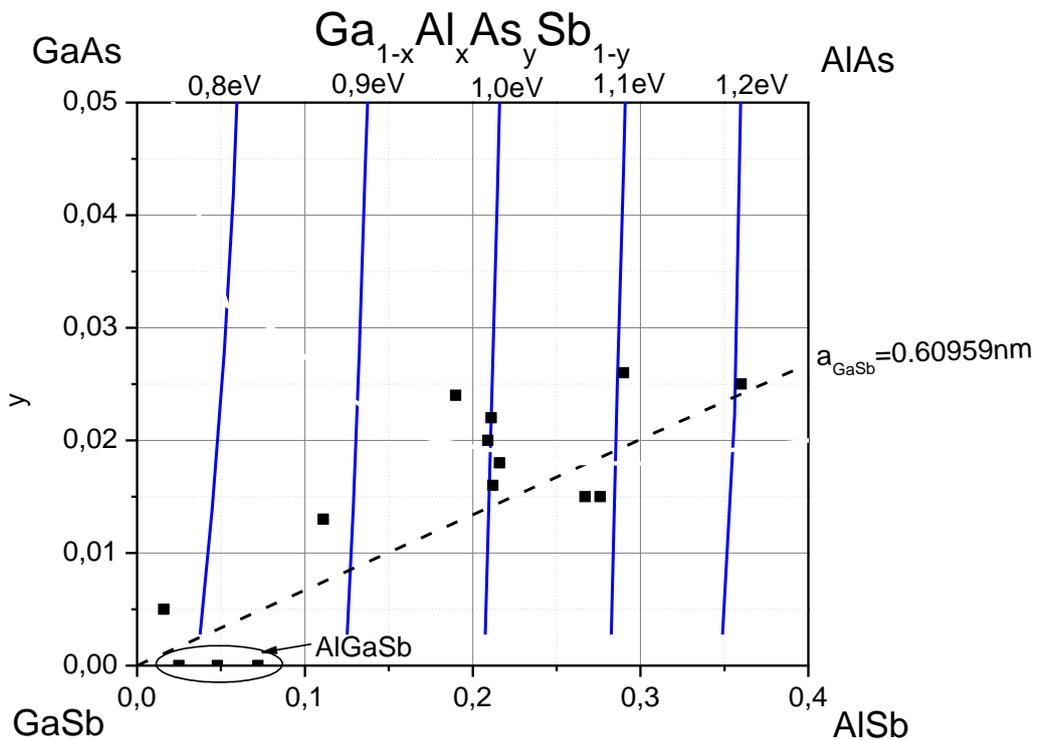


Рисунок 3.5. Концентрационный квадрат AlGaAsSb, вблизи с GaSb. Точками отмечены полученные твердые растворы AlGaSb и AlGaAsSb. Пунктирная линия – линия составов твердых растворов совпадающих по параметру кристаллической решетки с GaSb.

На рисунке 3.6 приведены фотографии поверхности и скол эпитаксиального слоя  $\text{Al}_{0,21}\text{Ga}_{0,79}\text{As}_{0,016}\text{Sb}_{0,984}$  выращенного на GaSb при соотношении V/III=2. Эпитаксиальный слой  $\text{Al}_{0,21}\text{Ga}_{0,79}\text{As}_{0,016}\text{Sb}_{0,984}$  имел зеркально – гладкую морфологию без видимого рельефа. Толщина выращенного слоя составила 0.75 мкм.

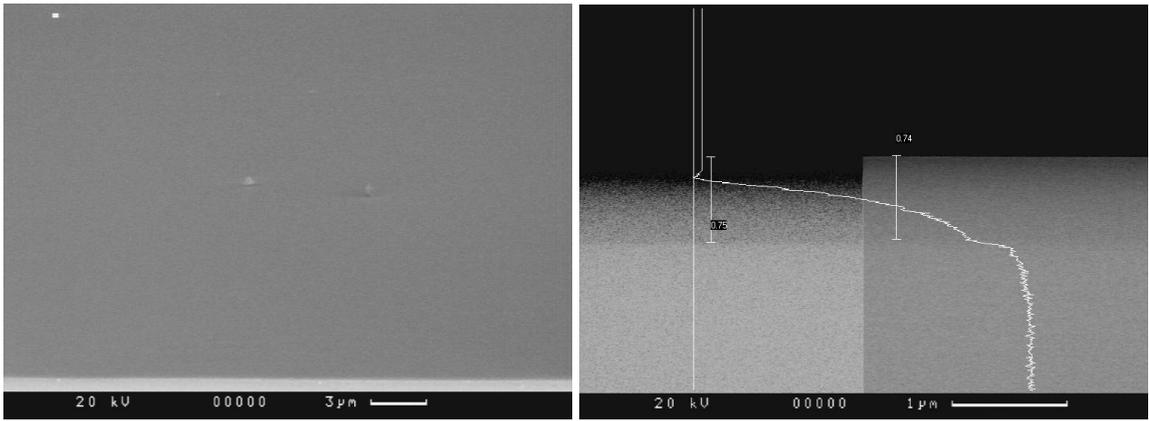


Рисунок 3.6. Поверхностная морфология и скол эпитаксиального слоя  $\text{Al}_{0,21}\text{Ga}_{0,79}\text{As}_{0,016}\text{Sb}_{0,984}$  выращенного на GaSb при соотношении V/III=2.

Были исследованы зависимости скорости роста от концентрации TMAI в газовой фазе (соотношении V/III поддерживалось на уровне 2 за счет изменения потоков TEGa, отношение  $\text{AsH}_3/\text{V}=0.016$  поддерживалось постоянным). Из рис.3.7 хорошо видно, что с увеличением молярной доли TMAI в газовой фазе при постоянном соотношении V/III=2, наблюдается снижение скорости роста.

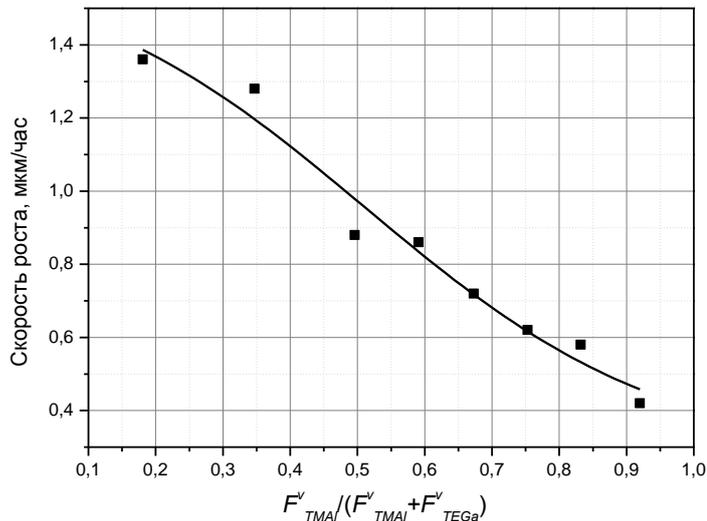
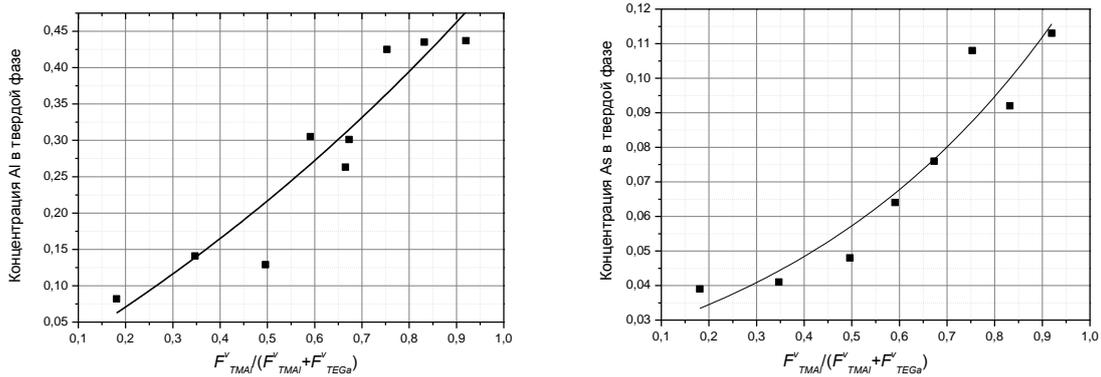


Рисунок 3.7. Зависимость скорости роста от концентрации TMAI в газовой фазе для твердых растворов AlGaAsSb. Соотношение элементов V и III групп постоянно (V/III=2)



а)

б)

Рисунок 3.8. Зависимость концентрации а) Al и б) As в твердой фазе от концентрации TMAI в газовой фазе для твердых растворов AlGaAsSb. Соотношение элементов V и III групп постоянно ( $V/III=2$ ) и концентрация  $AsH_3$  в газовой фазе также постоянно ( $AsH_3/V=0.016$ )

Из рис. 3.8 видно, что концентрация As в твердой фазы растет с увеличением концентрации TMAI в газовой фазе при постоянной концентрации  $AsH_3$  в газовой фазе ( $AsH_3/V=0.016$ ).

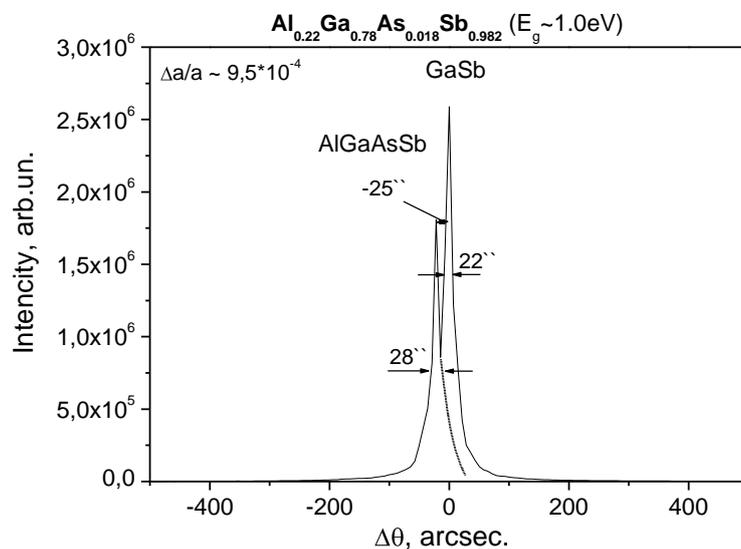


Рисунок 3.9 Рентгенодифракционная кривая качания слоя  $Al_{0.22}Ga_{0.78}As_{0.018}Sb_{0.982}$  выращенного на подложке GaSb

На рис.3.9 приведена характерная рентгенодифракционная кривая качания слоя  $Al_{0.22}Ga_{0.78}As_{0.018}Sb_{0.982}$  выращенного на подложке GaSb. Эпитаксиальный слой имел высокое высокое кристаллическое совершенством, что видно из рентгенодифракционной кривой качания, а

именно полуширина и интенсивность пика слоя ( $\text{Al}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{As}_{0.018}\text{Sb}_{0.982}$  толщина 1мкм) соизмерима с полушириной и интенсивностью пика материала подложки. При этом рассогласование постоянных кристаллических решеток слоя и подложки не превышало,  $\Delta a/a \leq 10^{-3}$ .

### 3.1.2. Легирование твердых растворов AlGaAsSb

#### *Легирование твердых растворов AlGaAsSb теллуром*

Для отработки технологии легирования был выбран характерный твердый раствор  $\text{Al}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{As}_{0.02}\text{Sb}_{0.98}$  ( $E_g \sim 1.0\text{eV}$ ). Для легирования использовали диэтилтеллур (DETe) как донорную примесь. На рис. 3.10 приведена зависимость концентрации носителей от молярного потока DEТе в газовой фазе. Хорошо видно, что есть инверсия типа носителей, связанная, вероятней всего, с носителями обусловленными дефектами решетки.

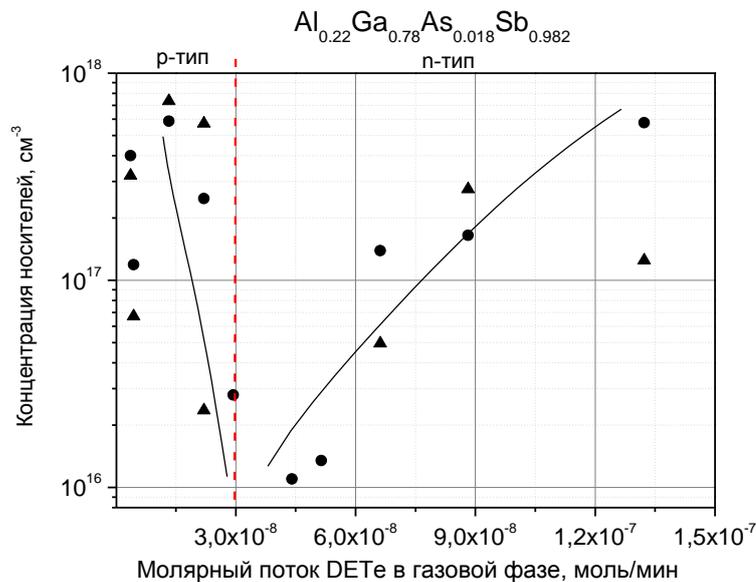


Рисунок. 3.10. Зависимость концентрации носителей в эпитаксиальных слоях  $\text{Al}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{As}_{0.018}\text{Sb}_{0.982}$  от молярного потока DEТе в газовой фазе.

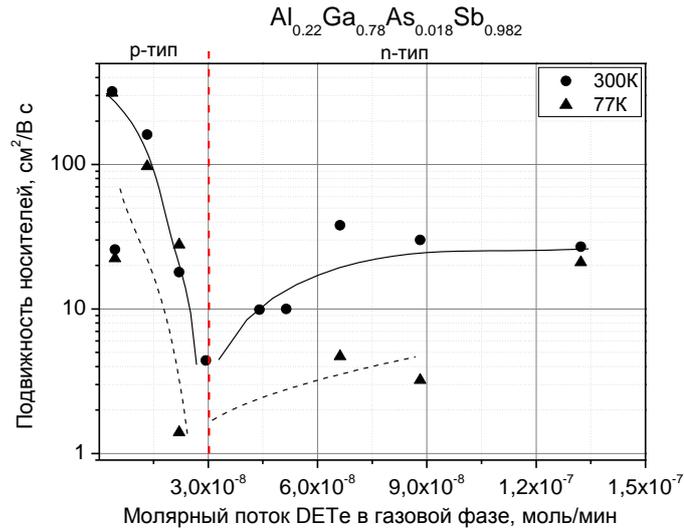


Рисунок 3.11. Зависимость подвижности носителей в эпитаксиальных слоях  $\text{Al}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{As}_{0.018}\text{Sb}_{0.982}$  от молярного потока DETe в газовой фазе.

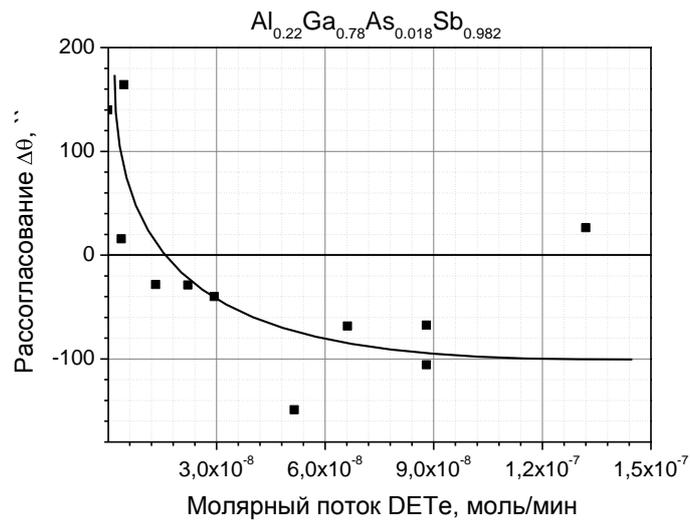


Рисунок 3.12 Зависимость рассогласования постоянной кристаллической решетки эпитаксиальных слоев  $\text{Al}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{As}_{0.018}\text{Sb}_{0.982}$  и постоянной подложки GaSb от потока DETe в газовой фазе.

При исследовании поведения донорной примеси (Te) в твердых растворах  $\text{Al}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{As}_{0.02}\text{Sb}_{0.98}$  ( $E_g \sim 1.0\text{eV}$ ) были исследованы образцы методом рентгеновской дифрактометрии на рис. 3.11 и 3.12 приведены результаты анализа рентгенодифракционных кривых качания.

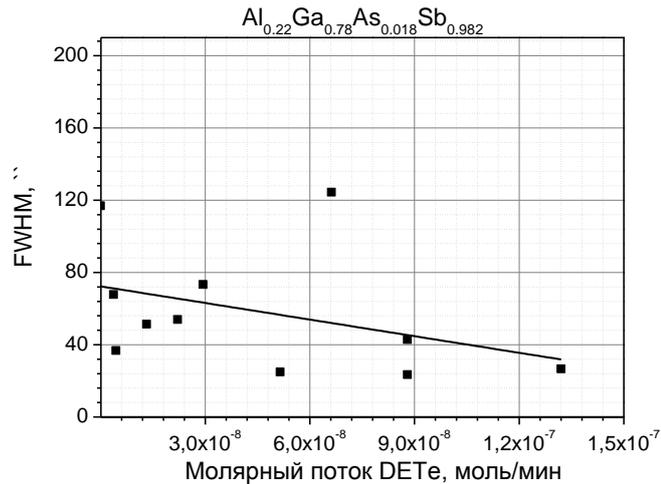


Рисунок 3.13. Зависимость полуширины рентгенодифракционной кривой качания эпитаксиальных слоев  $\text{Al}_{0,22}\text{Ga}_{0,78}\text{As}_{0,018}\text{Sb}_{0,982}$  от потока DETe в газовой фазе.

Из зависимости полуширины рентгенодифракционной кривой качания эпитаксиальных слоев  $\text{Al}_{0,22}\text{Ga}_{0,78}\text{As}_{0,018}\text{Sb}_{0,982}$  от молярного потока (рис. 3.13) DETe видно, что легирующая примесь в исследуемом диапазоне молярных потоков DETe вероятно оказывает влияние на кристаллическую решетку эпитаксиального слоя.

Эпитаксиальные слои  $\text{Al}_{0,22}\text{Ga}_{0,78}\text{As}_{0,018}\text{Sb}_{0,982}$  были исследованы методом фотолюминесценции на рис. 3.14 - 3.16 приведены основные результаты этих измерений.

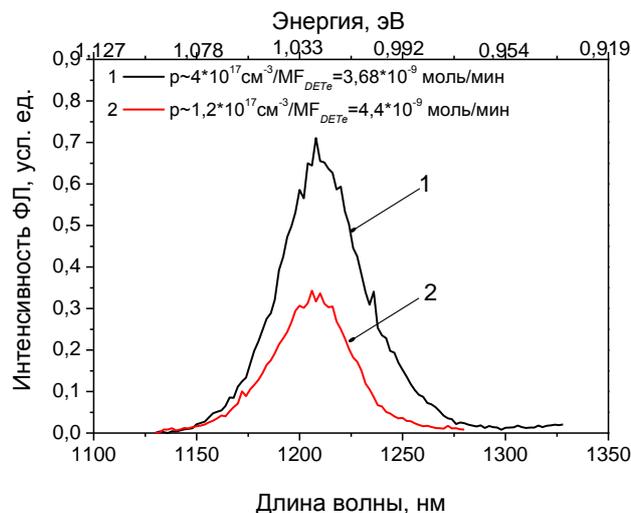


Рисунок. 3.14. Типичные спектры фотолюминесценции при 77К для эпитаксиальных слоев  $\text{Al}_{0,22}\text{Ga}_{0,78}\text{As}_{0,018}\text{Sb}_{0,982}$  легированных Te.

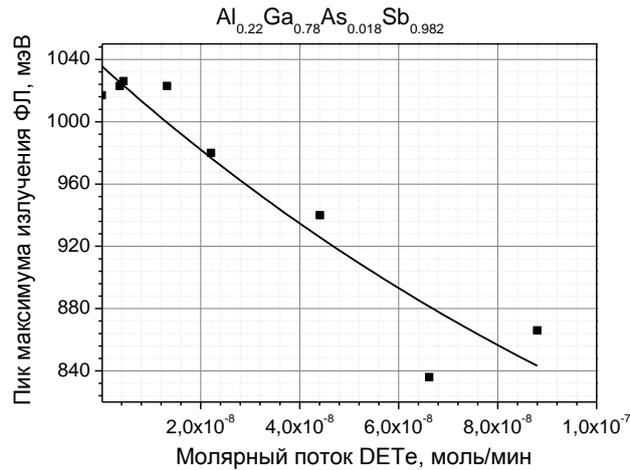


Рисунок 3.15. Зависимость положения пика ФЛ эпитаксиальных слоев  $\text{Al}_{0,22}\text{Ga}_{0,78}\text{As}_{0,018}\text{Sb}_{0,982}$  от молярного потока DEТе в газовой фазе.

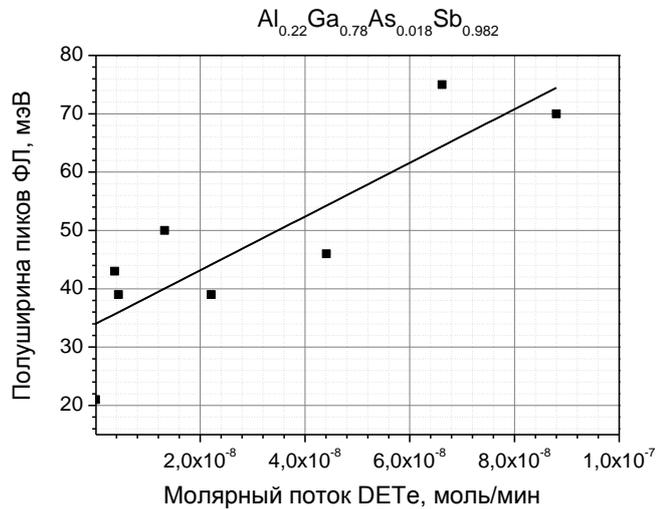


Рисунок 3.16. Зависимость полуширины пика ФЛ эпитаксиальных слоев  $\text{Al}_{0,22}\text{Ga}_{0,78}\text{As}_{0,018}\text{Sb}_{0,982}$  от потока DEТе в газовой фазе.

Из результатов рис. 3.14 – 3.16 видно, что с увеличением потока DEТе в газовой фазе происходит как снижение интенсивности, так и смещение пика ФЛ в сторону уменьшения ширины запрещенной зоны связанное с образованием глубоких примесных уровней Те. При этом увеличивается (рис.3.28) полуширина пиков ФЛ.

#### *Легирование твердых растворов AlGaAsSb кремнием*

Эпитаксиальные слои  $\text{Al}_{0,22}\text{Ga}_{0,78}\text{As}_{0,018}\text{Sb}_{0,982}$  легированные кремнием получены при условиях аналогичных легированию теллуром ( $T=600^{\circ}\text{C}$ ;  $P=100\text{ mbar}$ ;  $F=5.5\text{ л/мин}$ ;  $V/III=2$ ).

Были выращены эпитаксиальные слои p-  $\text{Al}_{0,22}\text{Ga}_{0,78}\text{As}_{0,018}\text{Sb}_{0,982}$  с концентрацией дырок в диапазоне  $1 \cdot 10^{17} - 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . На рис.3.17 приведена зависимость концентрации дырок и их подвижности от молярного потока  $\text{SiH}_4$  в газовой фазе. На рис. 3.18. приведена зависимость подвижности от концентрации дырок.

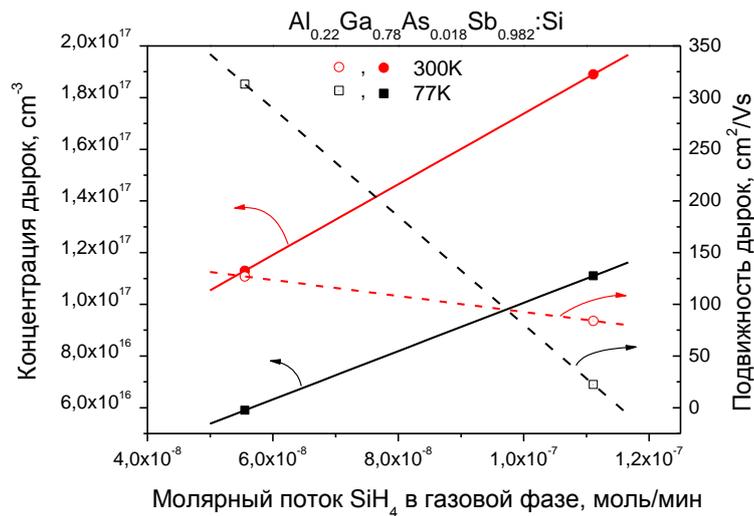


Рисунок. 3.17. Зависимость концентрации дырок и их подвижности от молярного потока  $\text{SiH}_4$  в газовой фазе для эпитаксиальных слоев  $\text{AlGaAsSb}$  легированных Si.

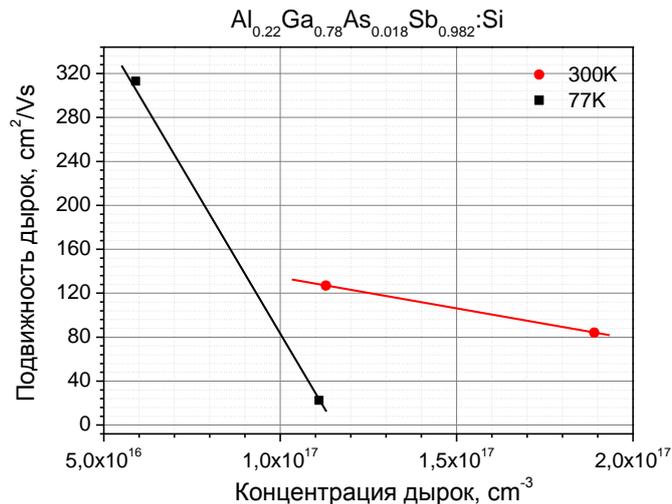


Рисунок. 3.18. Зависимость подвижности от концентрации дырок в эпитаксиальных слоях  $\text{AlGaAsSb}$  легированных Si.

У эпитаксиальных слоев  $\text{Al}_{0,22}\text{Ga}_{0,78}\text{As}_{0,018}\text{Sb}_{0,982}$  легированных Si, в спектрах фотолюминесценции при 77K наблюдали один пик связанный с

переходами зона-примесь. На рисунке 3.19 приведены спектры ФЛ слоев с разной концентрацией дырок. Из рисунка видно, что с увеличением легирования интенсивность ФЛ эпитаксиальных слоев  $\text{Al}_{0,22}\text{Ga}_{0,78}\text{As}_{0,018}\text{Sb}_{0,982}$  снижается.

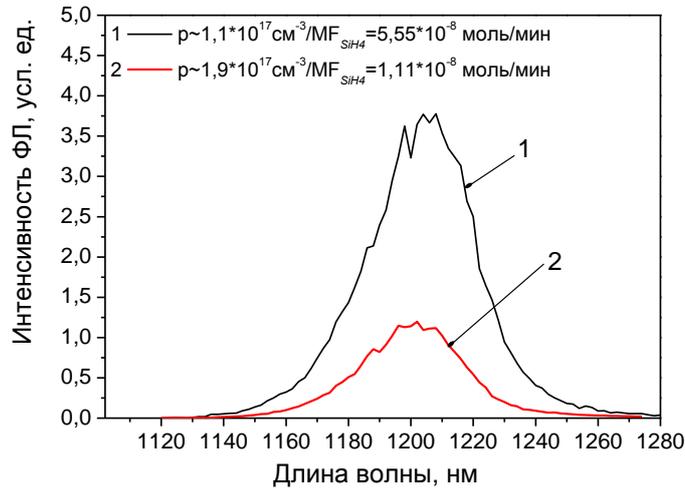


Рисунок. 3.19. Спектры фотолуминесценции при 77К для эпитаксиальных слоев  $\text{Al}_{0,22}\text{Ga}_{0,78}\text{As}_{0,018}\text{Sb}_{0,982}$  легированных Si.

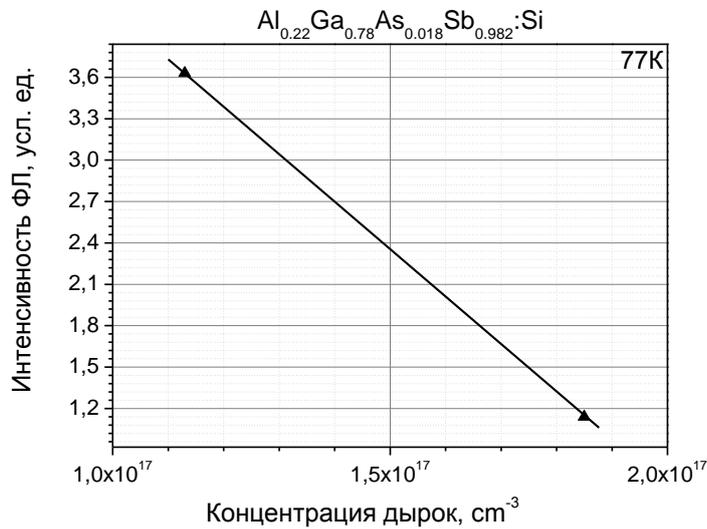


Рисунок. 3.20. Зависимость интенсивности пиков фотолуминесценции при 77К от концентрации дырок для эпитаксиальных слоев  $\text{Al}_{0,22}\text{Ga}_{0,78}\text{As}_{0,018}\text{Sb}_{0,982}$  легированных Si.

На рис. 3.20 представлена зависимость интенсивности пиков фотолуминесценции при 77К от концентрации дырок для эпитаксиальных

слоев  $\text{Al}_{0,22}\text{Ga}_{0,78}\text{As}_{0,018}\text{Sb}_{0,982}$  легированных Si. Из рисунка 3.20 видно, что интенсивность пиков ФЛ снижается с увеличением уровня легирования.

### 3.2 Выращивание и исследование свойств эпитаксиальных слоев GaInAsSb.

#### 3.2.1. Выращивание и исследование нелегированных слоев GaInAsSb.

На рисунке 3.21 приведена зависимость ширины запрещенной зоны от состава (концентрационный квадрат области существования) твердого раствора  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ . Точки соответствуют выращенным образцам твердых растворов.

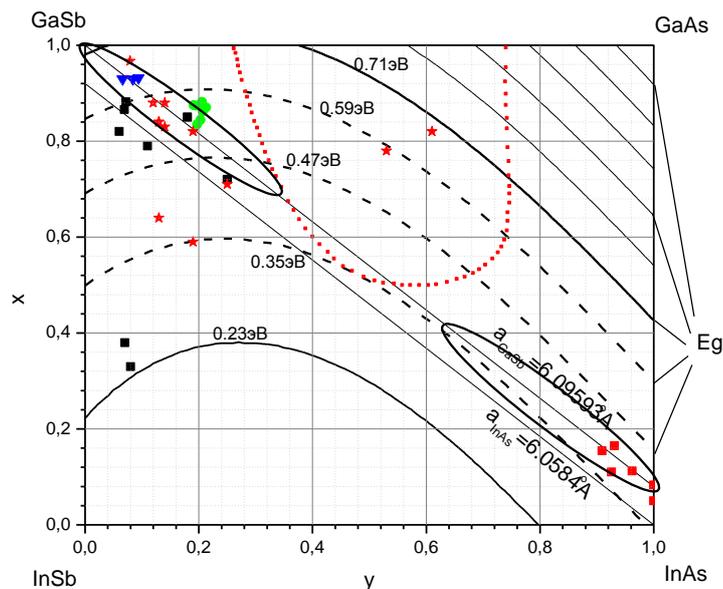


Рисунок. 3.21. Зависимость ширины запрещенной зоны от состава (концентрационный квадрат) твердого раствора GaInAsSb. Точками отмечены полученные твердые растворы GaInAsSb. Точечная линия – область на смешиваемости при 600°C. Твердые растворы GaInAsSb разбиты на два участка (0.29-0.32 и 0.43-0.72 эВ).

#### *Исследование свойств эпитаксиальных слоев GaInAsSb $E_g \sim 0.6-0.65$*

Полученные эпитаксиальные слои твердых растворов на подложках GaSb слои имели зеркальную поверхность. На рисунке (рис. 3.22) приведены результаты исследования твердых растворов GaInAsSb ( $E_g \sim 0.6-0.65$  эВ).

Вначале был получен слой GaAsSb (рис. 3.22 точка 1), для изучения эффективности вхождения As в твердую фазу. На основании результатов рентгеновской дифракции и формуле 1.4 (см. § 1.4), был рассчитан состав (As~7,3%). Далее были выращены эпитаксиальные слои GaInAsSb путем добавления к тройному твердому раствору индия (точка 2).

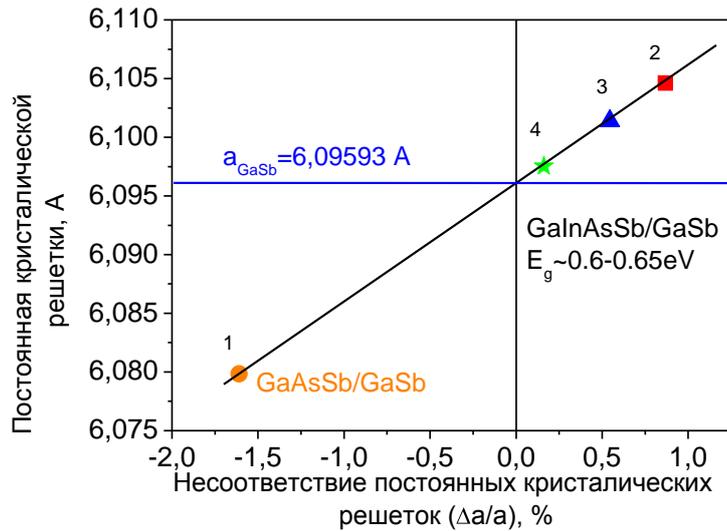


Рисунок. 3.22. Зависимость постоянной решетки эпитаксиальных слоев  $Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y}$  ( $E_g \sim 0.6-0.65$  эВ) от величины несоответствия постоянных решеток.

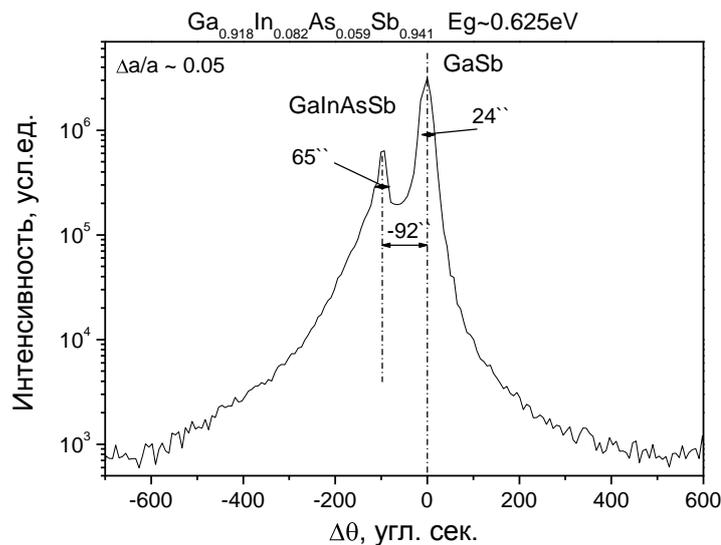


Рисунок. 3.23. Рентгенодифракционная кривая качения слоя  $Ga_{0.918}In_{0.082}As_{0.059}Sb_{0.941}$  выращенного на подложке GaSb

Было определено рассогласование и кристаллическое совершенство методом рентгеновской дифрактометрии. На рис. 3.23 приведена типичная, для четверного твердого раствора  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ , рентгенодифракционная кривая качания. Значение  $\text{FWHM}=86$  угл.сек.

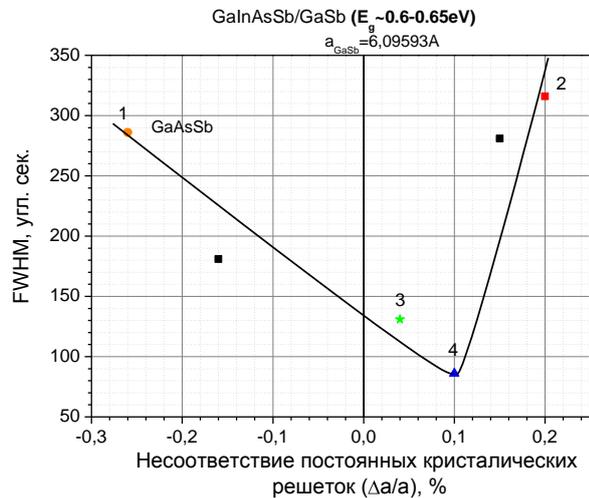


Рисунок. 3.24. Зависимость FWHM рентгенодифракционных кривых качания эпитаксиальных слоев  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  ( $E_g \sim 0.6-0.65$  эВ) от величины несоответствия постоянных решеток.

На рис. 3.24 представлена зависимость FWHM рентгенодифракционных кривых качания эпитаксиальных слоев  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  ( $E_g \sim 0.6-0.65$  эВ) от величины несоответствия постоянных решеток. Из зависимости видно, что при небольшом рассогласовании ( $\Delta a/a \approx 0.1\%$ ), полученный слой имел наименьшую FWHM рентгенодифракционной кривой качания.

Были получены спектры ФЛ эпитаксиальных слоев. Для эпитаксиальных слоев  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  ( $E_g \sim 0.6-0.65$  эВ) (рис. 3.25, кривая 1 и 2) при большом рассогласовании постоянных решеток слоя и подложки наблюдается низкая интенсивность фотолюминесценции, что связано с большим количеством дефектов, которые образовались вследствие частичной релаксации упругих напряжений. Лучшие образцы (рис. 3.25, кривая 3) имели полуширину спектров ФЛ 14 мэВ при 77 К ( $\Delta a/a \approx 0.1\%$ ), что может говорить о высоком качестве полученных слоев. При приближении

постоянной решетки слоя к постоянной решетки подложки ( $\Delta a/a$  менее 0.1%) наблюдается снижение интенсивности фотолюминесценции (рис. 3.25, кривая 4).

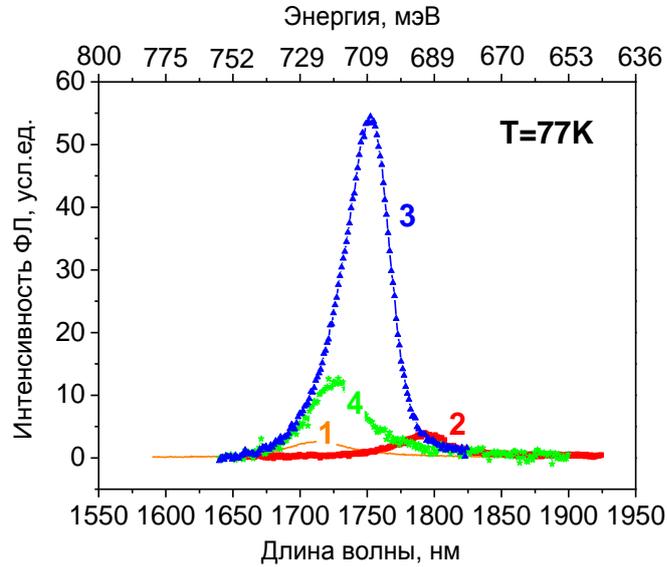


Рисунок. 3.25. Спектры фотолюминесценции эпитаксиальных слоев  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  ( $E_g \sim 0.6-0.65\text{эВ}$ ) полученных на подложке GaSb

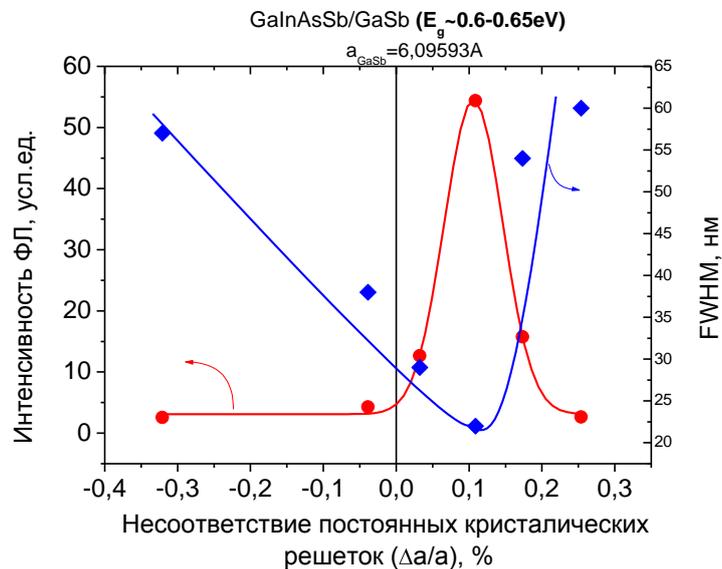


Рисунок. 3.26. Зависимость интенсивности и FWHM спектров ФЛ эпитаксиальных слоев  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  ( $E_g \sim 0.6-0.65\text{эВ}$ ) от величины несоответствия постоянных решеток.

На рис.3.26 представлена зависимость интенсивности и FWHM спектров ФЛ эпитаксиальных слоев  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  ( $E_g \sim 0.6-0.65\text{эВ}$ ) от величины несоответствия постоянных решеток. Наличие максимума на

кривой зависимости интенсивности (рис.3.26) и минимума на кривой зависимости FWHM (рис.3.26) также подтверждает утверждение, что несоответствие постоянных решеток эпитаксиальных слоев и подложки равное  $\Delta a/a \approx 0.1\%$ , является оптимальным с точки зрения качества эпитаксиальных слоев  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  ( $E_g \sim 0.6-0.65\text{эВ}$ ).

#### *Исследование свойств эпитаксиальных слоев GaInAsSb $E_g \sim 0.5-0.55$*

Сложность получения твердых растворов  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  с  $E_g$  близкими 0.5 эВ которые находится вблизи обширной области не смешиваемости (рис.1.7[46]).

На рисунке 3.27 также как и для слоев GaInAsSb ( $E_g \sim 0.6-0.65\text{эВ}$ ) приведен путь исследования при получении твердых растворов GaInAsSb ( $E_g \sim 0.5-0.55\text{эВ}$ ). Вначале был получен слой GaAsSb, дальше к тройному твердому раствору добавили In меняя концентрацию паров Ga и In в газовой фазе, стали приближаться к значению постоянной решетки подложки GaSb. Определение параметров постоянных решеток было выполнено методом рентгеновской дифрактометрии.

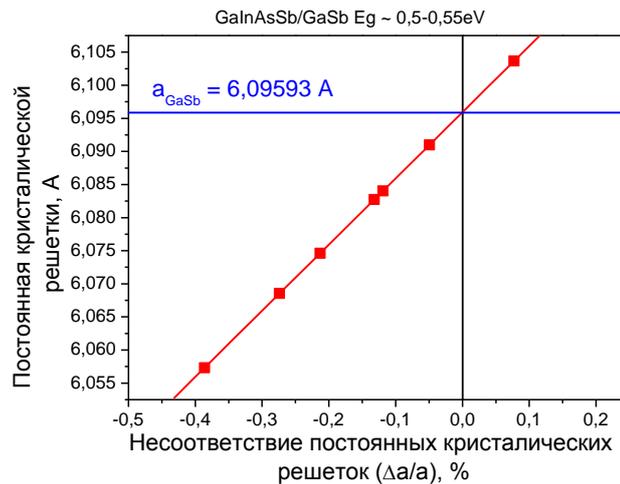


Рисунок. 3.27. Зависимость постоянной решетки эпитаксиальных слоев  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  ( $E_g \sim 0.5-0.55\text{эВ}$ ) от величины несоответствия постоянных решеток.

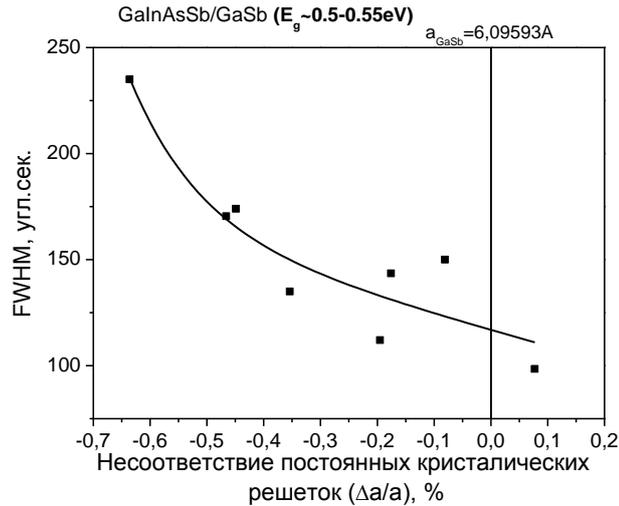


Рисунок. 3.28. Зависимость FWHM рентгенодифракционной кривой качания эпитаксиальных слоев  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  ( $E_g \sim 0.5-0.55\text{эВ}$ ) от величины несоответствия постоянных решеток.

На рис. 3.28 представлена зависимость FWHM рентгенодифракционных кривых качания эпитаксиальных слоев  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  ( $E_g \sim 0.5-0.55\text{эВ}$ ) от величины несоответствия постоянных решеток. Наименьшее значение  $\text{FWHM}=98$  угл.сек.  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  ( $E_g \sim 0.5-0.55\text{эВ}$ ) больше чем у  $\text{GaInAsSb}$  ( $E_g \sim 0.6-0.65\text{эВ}$ ) может быть связано с напряжениями в слое из-за близости метастабильной области.

Ход зависимости рис.3.28 практически повторяет характер зависимости (рис.3.24) при большом отрицательном несоответствии постоянных решеток.

На рис.3.29 представлены спектры ФЛ эпитаксиальных слоев  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  ( $E_g \sim 0.5-0.55\text{эВ}$ ). Ширины запрещенной зоны эпитаксиальных слоев  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  находились в диапазоне от 0.564 до 0.614eV при температуре жидкого азота. При этом полуширины кривой качания спектров ФЛ были в диапазоне 25-33 meV.

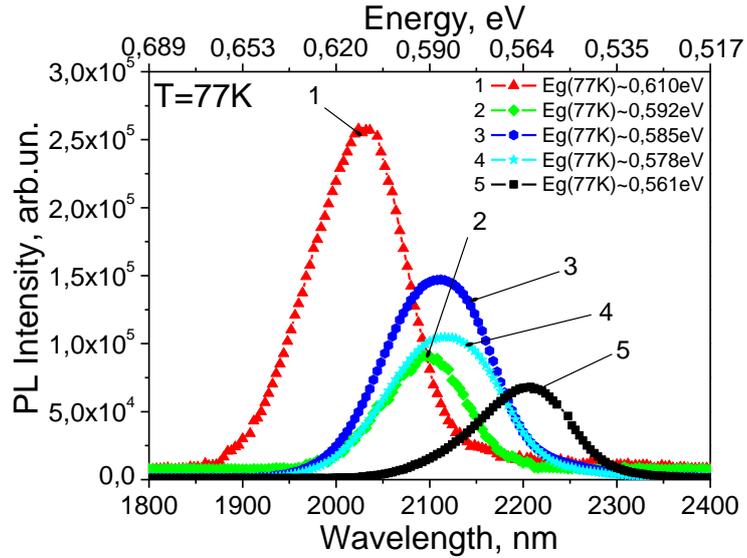


Рисунок. 3.29. Спектры фотолюминесценции эпитаксиальных слоев  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  ( $E_g \sim 0.5-0.55\text{эВ}$ ) полученных на подложке GaSb

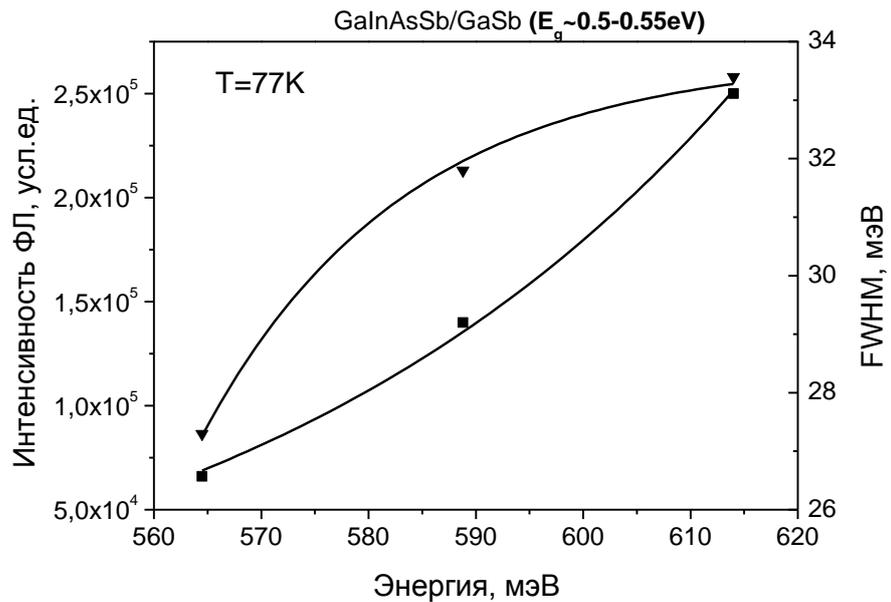


Рисунок 3.30. Зависимость интенсивности и полуширины пиков фотолюминесценции твердых растворов  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  от ширины запрещенной зоны измеренных при  $T=77\text{К}$

На рисунке 3.30 приведена зависимость интенсивности и полуширины пиков фотолюминесценции твердых растворов  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  от ширины запрещенной зоны. Из зависимости видно, что с уменьшением ширины

запрещенной зоны (слой приближается к области не смешиваемости рис.3.21) интенсивность пиков фотолюминесценции снижается.

В результате были построены зависимости рассогласование и полуширины кривой качания полученных слоев твердых растворов AlGaInAsSb. Рассогласование кристаллической постоянной решетки полученных твердых растворов AlGaInAsSb и подложки GaSb лежало в диапазоне  $\pm (0.01 - 0.1) \%$  (рис. 3.31).

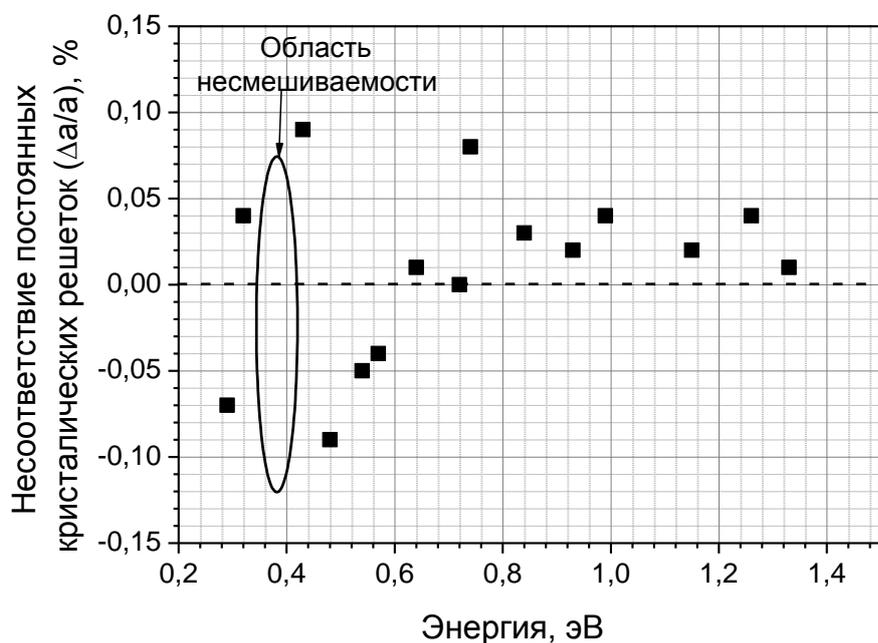


Рисунок 3.31. Рассогласование постоянной кристаллической решетки полученных слоев твердых растворов AlGaInAsSb и подложки GaSb

Для всех полученных слоев нелегированных твердых растворов AlGaInAsSb (AlGaAsSb 0.72-1.4эВ и GaInAsSb 0.29-0.32 и 0.43-0.72эВ) была измерена концентрация носителей построена зависимость концентрации носителей (рис. 3.32) для твердых растворов во исследуемом диапазоне составов. На рис. 3.32 наблюдается смена типа проводимости твердых растворов при ширине запрещенной зоны до 0.4 эВ твердые растворы имеют n-тип проводимости, от 0.4 эВ тип проводимости твердых растворов меняется на p-тип.

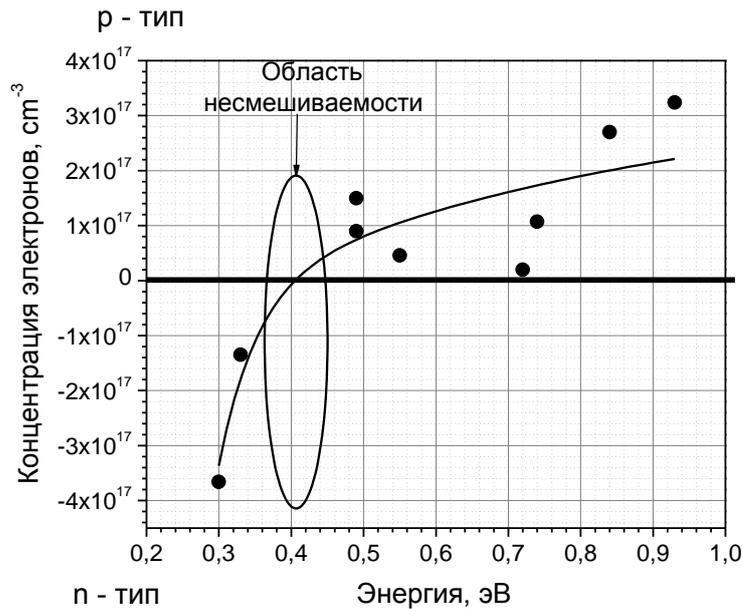


Рисунок 3.32. Зависимость концентрации носителей для полученных твердых растворов с различной шириной запрещенной зоны

### 3.2.2. Легирование твердых растворов GaInAsSb.

Для отработки технологии легирования был выбран характерный твердый раствор  $\text{Ga}_{0,803}\text{In}_{0,197}\text{As}_{0,165}\text{Sb}_{0,835}$  ( $E_g \sim 0,5\text{eV}$ ).

#### *Легирование твердых растворов InGaAsSb теллуrom*

Были выращены эпитаксиальные слои n- GaInAsSb ( $E_g \sim 0,5\text{eV}$ ) (рис.3.33) с концентрацией электронов в диапазоне  $6 \cdot 10^{16} - 4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Источником легирующей примеси для создания n-типа проводимости является диэтителлур (DETe.)

На рис.3.33-3.34 приведены зависимости концентрации электронов и их подвижности от молярного потока DETe в газовой фазе для эпитаксиальных слоев  $\text{Ga}_{0,803}\text{In}_{0,197}\text{As}_{0,165}\text{Sb}_{0,835}$  легированных Te.

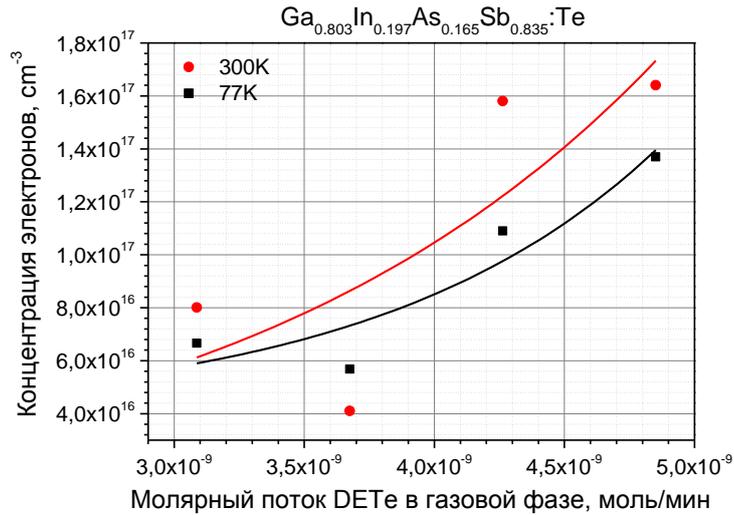


Рисунок. 3.33. Зависимость концентрации электронов в эпитаксиальных слоях  $\text{Ga}_{0.803}\text{In}_{0.197}\text{As}_{0.165}\text{Sb}_{0.835}$  от молярного потока DETe в газовой фазе.

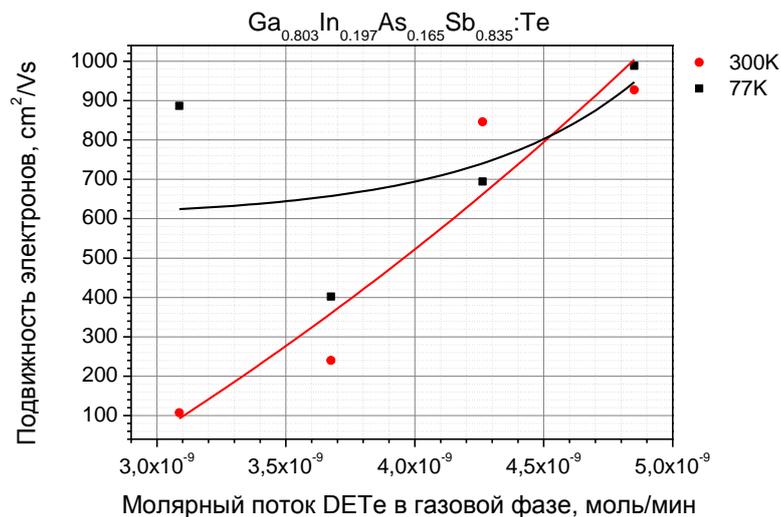


Рисунок. 3.34. Зависимость подвижности электронов в эпитаксиальных слоях  $\text{Ga}_{0.803}\text{In}_{0.197}\text{As}_{0.165}\text{Sb}_{0.835}$  от молярного потока DETe в газовой фазе.

Были выполнены исследования спектров фотолуминесценции эпитаксиальных слоев  $\text{Ga}_{0.803}\text{In}_{0.197}\text{As}_{0.165}\text{Sb}_{0.835}\text{Te}$ , при этом на спектрах ФЛ при 77K помимо основного пика (на рис.3.35 I- переход с энергией 620 мэВ при 77K) связанного с переходами зона-примесь появляется второй пик на рис.3.35 II- переход с энергией 540 мэВ при 77K) связанный вероятнее всего с переходами зона-примесно дефектный комплекс  $[\text{V}_{\text{Ga}}\text{Ga}_{\text{Sb}}\text{Te}_{\text{Ga}}]$ . Из рисунка 3.35 и 3.36 видно, что интенсивность основного пика снижается с увеличением уровня легирования, тогда как интенсивность второго пика

(зона-примесно дефектный комплекс) практически не меняется. Максимальная интенсивность ФЛ получена для эпитаксиальных слоев  $\text{Ga}_{0.803}\text{In}_{0.197}\text{As}_{0.165}\text{Sb}_{0.835}$  с концентрацией электронов  $9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ .

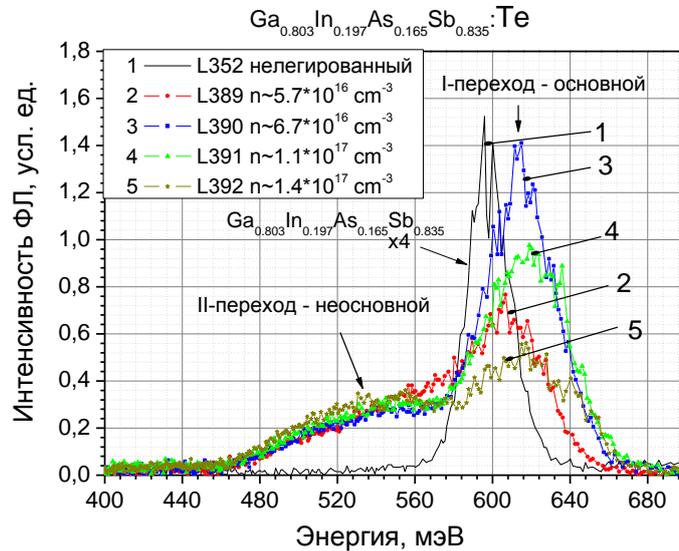


Рисунок. 3.35. Спектры фотолуминесценции при 77К для эпитаксиальных слоев  $\text{Ga}_{0.803}\text{In}_{0.197}\text{As}_{0.165}\text{Sb}_{0.835}$  легированных Te, где приведен спектр L352-1 нелегированного материала.

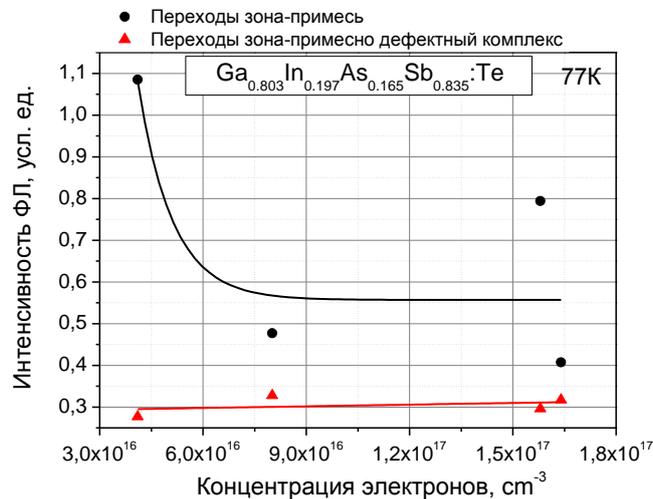


Рисунок. 3.36. Зависимость интенсивности пиков фотолуминесценции при 77К от концентрации электронов для эпитаксиальных слоев  $\text{Ga}_{0.803}\text{In}_{0.197}\text{As}_{0.165}\text{Sb}_{0.835}$  легированных Te.

#### Легирование твердых растворов $\text{InGaAsSb}$ кремнием

Были выращены эпитаксиальные слои p-  $\text{GaInAsSb}$  (рис. 3.37-3.38) с концентрацией дырок в диапазоне  $4 \cdot 10^{16} - 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

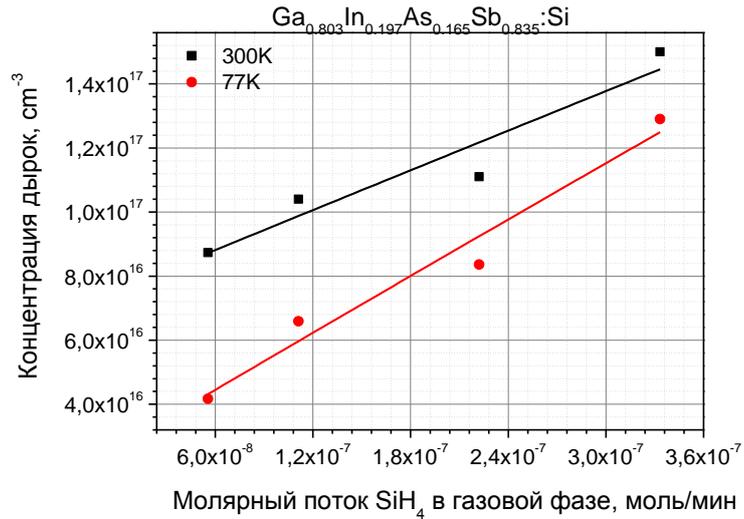


Рисунок. 3.37. Зависимость концентрации дырок от молярного потока SiH<sub>4</sub> в газовой фазе для эпитаксиальных слоев Ga<sub>0.803</sub>In<sub>0.197</sub>As<sub>0.165</sub>Sb<sub>0.835</sub> легированных Si.

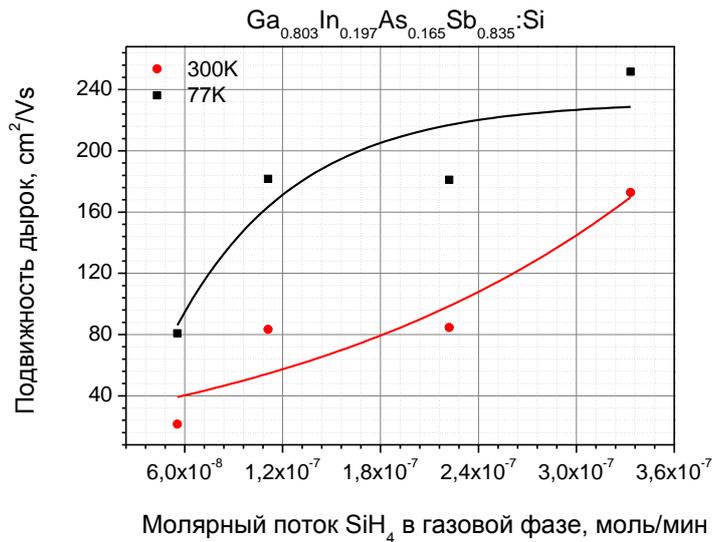


Рисунок. 3.38. Зависимость подвижности дырок от молярного потока SiH<sub>4</sub> в газовой фазе для эпитаксиальных слоев Ga<sub>0.803</sub>In<sub>0.197</sub>As<sub>0.165</sub>Sb<sub>0.835</sub> легированных Si.

У эпитаксиальных слоев Ga<sub>0.803</sub>In<sub>0.197</sub>As<sub>0.165</sub>Sb<sub>0.835</sub> легированных Si, в спектрах фотолюминесценции при 77K наблюдали один пик связанный с переходами зона-примесь. На рисунке 3.39 приведены спектры ФЛ слоев с разной концентрацией дырок. Из рисунка видно, что максимальная интенсивность ФЛ получена для эпитаксиальных слоев Ga<sub>0.803</sub>In<sub>0.197</sub>As<sub>0.165</sub>Sb<sub>0.835</sub> с концентрацией дырок  $1.5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

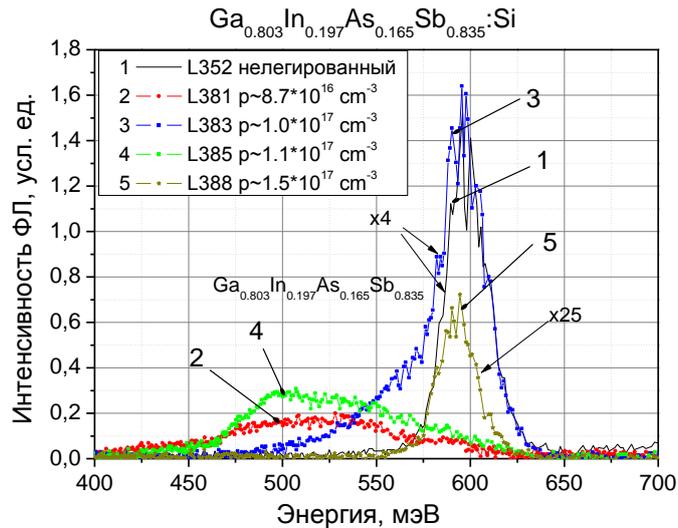


Рисунок. 3.39. Спектры фотолуминесценции при 77К для эпитаксиальных слоев  $\text{Ga}_{0.803}\text{In}_{0.197}\text{As}_{0.165}\text{Sb}_{0.835}$  легированных Si, где L352-1 спектр нелегированного материала.

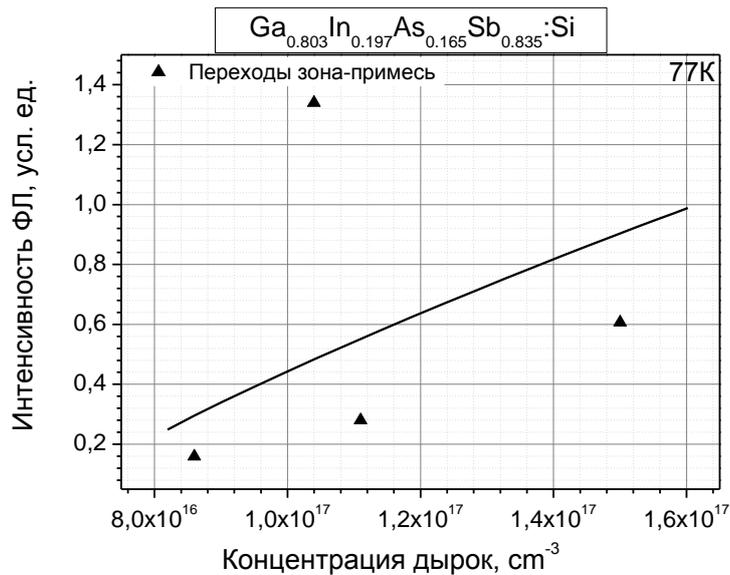


Рисунок. 3.40. Зависимость интенсивности пиков фотолуминесценции при 77К от концентрации дырок для эпитаксиальных слоев  $\text{Ga}_{0.803}\text{In}_{0.197}\text{As}_{0.165}\text{Sb}_{0.835}$  легированных Si.

На рис. 3.40 представлена зависимость интенсивности пиков фотолуминесценции при 77К от концентрации дырок для эпитаксиальных слоев  $\text{Ga}_{0.803}\text{In}_{0.197}\text{As}_{0.165}\text{Sb}_{0.835}$  легированных Si. Из рисунка 3.40 видно, что интенсивность пика увеличивается с увеличением уровня легирования.

Исключения составляют эпитаксиальные слои  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  с  $E_g$  меньше 0.43эВ, так как этот твердый раствор находится вблизи области несмешиваемости (рис.1.7)[46], а в составах близких к InAs Si ведет себя преимущественно как донорная примесь, и для получения слоев р-типа проводимости необходимо использовать цинк.

### 3.3. Получение и исследование варизонных слоев

#### *Получение и исследование варизонных слоев с изменяющейся шириной запрещенной зоны от 0.43 эВ до 0.72 эВ*

Были получены слои с изменяющейся шириной запрещенной зоны от 0.43 эВ до 0.72 эВ, при этом толщина варизонного слоя варьировалась от 0.5 мкм до 3.7 мкм. Все полученные варизонные слои имели зеркально-галдкую поверхность рис.4.41 при этом толщина варизонного слоя была в диапазоне от 0.5 до 3.7 мкм.

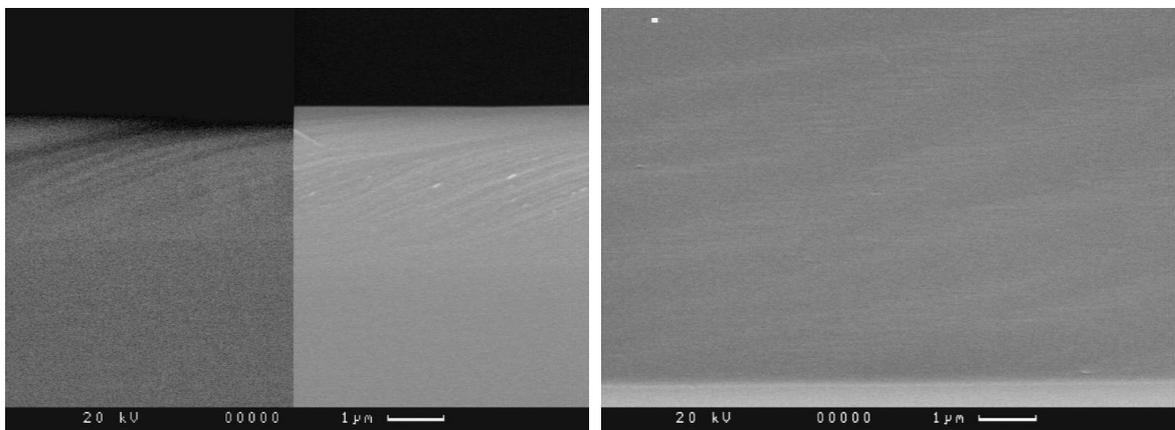


Рисунок 3.41. Фотографии поверхности и скола эпитаксиальной варизонной структуры с изменяющейся шириной запрещенной зоны от 0.43 эВ до 0.72 эВ для изготовления ФЭП.

#### *Получение и исследование варизонных слоев с изменяющейся шириной запрещенной зоны от 0.72 эВ до 1.3 эВ.*

Также были получены варизонные слои с изменяющейся шириной запрещенной зоны от 0.72 эВ до 1.3 эВ. Поверхность слоев была зеркальная с небольшим рельефом (рис. 3.42), а толщина составляла 0.67 мкм.

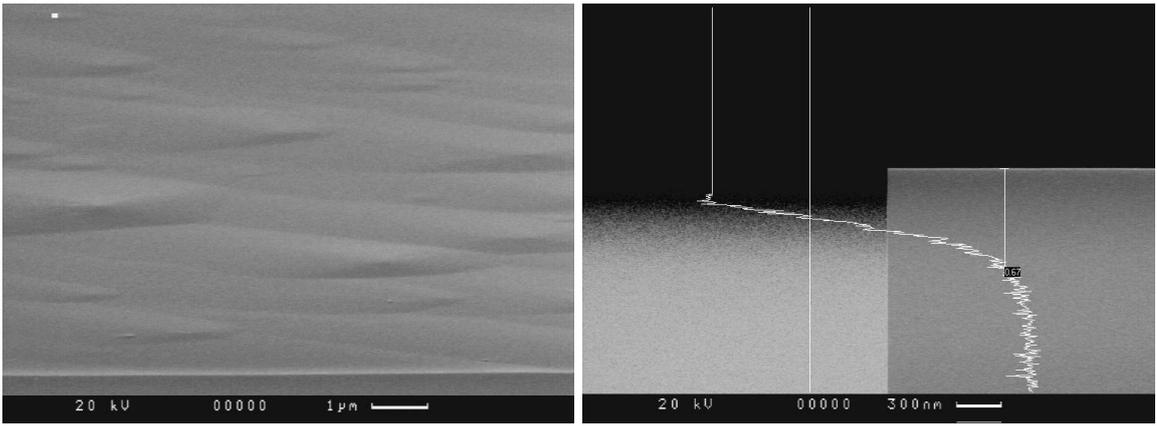


Рисунок 3.42. Фотографии поверхности и скола эпитаксиальной варизонной структуры с изменяющейся шириной запрещенной зоны от 0.72 эВ до 1.3 эВ для изготовления ФЭП.

На рис.3.43 приведен профиль ВИМС полученной варизонной структуры с изменяющейся шириной запрещенной зоны от 0.72 эВ до 1.3 эВ.

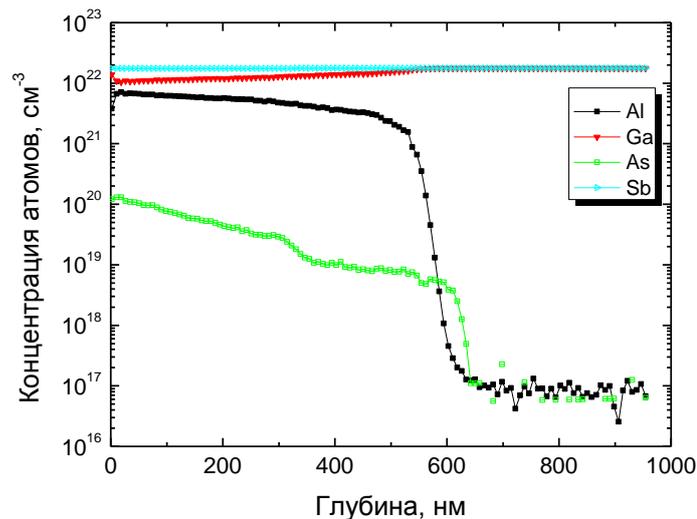


Рисунок 3.43. ВИМС концентрационный профиль полученной варизонной структуры с изменяющейся шириной запрещенной зоны от 0.72 эВ до 1.3 эВ.

На основе полученных данных ВИМС исследования был рассчитан профиль распределения ширины запрещенной зоны по толщине (Рис. 3.44). При этом теоретически рассчитанное внутреннее тянущее поле составило 0.78 В/мкм.

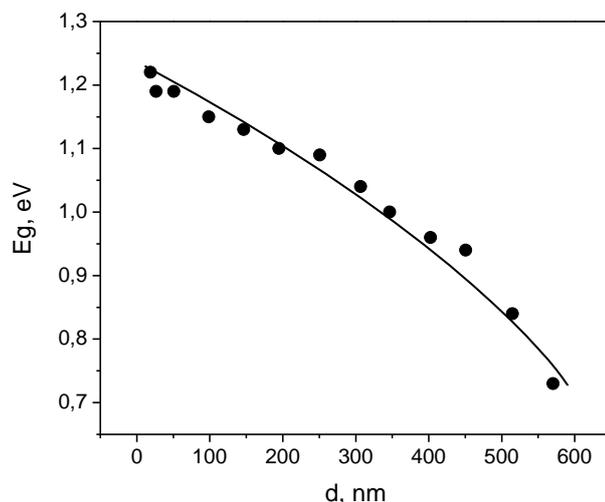


Рисунок 3.44. Профиль распределения ширины запрещенной зоны по толщине

*Получение и исследование варизонных слоев изменяющейся шириной запрещенной зоны от 0,43 эВ до 1,3 эВ*

В результате проведенных исследований получения непрерывных варизонных слоев с изменяющейся шириной запрещенной зоны от 0,43 эВ до 0,72 эВ и от 0,72 эВ до 1,3 эВ были получены варизонные слои с изменяющейся шириной запрещенной зоны от 0,43 эВ до 1,3 эВ. Поверхность эпитаксиального слоя была зеркальная (рис. 3.45), а толщина слоя составляла 1,1 мкм. Полученную варизонную структуру с изменяющейся шириной запрещенной зоны от 0,43 эВ до 1,3 эВ исследовали методом вторичной масс спектрометрией.

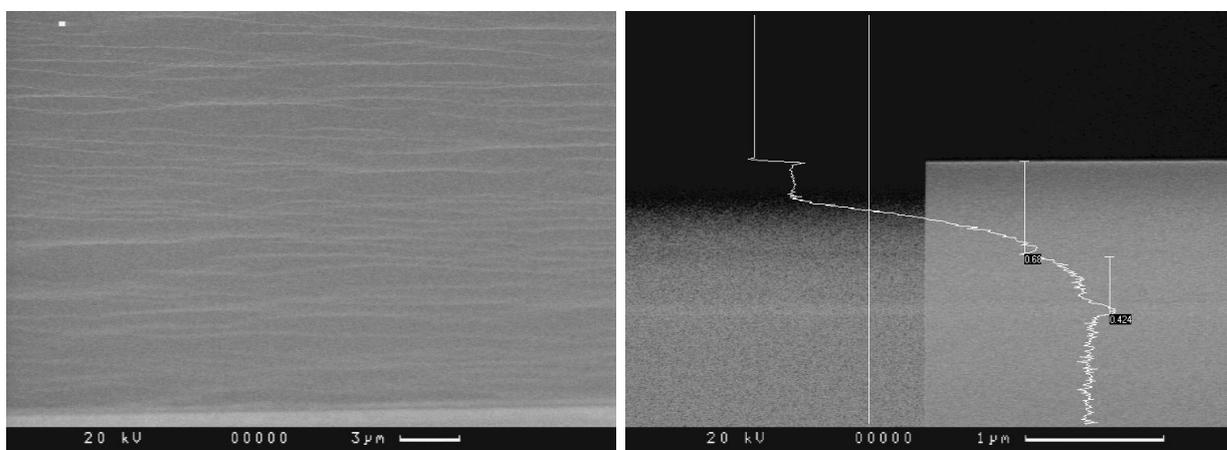


Рисунок 3.45. Фотографии поверхности и скола эпитаксиальной варизонной структуры с изменяющейся шириной запрещенной зоны от 0,43 эВ до 1,3 эВ для изготовления ФЭП.

На основе полученных данных ВИМС исследования был рассчитан профиль распределения ширины запрещенной зоны по толщине (Рис.3.46). При этом теоретически рассчитанное внутреннее тянущее поле составило 0.7 В/мкм.

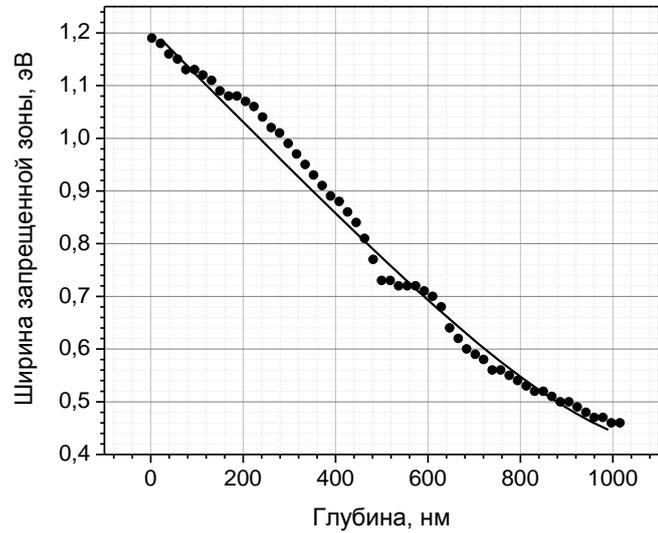


Рисунок 3.46. Профиль распределения ширины запрещенной зоны по толщине

На основе полученных данных ВИМС исследования, были рассчитаны, профили распределения ширины запрещенной зоны по толщине для полученных варизонных слоев (Рис. 3.47).

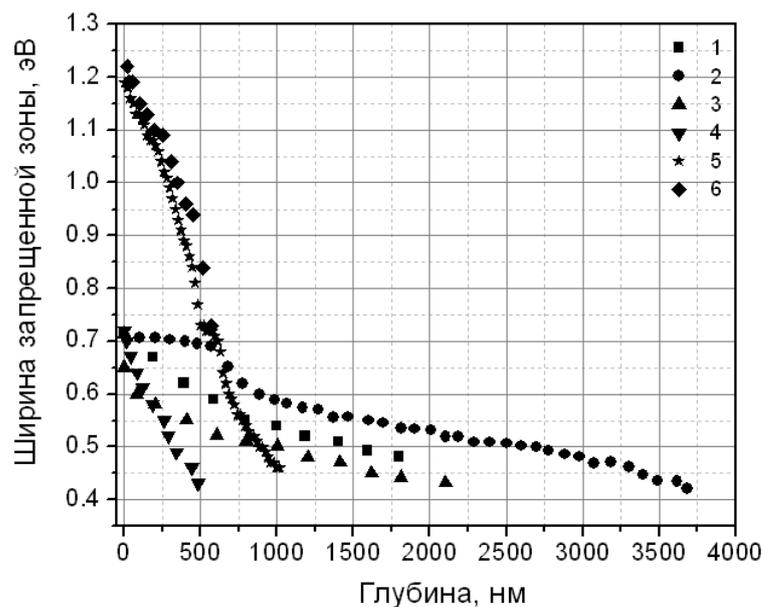


Рисунок 3.47. Профили распределения ширины запрещенной зоны по толщине

При этом согласно теоретическим расчетам внутренне тянущее поле создаваемое градиентом ширины запрещенной зоны для различных толщин составляло от 0.08 до 0.85 В/мкм (таблица 3.2).

Таблица 3.2. Градиент поля для различных толщин варизонной структуры

№	1	2	3	4	5	6
d, мкм	1.7	3.7	2.1	0.5	0.6	1.0
$\nabla E$ , В/мкм	0.13	0.08	0.14	0.58	0.85	0.77

Данные структуры в дальнейшем могут быть предложены для изготовления ФЭП в широком спектральном диапазоне, например, солнечные элементы.

#### Выводы

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Разработана технология изготовления эпитаксиальных слоев твердых растворов изопериодных к антимониду галлия GaInAsSb (0.29-0.32 и 0.43-0.72 эВ), AlGaAsSb (0.72 эВ - 1.3 эВ), что подтверждается исследованиями фотолюминесценции, рентгенодифракционным и рентгеноспектральным анализом полученных образцов.
2. Разработана технология легирования кремнием и теллуром эпитаксиальных слоев AlGaAsSb и GaInAsSb в широком диапазоне составов.
3. Установлено, что при легировании  $Al_{0.22}Ga_{0.78}As_{0.02}Sb_{0.98}$  ( $E_g \sim 1.0$  эВ) теллуром до значения молярного потока DTe 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.
4. Разработана технология изготовления слоев с плавным изменением ширины запрещенной зоны от 0.43 эВ до 1.3 эВ и различным градиентом изменения ширины запрещенной зоны

## Глава IV. Приборы на основе антимонида галлия и твердых растворов

## 4.1 Приборы на основе гомопереходов.

4.1.1 Приборы на основе *GaSb*

Фотоэлектрические преобразователи на основе *GaSb* работают в инфракрасной области спектра в диапазоне длин волн  $\lambda$  от 650 до 1720 нм.

На первом этапе были изготовлены структуры (рис.4.1) с диффузионным p-n переходом в эпитаксиальном слое. Структура элементов и условный концентрационный профиль приведены на рис.4.1;

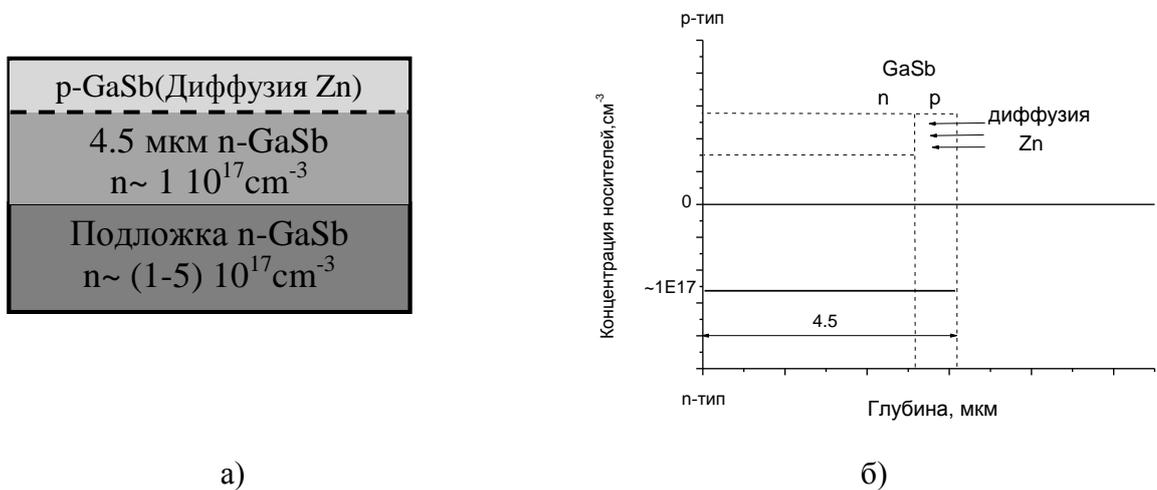
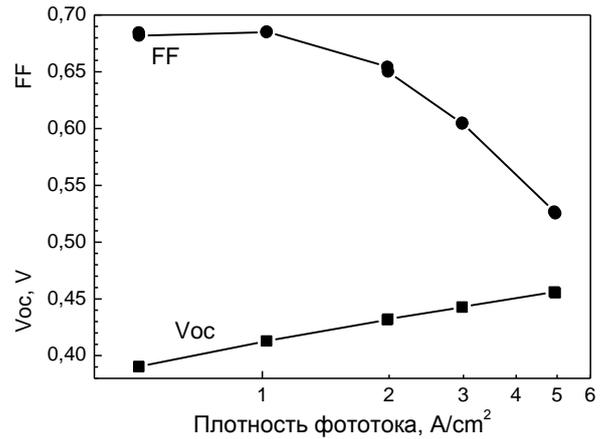
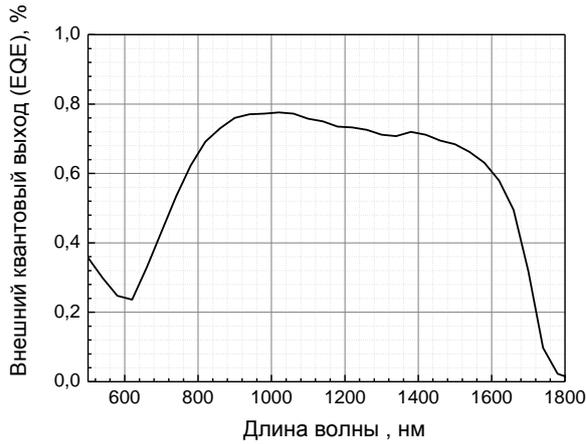


Рисунок. 4.1 а) Структура ФЭП; б) условный концентрационный профиль изготавливаемого элемента.

Такие фотоэлектрические преобразователи (ФЭП) имели следующие параметры:  $EQE=0.75$  (рис. 4.2а),  $U_{xx} = 0.39-0.465$  В,  $FF = 0.54-0.69$  (рис. 4.2б,) при плотности фототока  $J=1-5$  А/см<sup>2</sup> для фотоэлементов с просветляющим покрытием и размером 3.5x3.5 мм.



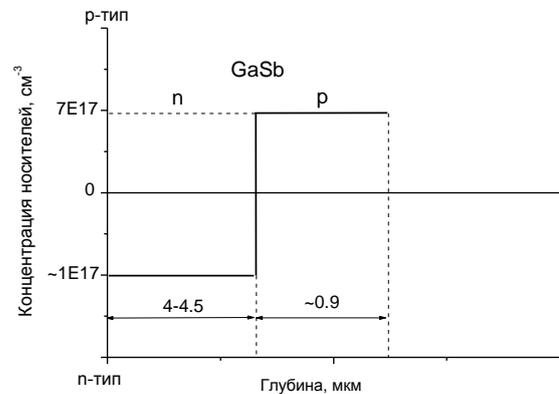
а)

б)

Рисунок 4.2. а) внешний квантовый выход ФЭП и зависимость б) напряжения холостого хода и фактора заполнения нагрузочной характеристики от плотности фототока ФЭП на основе антимонида галлия, изготовленные комбинированным способом (с просветляющим покрытием  $ZnS/MgF_2$ ).

Далее структуры фотоэлектрических элементов, были изготовлены полностью эпитаксиально и условный концентрационный профиль приведены на рис.4.3.

0.9 мкм p-GaSb(Si) $p \sim 7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
4-4.5 мкм n-GaSb $n \sim 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
Подложка n-GaSb $n \sim (1-5) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$



а)

б)

Рисунок 4.3. а) Структура эпитаксиально изготавливаемого элемента с обычным p-n переходом; б) условный концентрационный профиль элемента.

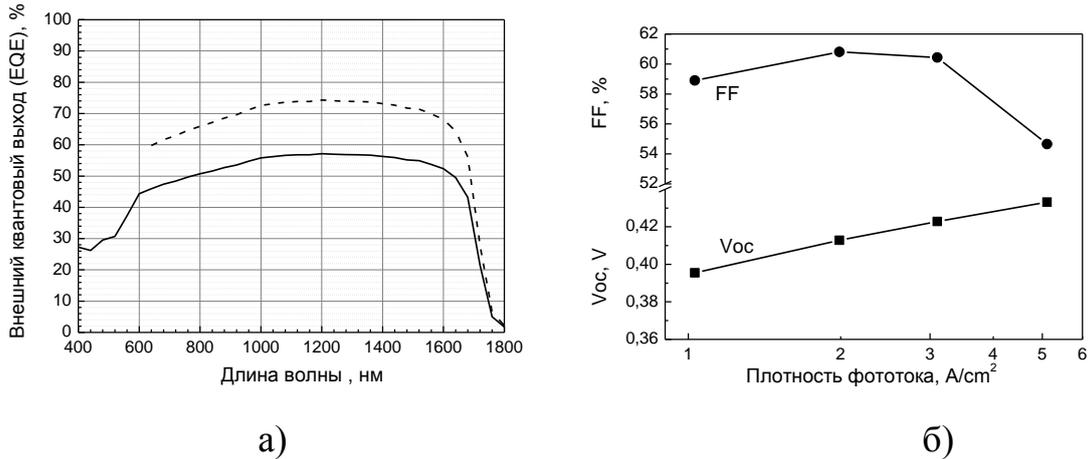


Рисунок 4.4. а) внешний квантовый выход ФЭП и зависимость б) напряжения холостого хода и фактора заполнения нагрузочной характеристики от плотности фототока ФЭП на основе антимионида галлия изготовленного полностью эпитаксиально. (сплошная черная линия EQE без просветляющего покрытия, а пунктирная линия EQE с просветляющим однослойным покрытием)

ФЭП имели значения спектрального фотоответа:  $EQE=0.56$ , напряжения холостого хода  $U_{xx} = 0.39-0.43$  В и фактора заполнения нагрузочной характеристики  $0.54-0.61$  (рис. 4.4) при плотности фототока  $J=1-5$   $A/cm^2$  для ФЭП без просветляющего покрытия. Наблюдается улучшение характеристик у структуры ФЭП по сравнению с первой структурой ФЭП (здесь не приведено) у которой уровень легирования эмиттерной области и глубина залегания р-п перехода не оптимизирована для  $U_{xx}$  и FF более 10 относительных %, а EQE почти на 20 относительных %.

#### *Создание встроенных тянущих полей в структурах на основе GaSb*

Создание дополнительных внутренних тянущих полей способствует повышению ЭДС, за счет более полного собирания фотогенерированных носителей в освещаемой области.

Существует несколько вариантов создания дополнительных внутренних тянущих полей: 1) неоднородное легирование области; 2) изменение  $E_g$  слоя (варизонный материал) в эмиттере.

Известно, что тянущие поля появляются при наличии градиентов концентрации легирующей примеси [12], например, при наличии градиента концентрации акцепторов  $N_A$ :

$$E = \frac{kT}{q} \frac{1}{N_A} \frac{dN_A}{dx}, \quad (4.1)$$

Или при наличии градиента концентрации доноров  $N_D$ :

$$E(x) = -\frac{kT}{q} \frac{1}{N_D(x)} \frac{dN_D(x)}{dx}, \quad (4.2)$$

Так как концентрация доноров (акцепторов) монотонно уменьшается от поверхности структуры, электрическое поле направлено вглубь полупроводника и дрейф в этом поле генерированных носителей ускоряет их перенос к области пространственного заряда.

Были получены слои с различными профилями легирования (рис.4.5) в n-GaSb при этом встроенное поле составило  $\varepsilon_1 \sim 162\text{В/см}$  и  $\varepsilon_2 \sim 112\text{В/см}$ .

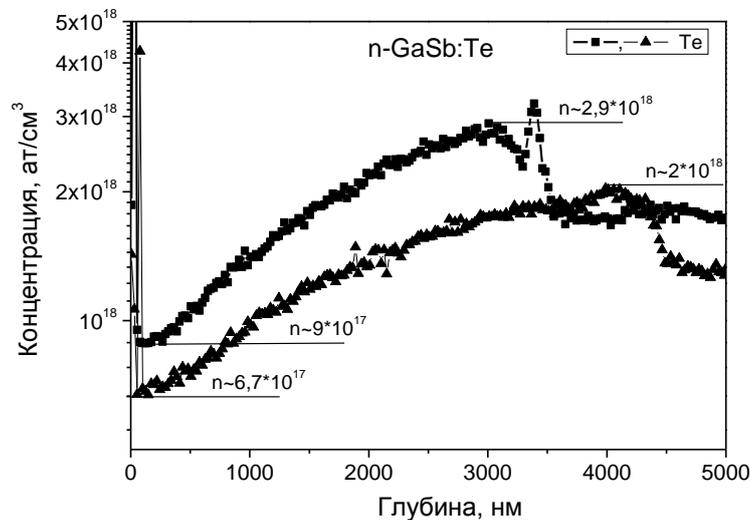


Рисунок 4.5. Изменение профилей легирования эпитаксиальных слоев GaSb легированных Te по глубине измеренного при помощи ВИМС.

Были исследованы структуры ФЭП с градиентным уровнем легирования (рис.4.6) p-GaSb (при этом встроенное поле составило  $\varepsilon_1 \sim 800\text{В/см}$ ), p-n переход формировали во время эпитаксиального роста. На

рис.4.7 приведена структура и условный концентрационный профиль таких элементов.

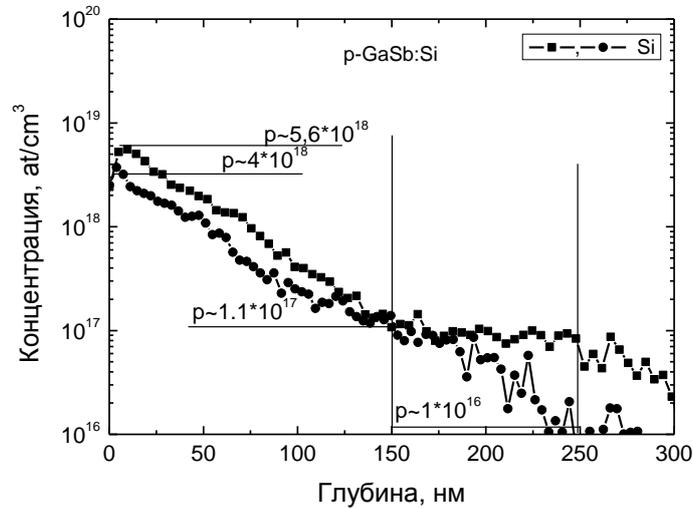


Рисунок 4.6. Изменение профилей легирования эпитаксиальных слоев GaSb легированных Si по глубине измеренного при помощи ВИМС.

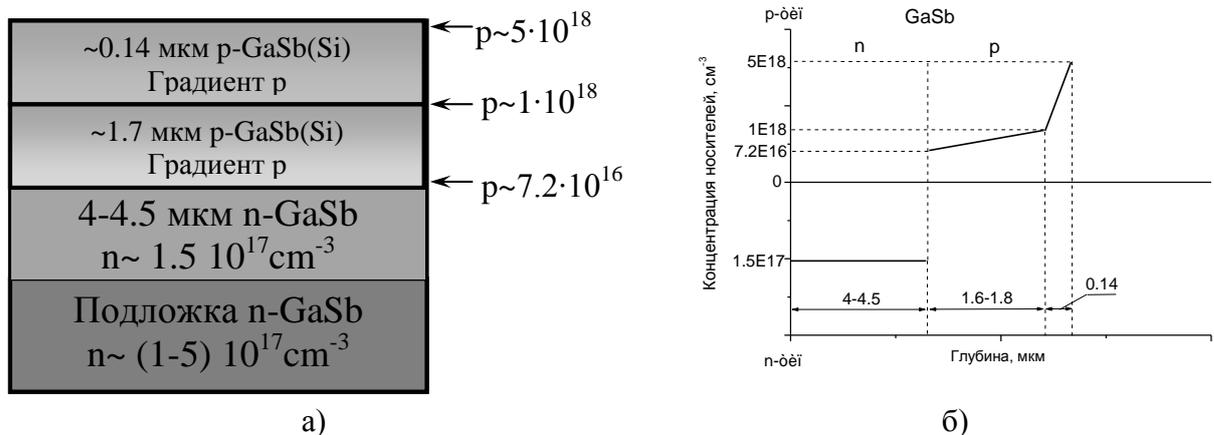
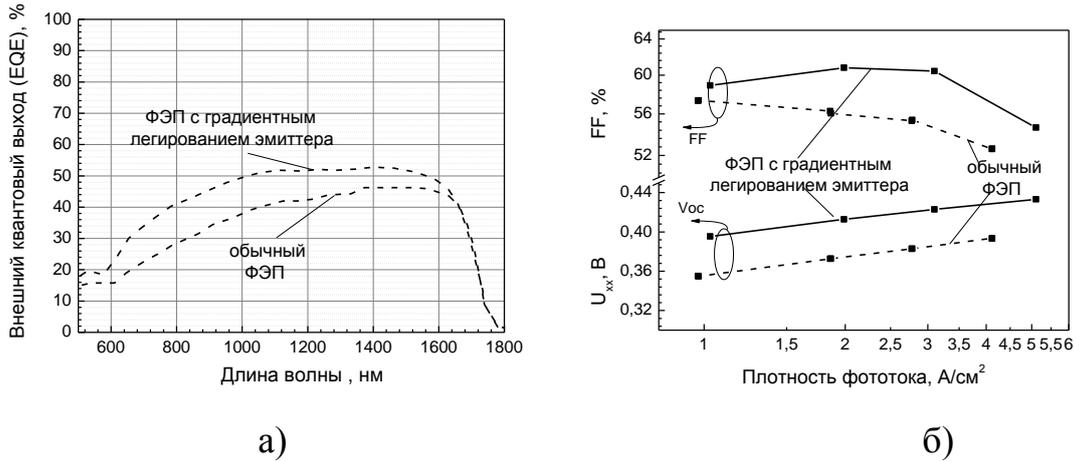


Рисунок 4.7. а) Структура эпитаксиально изготавливаемого элемента с переменным уровнем легирования р-области; б) условный концентрационный профиль элемента.

Создание тянущего поля в слое р-типа позволило увеличить внешний квантовый выход на ~50% (увеличение на 7-12%), напряжение холостого хода (рис.4.8) при этом составила ( $V_{xx}$ ) 0.39-0.43 В (увеличение на ~50мВ), и фактор заполнения (FF) 55-60% (увеличение на 7-12%) нагрузочной характеристики при плотности фототока  $J=1-10 \text{ A/cm}^2$  для фотоэлементов размером 3.5x3.5 мм.



а) б)  
 Рисунок 4.8. а) внешний квантовый выход ФЭП и зависимость б) напряжения холостого хода и фактора заполнения нагрузочной характеристики от плотности фототока ФЭП на основе антимонида галлия. (сплошные линии EQE,  $V_{xx}$  FF – для ФЭП с градиентным легированием эмиттера а пунктирная линия EQE,  $V_{xx}$  FF для обычного ФЭП. Данные приведены для ФЭП без просветляющего покрытия.

*Создание широкозонного окна*

Создание широкозонного “окна” позволит уменьшить вероятность поверхностной рекомбинации. Были выращены следующие структуры (рис.4.9).

Во всех полученных структурах использовалась одна и та же подложка: n-GaSb(100) легированная Te ( $n=(1-5) \cdot 10^{17}$ ). Также во всех структурах эпитаксиальные слои n-GaSb были выращены при одинаковых условиях и уровне легирования Te. Различие было в отсутствии или наличии широкозонного окна и его состава. Для оценки действия “окна” были исследованы спектры фотолюминесценции полученных структур при комнатной температуре (рис. 4.10).

n-GaSb ( $1,5 \cdot 10^{17}$ ) d~2мкм	Al <sub>0,07</sub> Ga <sub>0,93</sub> Sb E <sub>g</sub> ~0.84эВ d~0.1мкм	Al <sub>0,24</sub> Ga <sub>0,76</sub> As <sub>0,02</sub> Sb <sub>0,98</sub> E <sub>g</sub> ~1.0эВ d~0.1мкм	Al <sub>0,49</sub> Ga <sub>0,51</sub> As <sub>0,03</sub> Sb <sub>0,97</sub> E <sub>g</sub> ~1.4эВ d~0.1мкм
	n-GaSb(100) (1-5)·10 <sup>17</sup>	n-GaSb ( $1,5 \cdot 10^{17}$ ) d~2мкм	n-GaSb ( $1,5 \cdot 10^{17}$ ) d~2мкм
	n-GaSb(100) (1-5)·10 <sup>17</sup>	n-GaSb(100) (1-5)·10 <sup>17</sup>	n-GaSb(100) (1-5)·10 <sup>17</sup>

Рисунок 4.9 Типы полученных структур. У всех полученных структур подложки GaSb и эпитаксиальные слои n-GaSb были одинаковые.

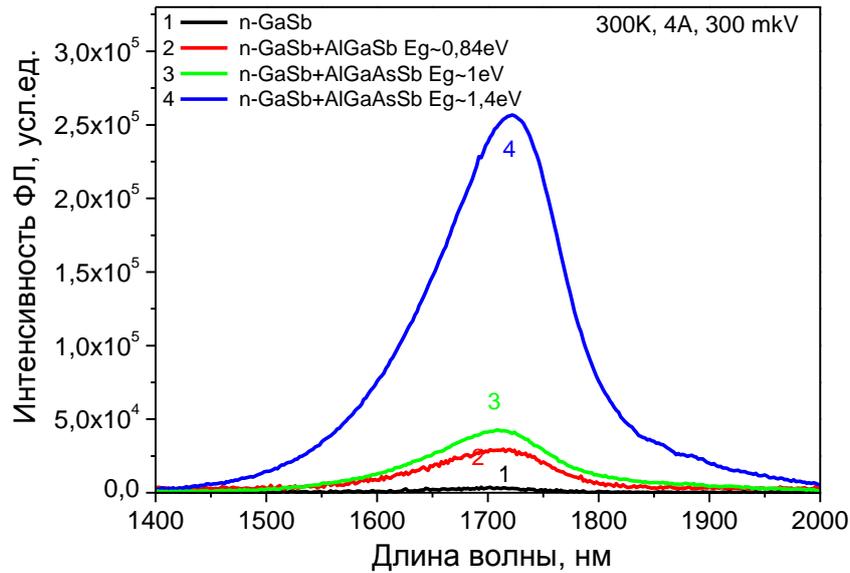


Рисунок 4.10. Спектры фотолюминесценции полученных структур при комнатной температуре: 1 - n-GaSb без широкозонного окна, 2 - n-GaSb с  $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{Sb}$ , 3 - n-GaSb с  $\text{Al}_{0.24}\text{Ga}_{0.76}\text{As}_{0.02}\text{Sb}_{0.98}$ , 3 - n-GaSb с  $\text{Al}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{As}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$ .

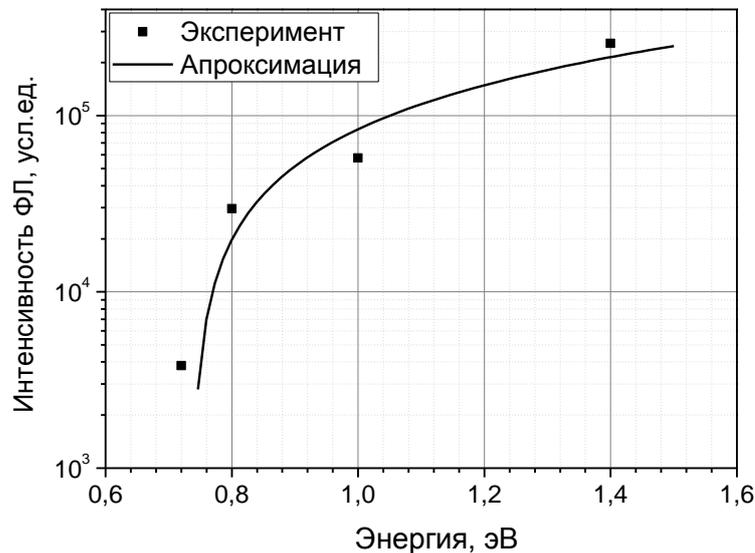


Рисунок 4.11. Зависимость интенсивности спектров фотолюминесценции полученных структур от наличия и величины  $E_g$  широкозонного окна.

Из (рис.4.10-4.11) видно, что даже наличие широкозонного слоя  $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{Sb}$  ( $E_g \sim 0.84 \text{ эВ}$ ) приводит к увеличению интенсивности (на порядок) ФЛ эпитаксиального слоя n-GaSb по сравнению со слоем без

широкозонного слоя (кривая 1 и 2 рис.4.10). А нанесение широкозонного слоя  $\text{Al}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{As}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$  ( $E_g \sim 1.4\text{эВ}$ ) приводит к еще большему увеличению интенсивности ФЛ за счет большого снижения скорости поверхностной

Были исследованы структуры с окном из материала с большей шириной запрещенной зоны (рис. 4.12). Добавление тонкого ( $\sim 100\text{нм}$ ) верхнего слоя  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$  ( $x \sim 5-7\%$ ) приводило к увеличению внешнего квантового выхода, напряжения холостого и фактора заполнения нагрузочной характеристики (рис. 4.12в,г).

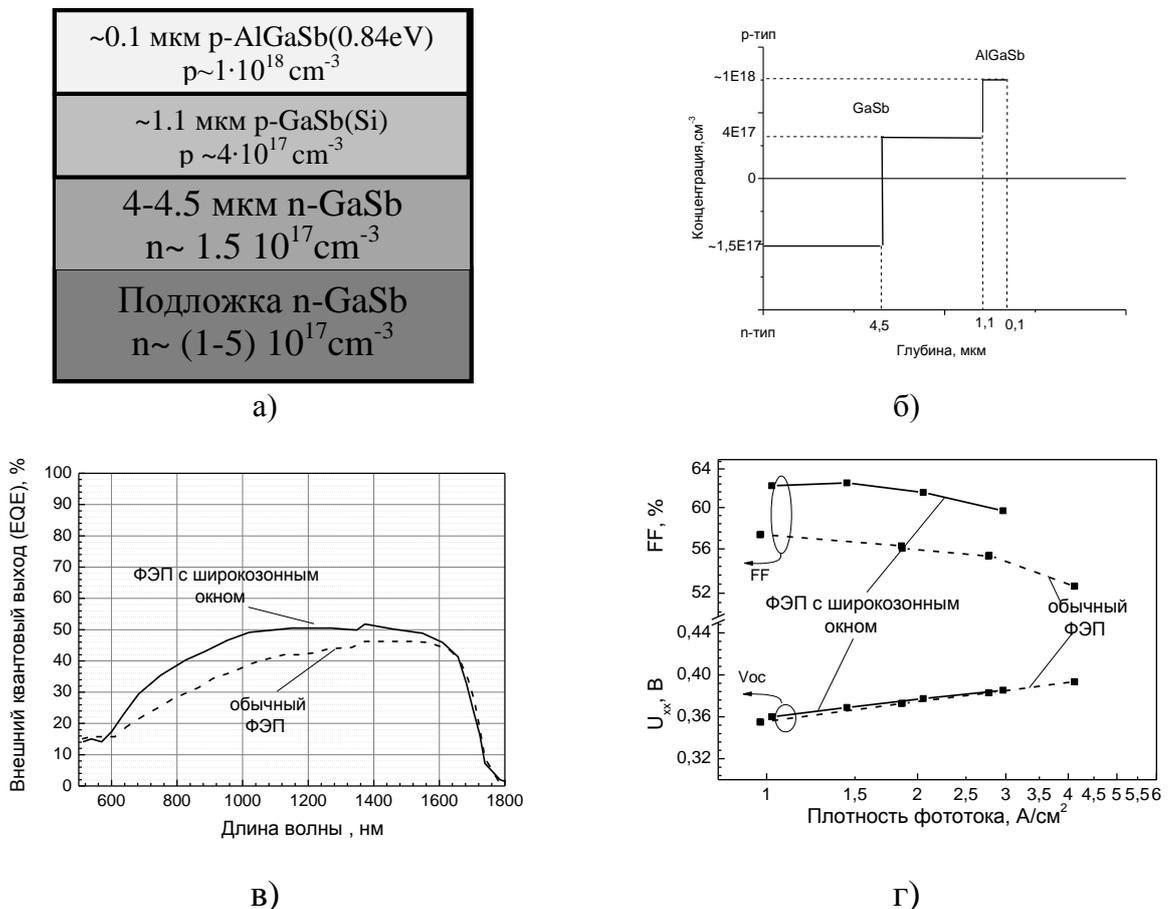


Рисунок 4.12. а) структура ФЭП с широкозонным окном; б) условный концентрационный профиль; в) внешний квантовый выход ФЭП и г) зависимость напряжения холостого хода  $U_{\text{xx}}$  и фактора заполнения FF от плотности фототока ФЭП на основе антимионида галлия. Сплошные линии—для ФЭП с широкозонным окном а пунктирная линия для обычного ФЭП. Данные приведены для ФЭП без просветляющего покрытия.

В результате проведенных исследований была выращена оптимизированная структура ФЭП со встроенными тянущими полями,

тыльным потенциальным барьером и широкозонным окном, изображена на Рис. 4.13.

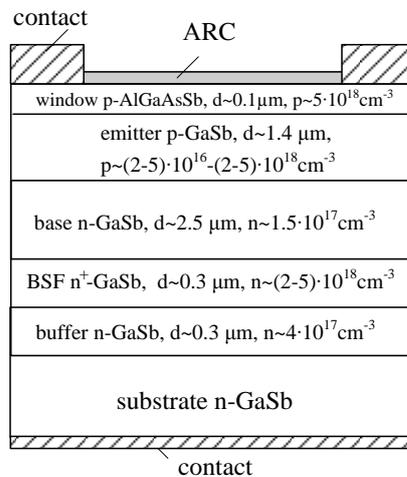
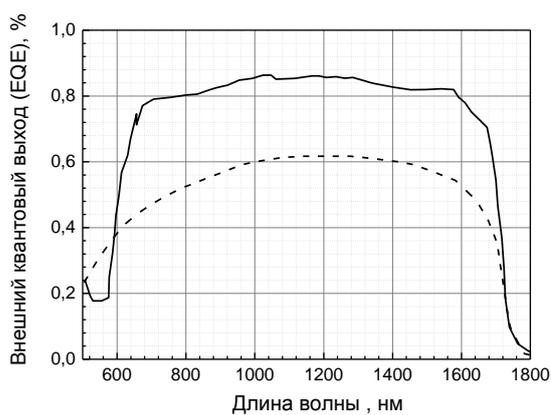
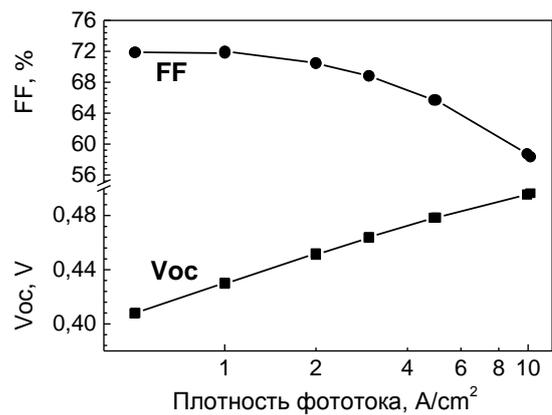


Рисунок 4.13. Структура оптимизированного ФЭП на основе GaSb, полученного методом ГФЭМОС.

В результате в оптимизированной структуре ФЭП со встроенными тянущими полями, тыльным потенциальным барьером и широкозонным окном удалось увеличить спектральный фотоответ, напряжение холостого хода (рис.4.14) при этом составила ( $V_{xx}$ ) 0.4-0.49 В, и фактор заполнения 0.60-0.72 нагрузочной характеристики при плотности фототока  $J=1-10 \text{ A/cm}^2$  для фотоэлементов размером 3.5x3.5 мм.



а)



б)

Рисунок 4.14. а) внешний квантовый выход и б) зависимость напряжения холостого хода и фактора заполнения нагрузочной характеристики от плотности фототока оптимизированного ФЭП. ФЭП имел встроенные тянущие поля, тыльным потенциальным барьером и широкозонное окно.

4.1.2 Приборы на основе GaInAsSb.

На рисунке 4.15 приведено схематическое изображение выращенных структур.

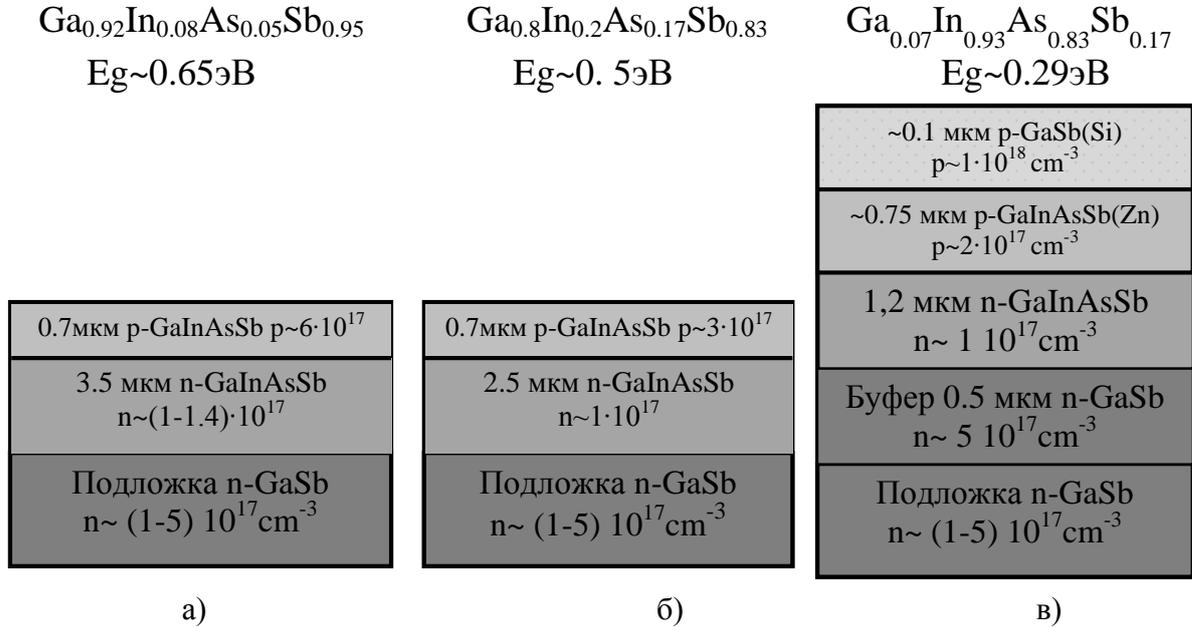


Рисунок 4.15. Схематическое изображение выращенных ФЭП для разных спектральных диапазонов. а)  $Ga_{0.92}In_{0.08}As_{0.05}Sb_{0.95}$  ( $E_g \sim 0.65 \text{ эВ}$ ), б)  $Ga_{0.8}In_{0.2}As_{0.17}Sb_{0.83}$  ( $E_g \sim 0.5 \text{ эВ}$ ), в)  $Ga_{0.07}In_{0.93}As_{0.83}Sb_{0.17}$  ( $E_g \sim 0.29 \text{ эВ}$ ).

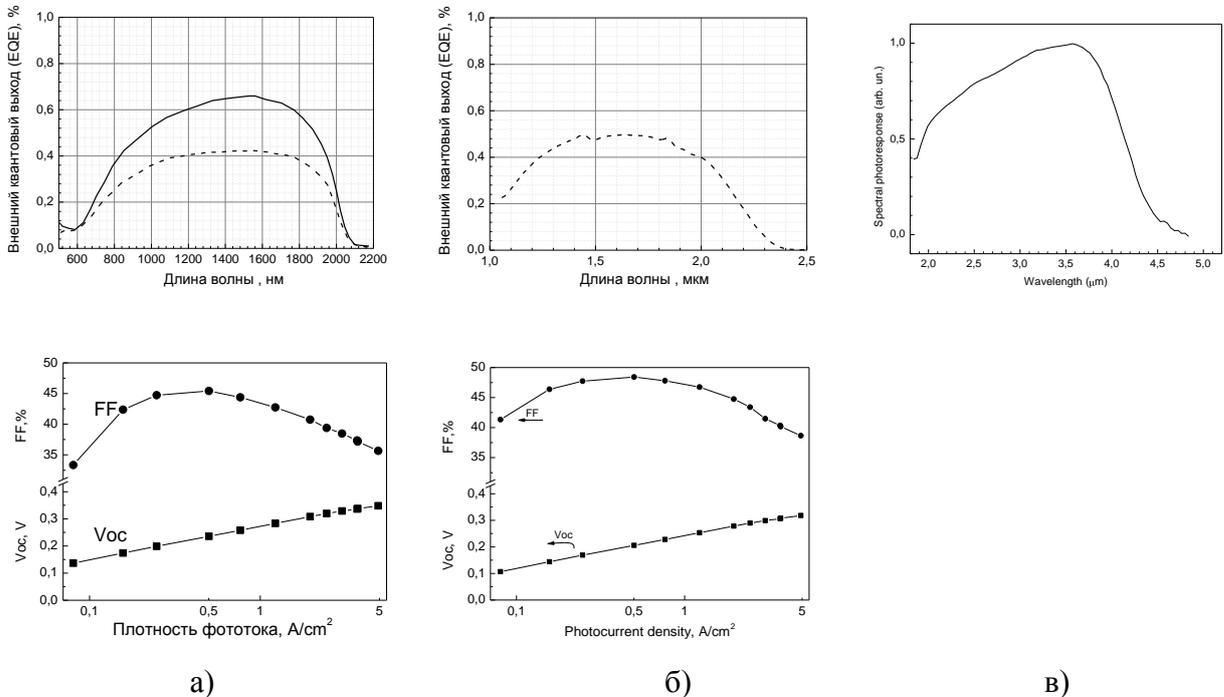


Рисунок 4.16. внешний квантовый выход и зависимость напряжения холостого хода и фактора заполнения нагрузочной характеристики от плотности фототока для ФЭП разных спектральных диапазонов.

- а)  $\text{Ga}_{0.92}\text{In}_{0.08}\text{As}_{0.05}\text{Sb}_{0.95}$  ( $E_g \sim 0.65 \text{ эВ}$ ),      б)  $\text{Ga}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{As}_{0.17}\text{Sb}_{0.83}$  ( $E_g \sim 0.5 \text{ эВ}$ ),  
 в)  $\text{Ga}_{0.07}\text{In}_{0.93}\text{As}_{0.83}\text{Sb}_{0.17}$  ( $E_g \sim 0.29 \text{ эВ}$ ).

ФЭП имели, значения спектрального фототока, напряжения холостого хода и фактора заполнения нагрузочной характеристики:

- 1)  $E_g \sim 0.65 \text{ эВ}$  – EQE в спектральном диапазоне от 1200 до 1800 нм - 60%,  $U_{\text{хх}} = 0.14$ - $0.34 \text{ В}$  и  $\text{FF} = 0.33$ - $0.45$  соответственно (рис. 4.16а) при плотности фототока  $J = 1$ - $5 \text{ А/см}^2$  для фотоэлементов размером  $3.5 \times 3.5 \text{ мм}$ .
- 2)  $E_g \sim 0.5 \text{ эВ}$  - EQE в спектральном диапазоне от 1200 до 2400 нм - 50%.  $U_{\text{хх}} = 0.1$ - $0.3 \text{ В}$  и  $\text{FF} = 0.36$ - $0.47$  соответственно (рис. 4.16б) при плотности фототока  $J = 1$ - $5 \text{ А/см}^2$  для фотоэлементов размером  $2.5 \times 2.5 \text{ мм}$ .
- 3)  $E_g \sim 0.29 \text{ эВ}$  в спектральном диапазоне от 1400 до 4400 нм спектральная чувствительность составила  $4.5 \cdot 10^{-3} \text{ А/Вт}$  и обнаружительная способность составила  $1.9 \cdot 10^7 \text{ см Гц}^{0.5}/\text{Вт}$ .

## 4.2 Приборы на основе гетеропереходов

### 4.2.1 Создание нового соединительного p-n перехода

В последнее время наибольшие значения эффективности при преобразовании концентрированного солнечного излучения достигнуты в трёхпереходных солнечных элементах на основе соединений  $\text{A}^3\text{B}^5$ . В таких монокристаллических многопереходных (МП) фотопреобразователях МП ФЭП три фотоактивных p-n перехода, с умеренно легированными фотоактивными слоями, последовательно коммутируются туннельными  $p^{++}$ - $n^{++}$  переходами, имеющими предельно высокий уровень легирования ( $n^{++}$  и  $p^{++}$ ).

При росте кратности концентрации преобразуемого солнечного излучения генерируемый фототок может превысить пиковый ток туннельного перехода, что приведёт к увеличению сопротивления всей структуры, снижению фотогенерируемого тока и падению эффективности МП ФЭП.

С увеличением числа фотовольтаических  $p$ - $n$  переходов в МП ФЭП растёт и число соединительных элементов - туннельных  $p^{++}$ - $n^{++}$  переходов, а значит, усиливается влияние пикового тока и сопротивление всей структуры МП ФЭП. Это снижает эффективность МП ФЭП при преобразовании концентрированного солнечного излучения.

Один из возможных подходов к решению этой проблемы был предложен Ж.И.Алфёровым с сотрудниками [100,101], это введения каналов проводимости, например микрокристаллов в ОПЗ туннельных  $p^{++}$ - $n^{++}$  переходов, или удаление туннельных переходов и введение микрокристаллов между соседними последовательно включёнными фотоактивными  $p$ - $n$  переходами в монокристаллических фотопреобразователях. При этом появляется возможность существенно снизить предельно высокие уровни легирования  $p^{++}$  и  $n^{++}$  слоёв в туннельных переходах и, следовательно, уменьшить влияние размытия профиля легирования туннельных переходов вызванное диффузией электрически-активных примесей в процессе последующего роста более широкозонных материалов. Такой  $p$ - $n$  переход уже не является выпрямляющим и обеспечивает токопрохождение по каналам проводимости.

Модельными объектами для исследований, были выбраны структуры на основе GaSb. В качестве материала микрокристаллических включений был выбран кремний Si.

Выбор кремния в данном случае обусловлен двумя причинами: 1. Большая разница в постоянных решетки Si и GaSb позволяет получать отдельные микрокристаллы, а не сплошной слой. 2. Si имеет большую, чем GaSb, ширину запрещенной зоны, а это гарантирует слабое поглощение излучения в материале микрокристаллов.

Структуры были получены при температуре роста  $600^{\circ}\text{C}$ , давлении в реакторе 100мбар. В качестве источников использовались триэтилгаллий (TEGa), триметилсурьма (TMSb), а также диэтилтеллур (DETe) и силан ( $\text{SiH}_4$ ) в качестве источников легирующих примесей при получении  $n$  и  $p$

слоев и при выращивании микрокристаллов. Использовались подложки *n*-GaSb(Te) (100) с концентрацией электронов  $(1 - 5) \cdot 10^{17} \text{см}^{-3}$  и *p*-GaSb(Ge) (100) с концентрацией дырок  $(1,1 - 3) \cdot 10^{18} \text{см}^{-3}$ .

1. На начальном этапе работы для анализа размеров и формы микрокристаллов Si были выполнены технологические эксперименты по росту их на *n*-GaSb подложках (100).

На рис.4.17 приведены схема образцов, фотография и статистика микрокристаллов полученных на атомно-силовом микроскопе. Из анализа полученных данных видно, что при температуре  $T_p=600^\circ\text{C}$ , и за время  $t_p=30$  мин вырастают микрокристаллы Si с размерами: по высоте 1-5нм и по ширине 10-70нм.

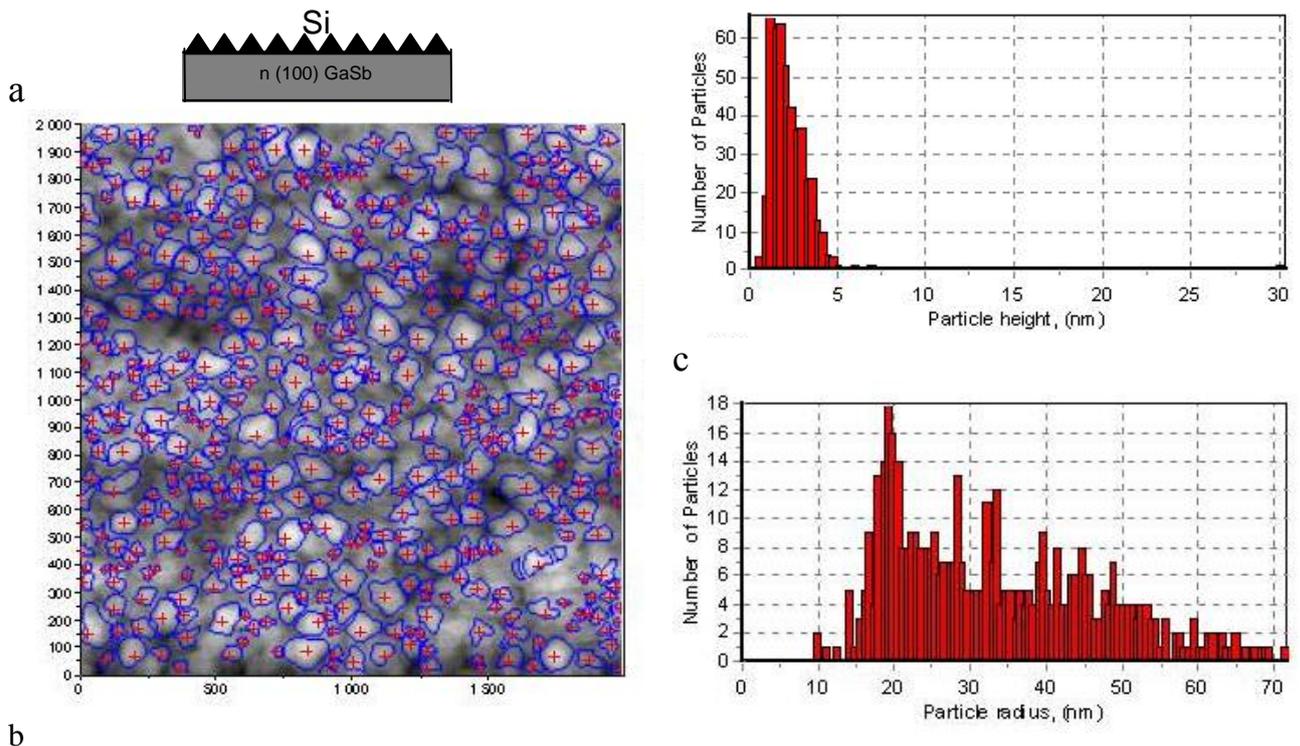


Рисунок 4.17 а - схематические изображения получаемой структуры (микрокристаллов Si на подложках *n*-GaSb) и данные получены с помощью AFM: б - фотография микрокристаллов Si выращенных на поверхности подложки *n*-GaSb(Te) (100), ( $T_p=600^\circ\text{C}$ ,  $t_p=30$  мин), с – статистика линейных размеров полученных из измерений микрокристаллов.

2. Для анализа токовых характеристик были изготовлены и исследованы структуры представленные на рис.4.18:

- Туннельный  $p^{++} - n^{++}$  переход без включений (а)
- Туннельный  $p^{++} - n^{++}$  переход с микрокристаллами в ОПЗ (б)
- $p-n$  переход с микрокристаллами Si в ОПЗ (с).

На рисунке 4.18 представлены схемы образцов с указанием уровней легирования. Между  $n$  и  $p$  слоями выращивали слой кристаллов Si, в ОПЗ  $p-n$  перехода, толщиной 10-70нм. Были измерены и проанализированы темновые вольтамперные характеристики трех (рис.4.18, обр.а,б,в) созданных соединительных переходов. Из кривых представленных на рисунке 4.19. 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  $\sim 13 \text{ А/см}^2$ .

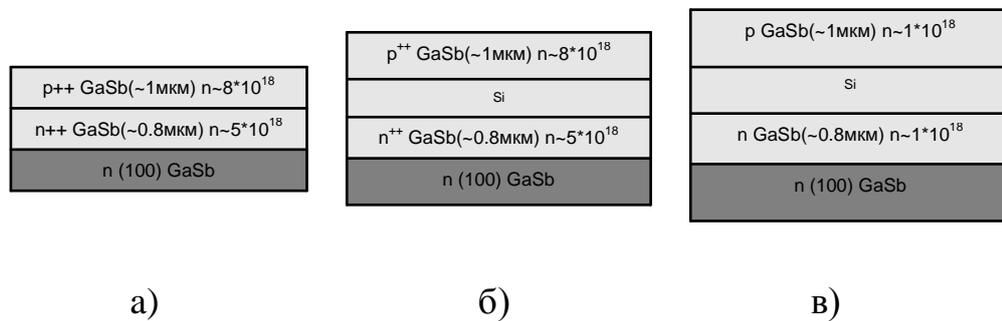


Рисунок 4.18. Схематические изображения получаемых структур соединительных переходов: а – туннельный  $p^{++} - n^{++}$  переход; б - туннельный  $p^{++} - n^{++}$  переход с микрокристаллами Si в области пространственного заряда; в – соединительный  $p-n$  переход в области пространственного заряда которого, размещены микрокристаллы Si.

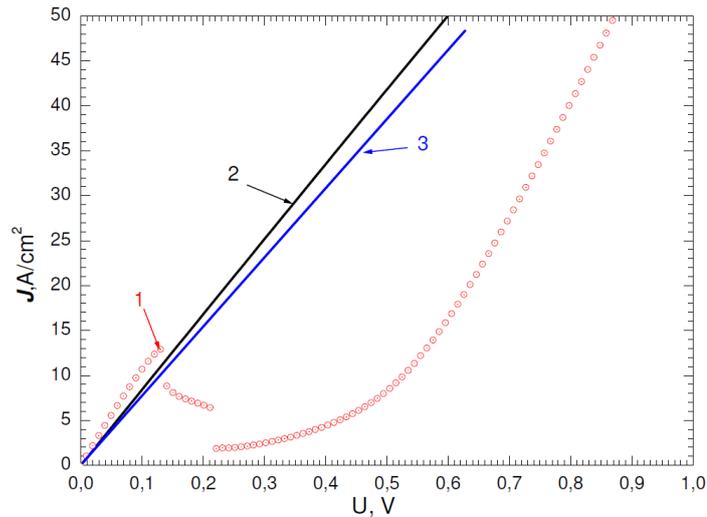


Рисунок 4.19. Темновые вольтамперные характеристики структур GaSb: 1 – туннельный  $p^{++}-n^{++}$  переход; 2 – туннельный  $p^+-n^+$  переход в области пространственного заряда, помещены микрокристаллы Si; 3 – соединительный  $p-n$  переход в области пространственного заряда которого, помещены микрокристаллы Si.

3. Для исследования влияния возможных дефектов от введения микрокристаллов Si на характеристики “вышележащей” фоточувствительной  $p-n$  структуры были изготовлены и исследованы структуры представленные на рис.4.20:

- Фоточувствительный  $p-n$  переход выращенный на подложке (а)
- Фоточувствительный  $p-n$  переход соединенный с подложкой туннельным  $p^{++}-n^{++}$  переходом (б)
- Фоточувствительный  $p-n$  переход соединенный с подложкой  $p-n$  переходом с кристаллами Si в ОПЗ (в).

Фоточувствительный  $p-n$  переход во всех образцах был выращен одинаковый и состоял из эпитаксиальных слоев  $n$ -GaSb (концентрация электронов  $1.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , толщина 1.5 мкм) и  $p$ -GaSb (концентрация дырок  $(7-9) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , толщина 1.5 мкм).

На рис. 4.21 приведены спектральные характеристики исследованных структур (Рис.4.20, обр.а,б,в). Полученные формы спектральных характеристик объясняется тем, что структура фотоэлектрического преобразователя не была оптимизирована и не имела просветляющих

покрытий, поскольку решалась задача обнаружить влияние возникающих ростовых дефектов от слоя кристаллов Si на характеристики «наращиваемой» фотоактивной  $p-n$  структуры. Из рис. 4.21 видно, что спектральные характеристики всех исследованных структур практически не отличаются друг от друга. Это указывает на то, что возможные дефекты возникающие при росте фотоактивной  $p-n$  структуры на слое из микрокристаллов Si отсутствуют или их влияние слабое.

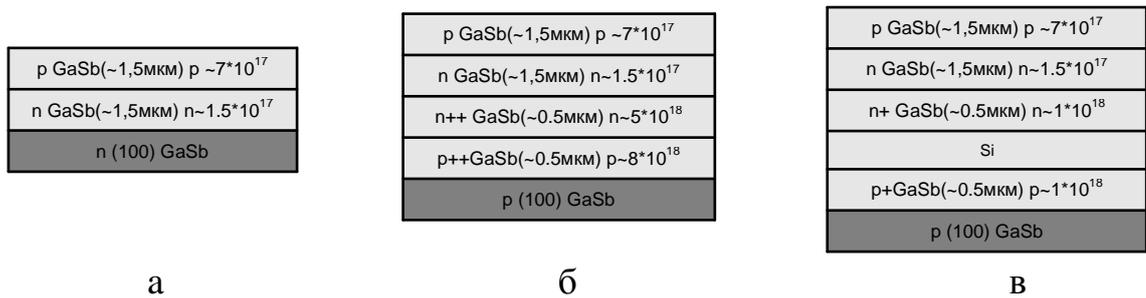


Рисунок 4.20. Схематическое изображение структур фотоактивных  $p-n$  переходов: а -  $p-n$  переход на подложке GaSb  $n$ -типа проводимости; б -  $p-n$  переход соединенный с  $p$ -GaSb подложкой туннельным  $p^{++}-n^{++}$  переходом; в -  $p-n$  переход соединенный с GaSb подложкой  $p$ -типа проводимости переходом с микрокристаллами Si в ОПЗ.

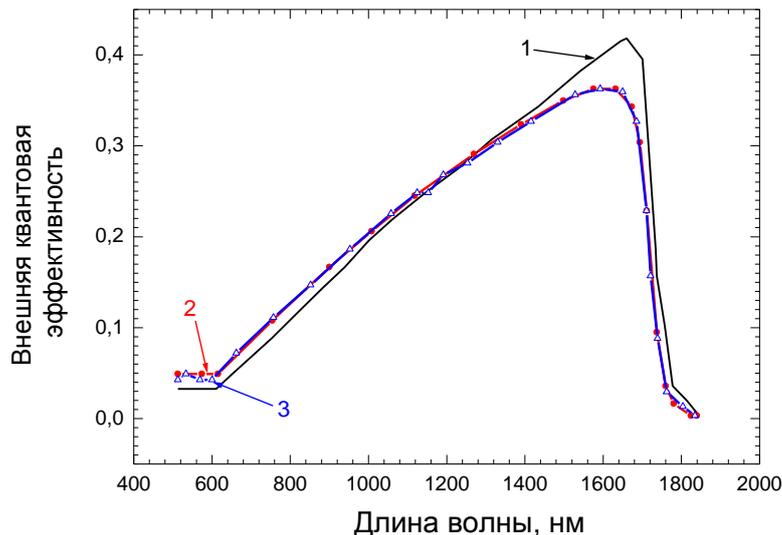


Рисунок 4.21. Внешний квантовый выход GaSb фотоактивных  $p-n$  переходов: 1 - переход полученный на подложке GaSb  $n$ -типа проводимости; 2 -  $p-n$  переход соединенный с подложкой  $p$ -типа проводимости туннельным  $p^{++}-n^{++}$  переходом; 3 -  $p-n$  переход соединенный с подложкой  $p$ -типа слоем с микрокристаллами Si.

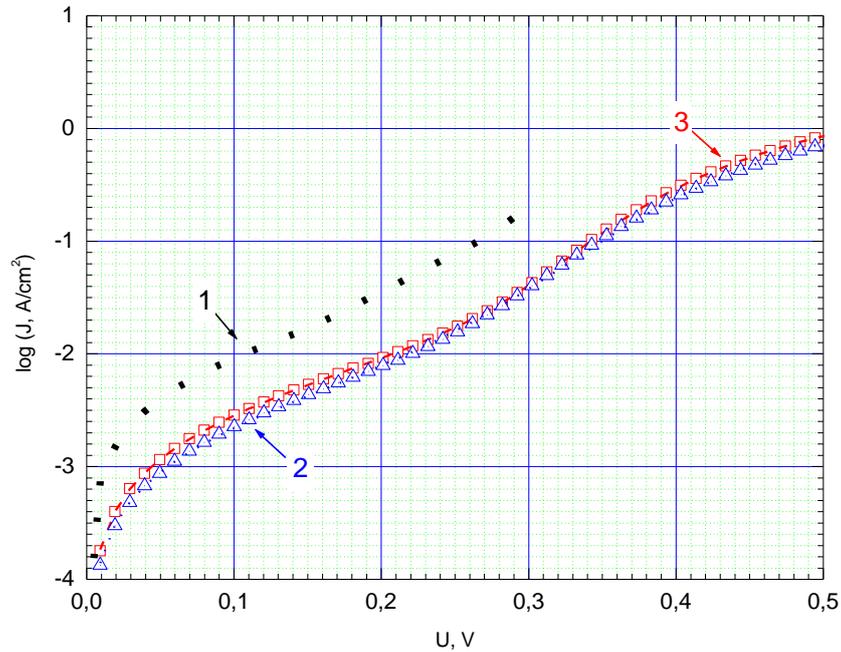


Рисунок 4.22. Темновые прямые вольтамперные характеристики GaSb структур: 1 - фоточувствительный GaSb  $p$ - $n$  переход выращенный на  $n$  – GaSb подложке; 2 - фоточувствительный GaSb  $p$ - $n$  переход, соединенный с подложкой туннельным  $p^{++}$ - $n^{++}$  переходом; 3 - фоточувствительный GaSb  $p$ - $n$  переход, соединенный с подложкой туннельным переходом с микрокристаллами Si в ОПЗ;

4. Были исследованы темновые и световые вольтамперные характеристики (ВАХ) изготовленных образцов, при комнатной температуре в диапазоне плотностей токов  $10^{-8} \sim 10^2$  А/см<sup>2</sup>. Нагрузочные ВАХ измерялись при освещении полупроводниковым лазером ( $\lambda = 1.3$  мкм,  $h\nu = 0.95$  эВ) создающим плотность освещенности до 5 Вт/см<sup>2</sup>.

На рис.4.22 представлены, экспериментальные прямые ветви темновых ВАХ структур представленных на Рис. 4.20: кривая 1 - фотоактивный GaSb  $p$ - $n$  переход на  $n$ -GaSb подложке(а); кривая -2, фотоактивный GaSb  $p$ - $n$  переход на туннельном  $p^{++}$ - $n^{++}$  переходе(б) и кривая -3, фотоактивный GaSb  $p$ - $n$  переход на слое с микрокристаллами Si(в). Практически полная идентичность кривых 2 и 3 указывает на то, что соединительный элемент с микрокристаллами Si не приводит к ухудшению качества материала слоев фоточувствительных GaSb  $p$ - $n$  переходов.

На рисунках 4.23 а и 4.23 б представлены нагрузочные вольтамперные характеристики эпитаксиальных структур с фоточувствительным GaSb  $p$ - $n$  переходом соединенным с  $p$ -GaSb подложкой: а - туннельным  $p^{++}$ - $n^{++}$  переходом; б - соединительным элементом с слоем микрокристаллов из Si. Отметим, что в структуре, в которой фоточувствительный  $p$ - $n$  переход соединен с  $p$ -GaSb подложкой туннельным  $p^{++}$ - $n^{++}$  переходом с ростом мощности освещения лазера (Рис. 4.23а, кривые 2, 3) наблюдается скачкообразное увеличение сопротивления структуры из-за того, что фототок превышает значение пикового тока туннельного перехода. В структуре, где фоточувствительный GaSb  $p$ - $n$  переход соединен с подложкой слоем с микрокристаллами из Si (рис. 4.23 б) этого не наблюдается и больших значениях возбуждающего монохроматического излучения.

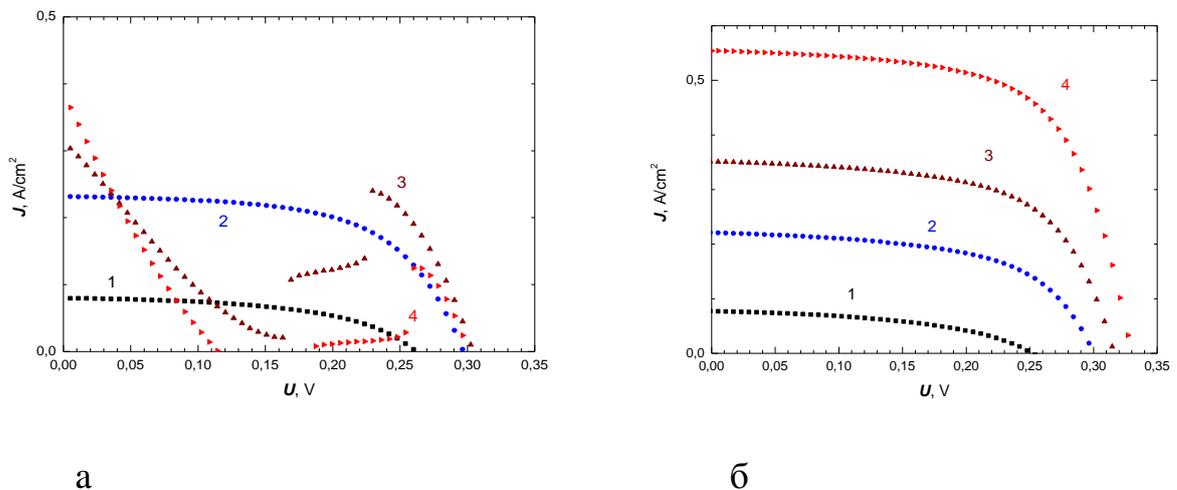


Рисунок 4.23. Нагрузочные вольтамперные характеристики исследованных (Рис.4.35) структур при различной мощности освещения лазерным излучением ( $\lambda = 1.3$  мкм,  $h\nu=0.95$ эВ): а) – фоточувствительный GaSb  $p$ - $n$  переход соединенным с  $p$ -GaSb подложкой туннельным  $p^{++}$ - $n^{++}$  переходом; б) - фоточувствительный GaSb  $p$ - $n$  переход соединенный с подложкой слоем с микрокристаллами Si. На обоих рисунках кривые 1 – при падающей мощности излучения  $0.8$  Вт/см<sup>2</sup>; 2 –  $1.6$  Вт/см<sup>2</sup>; 3 –  $2.8$  Вт/см<sup>2</sup>; 4 –  $4$  Вт/см<sup>2</sup>.

В результате разработана технология получения методом ГФЭМОС соединительных  $p$ - $n$  переходов с микрокристаллическими включениями в

области пространственного заряда (ОПЗ). На данное технологическое решение получен патент РФ [4]. В результате проведённых исследований продемонстрирована новая модель соединительных элементов потенциально применимая для монокристаллических многопереходных солнечных элементов на основе соединений АЗВ5.

#### 4.2.2. Изготовление демонстрационного двухпереходного ФЭП

Были созданы двухпереходные фотопреобразователи для преобразования концентрированного излучения на основе двух переходов GaSb соединённых переходом с микрокристаллическими включениями в области пространственного заряда. Соединение двух переходов позволит эффективнее преобразовывать мощное излучение. Изготовлен фотоприемник на основе GaSb, а для увеличения напряжения использовалось 2 каскада (2p-n перехода).

Технология фоточувствительных переходов была описана в предыдущих главах, но возникла проблема непосредственного соединения 2-х p-n переходов. В большинстве многокаскадных фотоприемниках, например, солнечных батареях, соединения выполняются с помощью туннельных p-n переходов.

Структура фоточувствительных p-n переходов состояла из эпитаксиальных слоев n-GaSb (концентрация электронов  $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , толщина 1.5 мкм) и p-GaSb (концентрация дырок  $(7-9) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , толщина 1 мкм), при росте соединительных переходов обоего типа (с кристаллическими включениями и без) отличий в технологии получения не было.

Для исследования и демонстрации возможности использования предложенных соединительных переходов в МП ФЭП были созданы и исследованы структуры представленные на (рис. 4.24.):

1. Два фоточувствительных p-n перехода на основе GaSb соединённых туннельным  $p^{++}-n^{++}$  переходом;
2. Два фоточувствительных p-n перехода на основе GaSb соединённых p-n переходом кристаллическими включениями в ОПЗ;

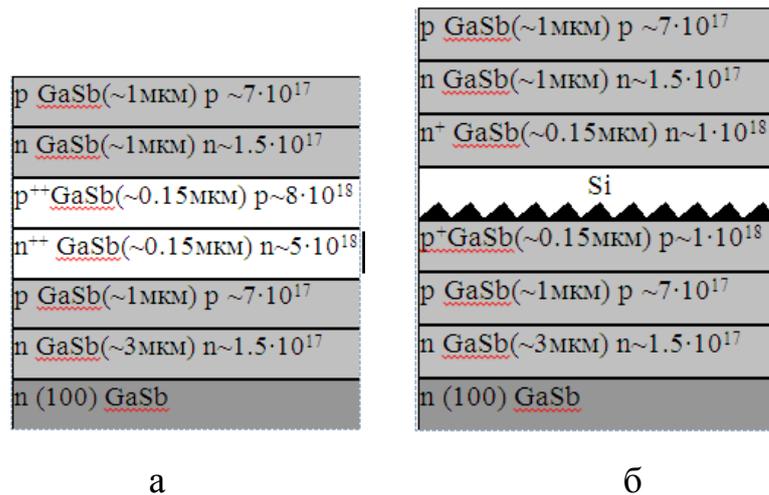


Рисунок 4.24. Схематическое изображение двух переходных фоточувствительных структур: а - два фоточувствительных  $p$ - $n$  перехода на основе GaSb соединенных туннельным  $p^{++}$ - $n^{++}$  переходом; б - два фоточувствительных  $p$ - $n$  перехода на основе GaSb соединенных  $p$ - $n$  переходом с кристаллическими включениями в ОПЗ.

На (рис.4.25а и рис.4.25б) представлены нагрузочные вольтамперные характеристики эпитаксиальных структур с двумя фоточувствительными GaSb  $p$ - $n$  переходами соединенных: а -  $p^{++}$ - $n^{++}$  туннельным переходом; б - соединительным элементом с слоем Si кристаллических включений. Отметим, что в структуре, в которой фоточувствительные  $p$ - $n$  переходы соединены  $p^{++}$ - $n^{++}$  туннельным переходом с ростом мощности освещения лазера (Рис. 4.25а.) наблюдается скачкообразное увеличение сопротивления структуры из-за того, что фототок превышает значение пикового тока туннельного перехода. Тогда как в структуре, где фоточувствительные GaSb  $p$ - $n$  переходы соединены слоем с Si кристаллическими включениями (рис.4.25б.) этого не наблюдается и больших значениях возбуждающего монохроматического излучения.

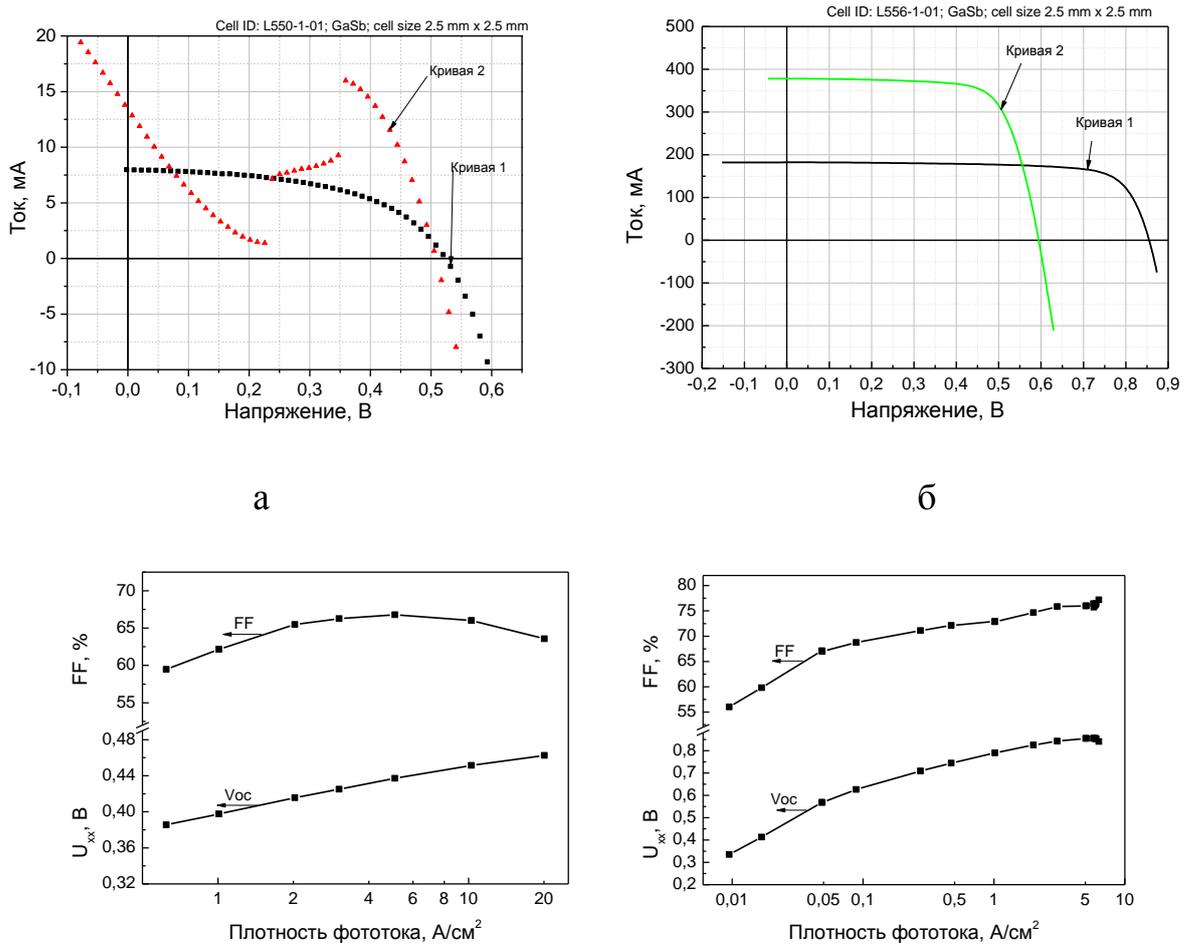


Рисунок 4.25. Нагрузочные вольтамперные характеристики исследованных структур при различной мощности освещения: а) - два фоточувствительных  $p-n$  перехода на основе GaSb соединенных туннельным  $p^{++}-n^{++}$  переходом; б) - два фоточувствительных  $p-n$  перехода на основе GaSb соединенных  $p-n$  переходом с кристаллическими включениями в ОПЗ. (кривые: 1- малый уровень возбуждения, 2 - высокий уровень возбуждения)

### 4.3. Разработка технологии изготовления квантоворазмерных слоев

#### 4.3.1 Структуры с глубокой квантовой ямой.

Структуры InAs/GaSb с квантовыми ямами (КЯ), являются разьединенным гетеропереходом II типа, где дно зоны проводимости InAs находится ниже на  $\Delta=150$  МэВ, потолка валентной зоны [102].

Зонная энергетическая диаграмма гетероструктуры p-GaSb/n-InAs/p-GaSb была рассмотрена в [103].

Эти структуры широко используются для создания сверхрешеток, которые являются весьма перспективными для средне- и длинноволновых фотодиодов и квантового каскадных лазеров (ККЛ) [104,105].

Ранее, такие структуры изготавливали методом МЛЭ [105,106]. Была разработана технология изготовления структур с глубокой квантовой ямой методом ГФЭМОС, а также исследованы ее люминесцентные и фотоэлектрические свойства.

Структуры изготавливались методом ГФЭМОС на подложках n-GaSb (001) аналогично [107]. Давление в реакторе составляло 76 Торр. Подложка во время роста вращалась со скоростью 100 rpm. Газ-носитель – очищенный водород с точкой росы не хуже  $-100^{\circ}\text{C}$ , суммарный поток через реактор составлял 5,5 slpm. Источники элементов для роста: триметилиндия (TMIn), триэтилгаллия (TEGa), триметилсурьма (TMSb) и арсин ( $\text{AsH}_3$ ). В качестве источников легирующих примесей использовали диэтилтеллур (DETe) - донор и силан ( $\text{SiH}_4$ ) - акцептор, активная область не легировалась. Температура выращивания эмиттеров составляла  $T=600^{\circ}\text{C}$ , а активной области  $T=500^{\circ}\text{C}$ . При росте эмиттеров соотношение элементов TMSb/TEGa составило 2, а активной области -  $\text{AsH}_3/\text{TMIn}=93$ , скорость роста составила для GaSb  $\sim 24\text{ нм/мин}$  и для InAs  $\sim 11\text{ нм/мин}$ .

Исследованная структура (рис.4.26) состояла из подложки n-GaSb ( $n=5\cdot 7\cdot 10^{17}\text{ см}^{-3}$ ), буферного слоя n-GaSb:Te ( $d=0.5\text{-}0.9\text{ мкм}$ ,  $n=5\cdot 10^{17}\text{ см}^{-3}$ ), нелегированной КЯ InAs ( $d=5\text{ нм}$ ) и прикрывающего слоя p-GaSb:Si ( $d=1\text{ мкм}$ ,  $p=3\text{-}4\cdot 10^{17}\text{ см}^{-3}$ ).

~1 мкм p-GaSb $p \sim (3-4) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
~5 нм КЯ InAs
0.8 мкм n-GaSb $n \sim 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
Подложка n-GaSb $n \sim (5-7) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$

Рисунок 4.26. Исследуемая структура p-GaSb/InAs/p-GaSb с глубокой квантовой ямой

Образцы для измерений были подготовлены по стандартной технологии фотолитографии и травления меза-диода площадью  $\sim 300$  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. Схема энергетической зонной структуры показана на рис. 4.27.

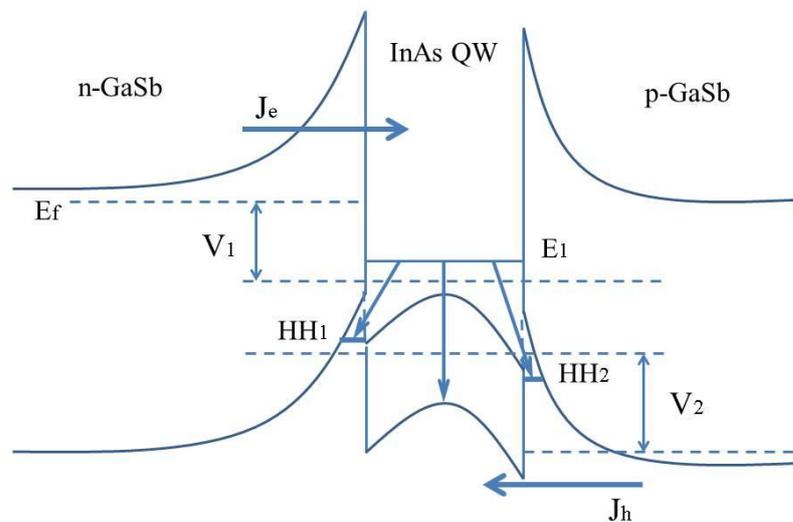


Рисунок. 4.27 структура энергетических зон структуры n-GaSb/n-InAs/p-GaSb при прямом смещении  $V = V_1 + V_2$ .

Спектры электролюминесценции (ЭЛ) измерялись в спектральном диапазоне 2-5 мкм в зависимости от подаваемого тока. На образцы подавали импульсный ток прямоугольной формы с 50% скважностью и частотой 512 Гц. Амплитуда тока варьировалась в диапазоне  $\pm(0-200 \text{ mA})$ . Спектры

излучения измерялись при 77-300К с помощью управляемого ПК контролера на основе монохроматора ДК-480. Для регистрации излучения использовали охлаждаемый фотодиод InSb (Judson Co). Вольтамперные характеристики были изучены с использованием оригинальной установки.

Спектры ЭЛ представлены на рис.4.28.

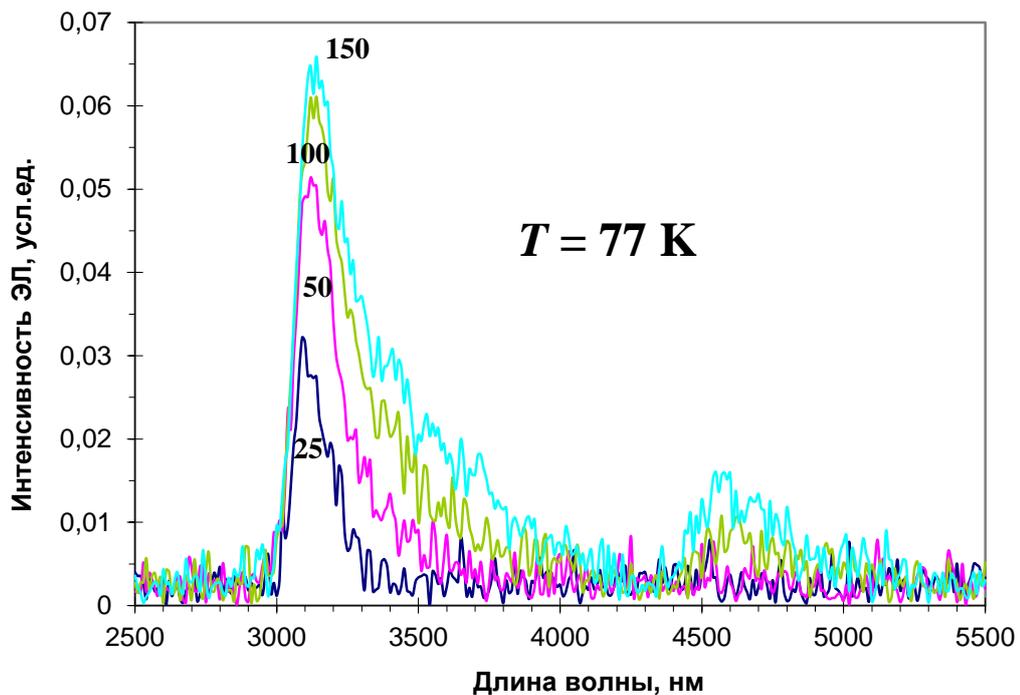


Рисунок. 4.28 Спектры ЭЛ структуры n-GaSb/n-InAs/p-GaSb при разных токах в диапазоне 25-150 мА и  $T=77\text{K}$ .

Наблюдается сублинейная зависимость интенсивности излучения от подаваемого тока при 77 и 300 К. Предполагаем, что пик максимума ЭЛ с 0,41 эВ (77 К) и 0,37 эВ (300 К) соответствует излучательной рекомбинации слоя InAs между электронами из основного энергетического состояния  $E_1$  в КЯ и тяжелых дырок из непрерывного (см. рис. 4,27). Широкое длинноволновое плечо может быть объяснено оптическими переходами в варизонных слоях  $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ , которое возможно вырастает вблизи интерфейса GaSb.

Спектры фототока измерялись в структуре n-GaSb/n-InAs/p-GaSb при 77 и 300 К. При температуре жидкого азота они лежат в коротковолновую область от 1 мкм до 2,2 мкм (рис. 4.29).

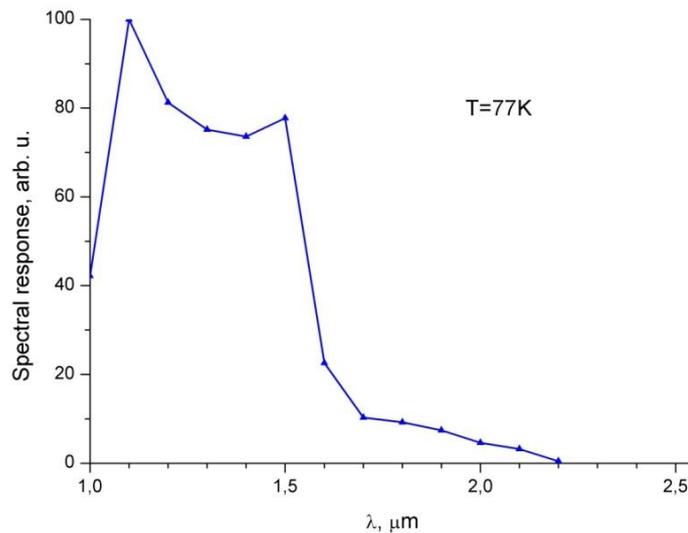


Рисунок. 4.29 Спектральный фотоответ структуры n-GaSb/n-InAs/p-GaSb при T=77K

Мы наблюдали два максимума при  $\lambda=1,55$  мкм и 1,1 мкм. Обедненное в гетеропереходе n-GaSb/n-InAs находится в n-GaSb. Именно поэтому край поглощения спектров фототока (1,55 мкм) соответствует ширине запрещенной зоны GaSb на 0,8 эВ (T=77K). Значение энергии соответствующей максимуму на 1.1  $\mu\text{m}$  примерно равна сумме значений ширин запрещенной зоны InAs и GaSb в n-p гетеропереходе в условиях термодинамического равновесия [108,109].

#### 4.3.2 Получение и исследование наногетероструктур типа InAs/GaSb методом ГФЭМОС

В настоящее время увеличивается интерес к исследованию наногетероструктур на основе сверхрешеток с напряженными слоями (strained layer superlattice–SLS). Такие сверхрешетки широко применяются при изготовлении фотоприемников для среднего ИК-диапазона спектра. Применение этих материалов позволяет сравнительно просто, только путем изменения толщин слоев, изменять ширину запрещенной зоны, а следовательно, длинноволновую границу чувствительности фотоприемников. При этом они обладают поглощающей способностью, близкой к межзонному

поглощению [110]. Кроме того, есть сообщения [111,112], что в такого вида структурах может быть снижена оже-рекомбинация вследствие изменения зонной структуры, что позволит повысить рабочие температуры фотоприемников и увеличить эффективность излучающих приборов. Наиболее часто при изготовлении фотоприемников для спектрального диапазона до 15  $\mu\text{m}$  и каскадных приборов для нескольких диапазонов [113] на основе таких структур используется пара GaSb–InAs (антимонид галлия–арсенид галлия). В такого рода наногетероструктурах толщины слоев обычно не превышают критической величины, обусловленной напряжениями, вызванными разностью параметров кристаллических решеток материалов (при превышении критической толщины сплошной слой не образуется и возникают отдельные островки — модель Stranski–Krastranov), с другой стороны, должны отсутствовать туннельные токи между слоями. Обычно толщины слоев составляют единицы нанометров, при этом основным методом изготовления наногетероструктур со сверхрешетками в настоящее время является метод молекулярно-пучковой эпитаксии. Этот метод позволяет с высокой точностью контролировать толщины слоев (до одного атомарного слоя), но недостатки этого метода были изложены в обзоре. В работе [54] была высказана мысль, что такие слои методом ГФЭМОС получать не возможно. Целью экспериментов являлось исследование возможности получения тонких слоев с резкими границами раздела. Эти обстоятельства определяли весь режим роста — малую скорость роста и полную замену газовой среды между ростом соседних слоев.

Изготавливались структуры, содержащие последовательно чередующиеся слои GaSb и InAs на подложках n-GaSb (001). Давление в реакторе составляло 76Торр. Подложка во время роста вращалась со скоростью 100 rpm. Газ-носитель — очищенный водород с точкой росы не хуже  $-100^\circ\text{C}$ , суммарный поток через реактор составлял 5.5 slpm. Источники элементов для роста: триметилиндий (TMIn), триэтилгаллий (TEGa),

триметилсурьма (TMSb) и арсин ( $\text{AsH}_3$ ). Структуры преднамеренно не легировались.

Скорость роста в методе МОСГФЭ определяется в основном температурой и количеством элементов 3 группы в зоне роста. Температура роста для слоев GaSb и InAs составляла  $500^\circ\text{C}$ , а соотношение элементов V/III имело значение: InAs V/III= 93 и GaSb V/III= 22.5. Высокое значение соотношения элементов V/III для GaSb объясняется низкой эффективностью разложения TMSb при  $T = 500^\circ\text{C}$  (типичное значение V/III для роста GaSb при  $T = 550\text{--}630^\circ\text{C}$  в диапазоне 1.2–2.5 [114]).

Для получения резких границ между слоями прерывалась подача газовых смесей с продувкой реактора одним водородом. Исходя из размеров реактора и величины потока газа-носителя, время полной замены газовой среды в зоне роста составляло около 10 сек, в экспериментах время продувки реактора водородом составляло 30 сек.

Были выращены нанослои, с толщинами 3-5 нм и 10-30 нм, соответственно. Данные представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1. Состав и толщины сверхрешетки, состоящая из 3 пар чередующихся слоев InAs и GaSb.

№ слоя	Состав	Толщина, nm
7	GaSb	137 нм Защитный слой
6	InAs	2 нм
5	GaSb	4.67 нм
4	InAs	2.33 нм
3	GaSb	1 нм
2	InAs	4 нм
1	n-GaSb	457 нм Подложка

Исследования микроструктуры образцов проводились методом просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе JEM2100F с ускоряющим напряжением 200 kV. Образцы для электронной микроскопии были подготовлены в поперечном сечении по общепринятой процедуре с использованием механического шлифования–полирования и финишного

распыления ионами  $\text{Ar}^+$  с энергией 3–3.3 keV под скользящим углом к поверхности. При исследовании в электронном микроскопе применялся режим дифракционного контраста в двулучевых условиях. На электронной микрофотографии поперечного сечения структуры в темном поле с действующим дифракционным вектором  $g = 002$  видны четкие границы слоев InAs и GaSb и их толщины. Скорости роста InAs и GaSb составили 0.2 и 0.03 нм/сек соответственно. В зависимости от времени осаждения толщины эпитаксиальных слоев варьировались в диапазоне 2–4 нм для InAs и 1–4.6 нм для GaSb. На снимках (рис. 4.30) видно, что слои получились разные по толщине, что сказывается на результатах исследований.

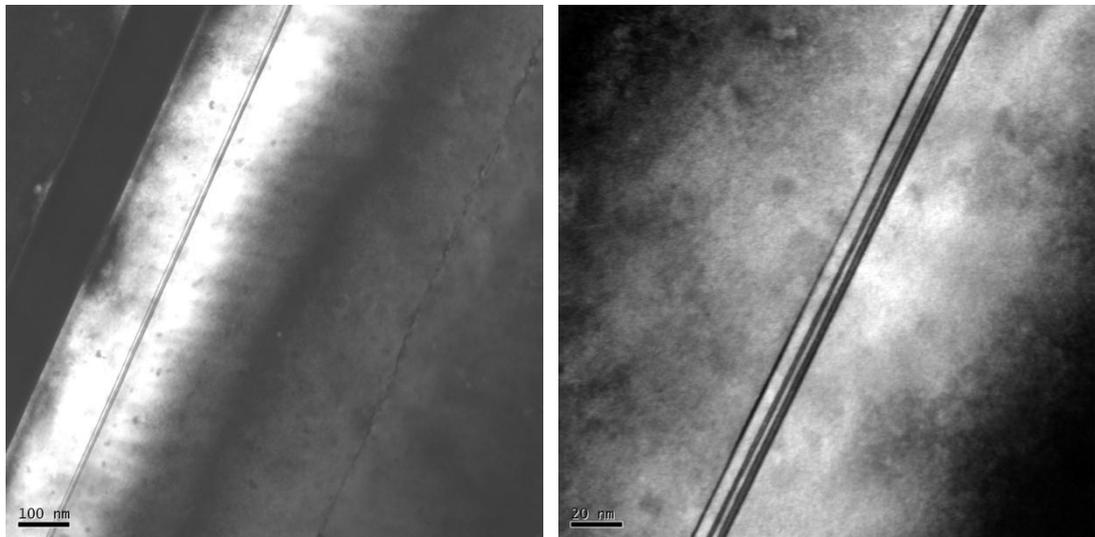


Рисунок. 4.30. Темнопольное изображение поперечного сечения (1–10) образца, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии в двулучевых условиях с действующим вектором дифракции  $g = (002)$ . Представлены 3 пары чередующихся слоев InAs и GaSb разной толщины.

У данного образца методом ВИМС определили профили распределения (рис. 4.31) элементов по толщине. На приведенном графике ВИМС видно только два пика. Второй и третий слои слились в один общий пик из-за маленькой толщины GaSb между слоями InAs.

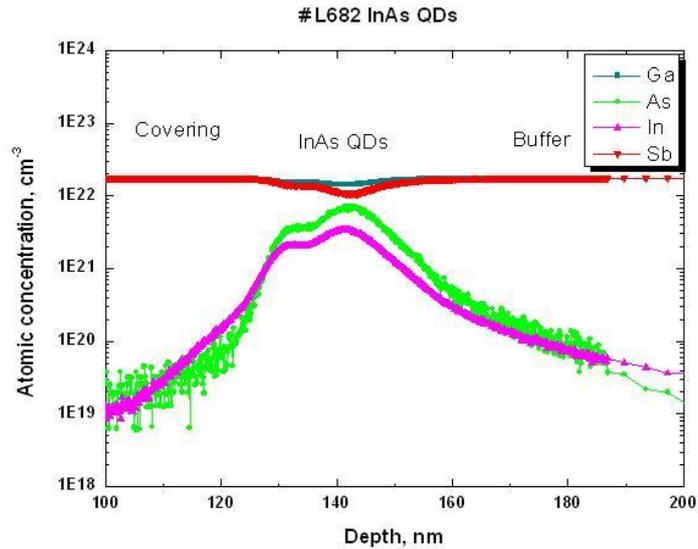


Рисунок. 4.31. ВМС профили распределения элементов сверхрешетки, состоящей из 3 пар чередующихся слоев InAs и GaSb.

В результате определения оптимальных условий роста и точного определения скоростей роста была выращена сверхрешетка, состоящая из 5 пар чередующихся слоев InAs и GaSb. В таблице 4.2 приведены состав и толщины сверхрешетки, состоящая из 5 пар чередующихся слоев InAs и GaSb.

Таблица 4.2 Состав и толщины сверхрешетки, состоящая из 5 пар чередующихся слоев InAs и GaSb.

№ слоя	Состав	Толщина, nm
11	GaSb	47.8 Защитный слой
10	InAs	1.8
9	GaSb	3.3
8	InAs	1.8
7	GaSb	2.9
6	InAs	2.4
5	GaSb	3.0
4	InAs	2.5
3	GaSb	3.0
2	InAs	1.4
1	GaSb	457 Буферный слой

Исследования микроструктуры образцов также проводились методом просвечивающей электронной микроскопией. На электронной

микрофотографии рис.4.32 поперечного сечения структуры в темном поле с действующим дифракционным вектором  $g = 002$  видны четкие границы слоев InAs и GaSb и их толщины. Скорости роста InAs и GaSb составили 0.2 и 0.03 nm/s соответственно. Толщины эпитаксиальных слоев варьировались в диапазоне 1.5–2.5 nm для InAs и 3.0–3.5 nm для GaSb. Нумерация слоев указана на рисунке 4.32, а их толщины приведены в таблице.

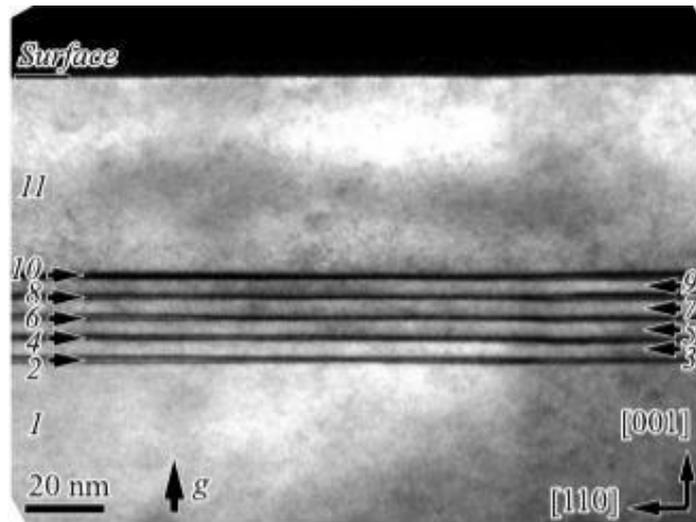


Рисунок. 4.32. Темнопольное изображение поперечного сечения (1–10) образца, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии в двулучевых условиях с действующим вектором дифракции  $g = (002)$ . Слои 1, 3, 5, 7, 9, 11 — GaSb, слои 2, 4, 6, 8, 10 — InAs.

Измерение ФЛ в спектральном диапазоне 2200–4600 nm (0.27–0.55 eV) производилось с поверхности структур при  $T = 77\text{K}$  на спектрометре МДР-23. Для возбуждения использовался диодный лазер с длиной волны излучения  $\sim 1\mu\text{m}$  и мощностью в импульсном режиме несколько ватт. Регистрация излучения осуществлялась охлаждаемым фотодиодом из InSb. На вставке (рис. 4.33) представлен спектр ФЛ в диапазоне 0.3–0.42meV, на спектре четко виден пик (0.335 eV) с полушириной пика 6.3meV, энергетических переходов между уровнями, вероятно, связанный со сверхрешеткой InAs/GaSb.

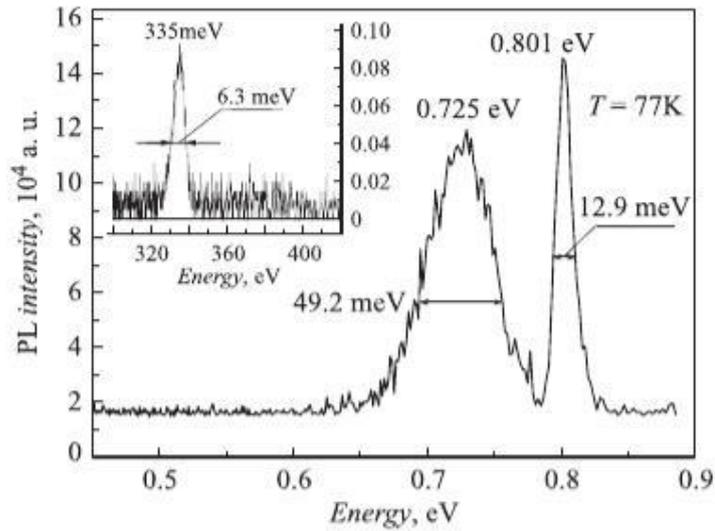


Рисунок. 4.33. Спектры фотолюминесценции изготовленной сверхрешетки. Видны пики излучения структуры с энергией в максимумах 0.801 и 0.725 eV, на вставке — пик 0.335 eV (77K).

Была выращена сверхрешетка, состоящая из 10 пар чередующихся слоев InAs и GaSb. В таблице 4.3 приведены состав и толщины сверхрешетки, состоящая из 5 пар чередующихся слоев InAs и GaSb.

Таблица 4.3 Состав и толщины сверхрешетки, состоящая из 10 пар чередующихся слоев InAs и GaSb.

№ слоя	Состав	Толщина, nm
21	GaSb	51.4 Защитный слой
20	InAs	1.7
19	GaSb	2.5
18	InAs	1.9
17	GaSb	2.8
16	InAs	2
15	GaSb	3.3
14	InAs	2.2
13	GaSb	3.3
12	InAs	1.7
11	GaSb	2.5
10	InAs	2.1
9	GaSb	3.3
8	InAs	1.4
7	GaSb	3.3
6	InAs	2.2
5	GaSb	2.8
4	InAs	1.7
3	GaSb	2.5
2	InAs	2.1
1	GaSb	452 Буферный слой

На электронной микрофотографии рис.4.34 поперечного сечения структуры в темном поле с действующим дифракционным вектором  $g = 002$  видны четкие границы слоев InAs и GaSb и их толщины. Толщины эпитаксиальных слоев варьировались в диапазоне 1.4–2.2 nm для InAs и 2.5–3.5 nm для GaSb.

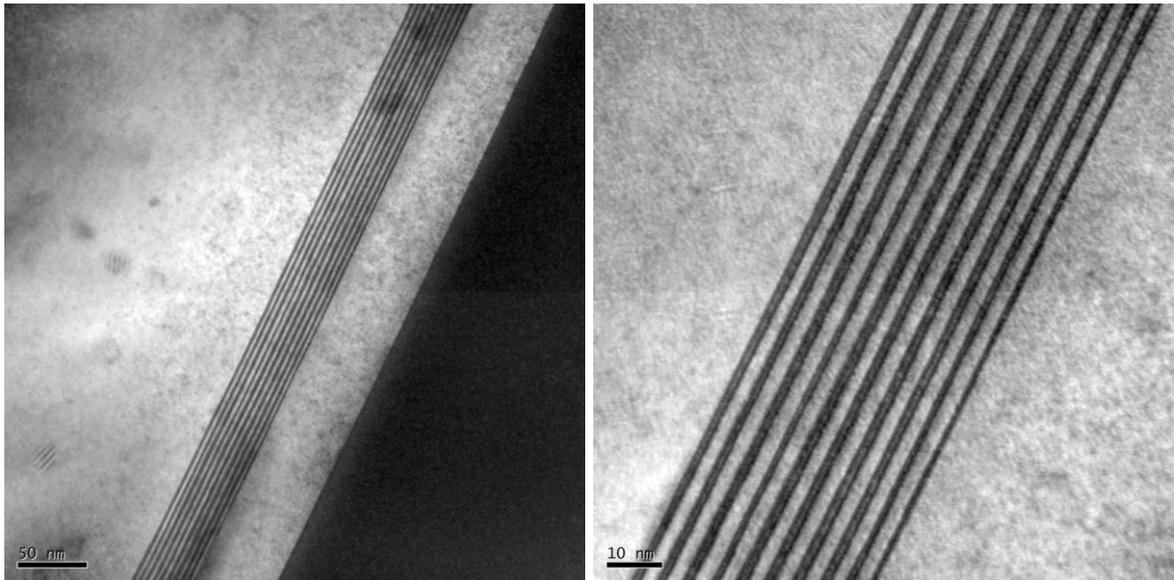


Рисунок. 4.34. Темнопольное изображение поперечного сечения (1–10) образца, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии в двулучевых условиях с действующим вектором дифракции  $g = (002)$ . Сверхрешетка, состояла из 10 пар чередующихся слоев InAs и GaSb.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) образца сверхрешетки состоящей из 10 пар чередующихся слоев InAs и GaSb измеренные при температуре  $T = 77\text{K}$  в диапазоне длин волн 1400–2500 nm (0.45–0.9 eV) имели вид и форму аналогично (рис. 4.33). Тогда спектры ФЛ в спектральном диапазоне 2200–4600 nm (0.27–0.55 eV) имели отличия. На рис. 4.35 представлен спектр ФЛ в диапазоне 0.3–0.42 meV, на спектре четко видны два пика: 1 - 0.335 eV с полушириной пика 9.6 meV; и 2 - 0.315 eV с полушириной пика 78 meV. Первый пик вероятно связан с энергетическими переходами между уровнями в InAs. Тогда как 2 пик наиболее вероятно связан с энергетическими переходами между уровнями в сверхрешетке InAs/GaSb так как имеется

уширение пика из-за неоднородности толщин слоев InAs и GaSb входящих в сверхрешетку.

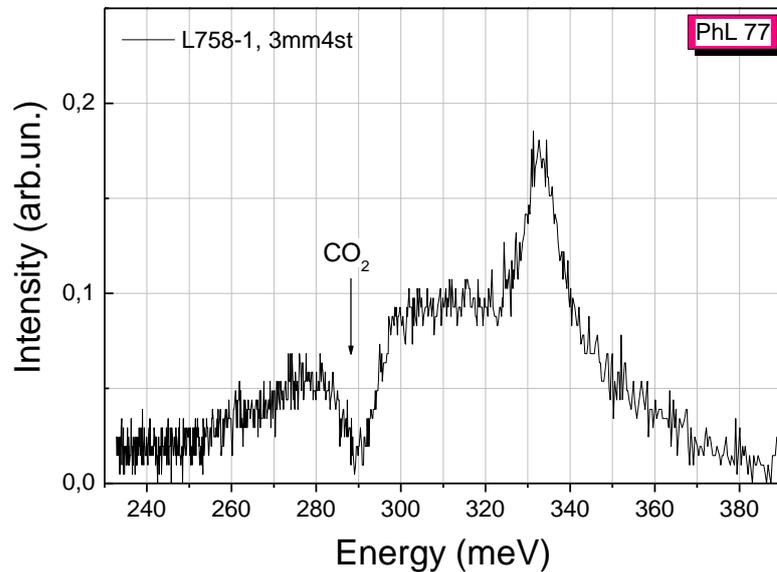


Рисунок. 4.35. Спектр фотолюминесценции изготовленной сверхрешетки состоящей из 10 пар чередующихся слоев InAs и GaSb. Видны пики излучения структуры с энергией в максимумах 0.335 и 0.315 eV (77K).

В результате анализа фотографий рис.4.32 и 4.34 по оценке толщин и оценке скоростей роста слоев InAs и GaSb входящих в сверхрешетку, был сделан вывод, что колебания скоростей роста слоев GaSb не значительны (1.2-1.8нм/мин), а для слоев InAs (9-15нм/мин). Из этого следует, что для более равномерного распределения толщины слоев InAs в структурах сверхрешеток необходимо понизить скорость в 5-6 раз.

#### Выводы

1. В результате исследований был определен оптимальный уровень легирования базовой области ФЭП теллуrom в диапазоне  $(1-1.5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , и эмиттерной области кремнием в диапазоне  $(5-8) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Также определена оптимальная глубина залегания p-n-перехода,

- которая находится в диапазоне толщин от 0.6 до 1.2 мкм, для указанных диапазонов легирования.
2. В результате исследований было установлено, что наличие широкозонного слоя  $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{Sb}$  ( $E_g \sim 0.84 \text{ эВ}$ ) приводит к увеличению интенсивности (на порядок) ФЛ эпитаксиального слоя n-GaSb по сравнению со слоем без широкозонного слоя. А увеличение ширины запрещенной зоны широкозонного слоя  $\text{AlGaAsSb}$  приводит к еще большему увеличению интенсивности ФЛ за счет большого снижения скорости поверхностной рекомбинации. Оптимальным составом широкозонного слоя  $\text{AlGaAsSb}$  по совокупности электрофизических свойств является слой  $\text{Al}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{As}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$  ( $E_g \sim 1.4 \text{ эВ}$ ).
  3. Установлено, что создание встроенных тянущих полей как в базовой области так и в области эмиттера ФЭП приводят к увеличению сбора носителей заряда. В результате проведенных исследований была выращена оптимизированная структура ФЭП со встроенными тянущими полями, тыльным потенциальным барьером и широкозонным окном, позволило увеличить спектральный фотоответ, напряжение холостого хода при этом составила ( $V_{xx}$ ) 0.4-0.49 В, и фактор заполнения 0.60-0.72 нагрузочной характеристики при плотности фототока  $J=1-10 \text{ А/см}^2$  для фотоэлементов размером 3.5x3.5 мм.
  4. На основе исследований была разработана технология изготовления ФЭП в широком диапазоне составов для различных спектральных диапазонов:  $\text{Ga}_{0.92}\text{In}_{0.08}\text{As}_{0.05}\text{Sb}_{0.95}$  ( $E_g \approx 0.6 \text{ эВ}$ ) – 800-2050 нм;  $\text{Ga}_{0.803}\text{In}_{0.197}\text{As}_{0.165}\text{Sb}_{0.835}$  ( $E_g \approx 0.5 \text{ эВ}$ ) – 800-2400 нм;  $\text{Ga}_{0.07}\text{In}_{0.93}\text{As}_{0.83}\text{Sb}_{0.17}$  ( $E_g \approx 0.3 \text{ эВ}$ ) – 1800-4500 нм;  $\text{Al}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{As}_{0.02}\text{Sb}_{0.98}$  ( $E_g \approx 1.0 \text{ эВ}$ ) – 600-1300 нм.
  5. В результате исследований разработана технология получения методом МОС ГФЭ 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  $\sim 50 \text{ A/cm}^2$ .
6. Были изготовлены демонстрационные ФЭП на основе двух переходных структур соединенных переходом с микрокристаллическими включениями в области пространственного заряда. Соединение двух переходов позволило увеличить напряжение холостого хода в 2 раза (до 0.85В).
  7. Была разработана технология изготовления методом *ГФЭМОС* гетероструктур с глубокой 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*.
  8. Определены условия выращивания и исследованы наноструктуры с чередующимися слоями *InAs* и *GaSb* разной толщины.
  9. Была выращена и исследована сверхрешетка, состоящая из 10 пар чередующихся слоев *InAs* и *GaSb*. В спектрах ФЛ которой четко видны пики 0.335 eV вероятно, связанный с энергетическими переходами между уровнями в *InAs* и - 0.315 eV вероятно, связан с энергетическими переходами между уровнями в сверхрешетке *InAs/GaSb*

## Заключение

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=1 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  $\text{Al}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{As}_{0.02}\text{Sb}_{0.98}$  ( $E_g \sim 1.0 \text{ eV}$ ) теллуrom до значения молярного потока DETe в газовой фазе  $3 \cdot 10^{-8}$  моль/мин растет слой  $\text{Al}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{As}_{0.02}\text{Sb}_{0.98}$  p-типа, а затем происходит инверсия типа носителей на электронную.
5. Установлено, что создание встроенных тянущих полей в базовой области ФЭП ( $\varepsilon \sim 162 \text{ В/см}$ ) привело к увеличению EQE на 5%, в области эмиттера ( $\varepsilon \sim 800 \text{ В/см}$ ) 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:  $\text{Ga}_{0.92}\text{In}_{0.08}\text{As}_{0.05}\text{Sb}_{0.95}$  ( $E_g \approx 0.6 \text{ эВ}$ ) – 800-2050нм - квантовая эффективность ~40%;  $\text{Ga}_{0.803}\text{In}_{0.197}\text{As}_{0.165}\text{Sb}_{0.835}$  ( $E_g \approx 0.5 \text{ эВ}$ ) – 800-2400нм - квантовая эффективность 50%;  $\text{Ga}_{0.07}\text{In}_{0.93}\text{As}_{0.83}\text{Sb}_{0.17}$  ( $E_g \approx 0.3 \text{ эВ}$ ) –

1800-4500нм - 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 глубокой квантовой ямой  $n\text{-GaSb}/n\text{-InAs}/p\text{-GaSb}$ . 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  $n\text{-InAs}/p\text{-GaSb}$ .
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:**

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. S. Luca, J.L Santailier, 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)

3. G S Gagis, 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)

4. 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 АЗВ5, полученных методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений” ПЖТФ, 2012, том 38, выпуск 9, 23-30стр

5. В.С. Калиновский, Р.В. Левин, Б.В. Пушный, М.Н. Мизеров, В.Д. Румянцев, В.М. Андреев, “ Получение и исследование р-п-структур с кристаллическими включениями в области пространственного заряда”, ФТП (2013), т.47, в.12, стр.1677-1680

6. Левин Р.В., Неведомский В.Н., Пушный Б.В., Берт Н.А., Мизеров М.Н. «Сверхрешетки InAs/GaSb, изготовленные методом МОС-гидридной эпитаксии», Письма ЖТФ, т.42, в.2 страницы: 79-84 (2012)

**Тезисы докладов и труды конференций**

7. 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

8. 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

9. Р.В.Левин, В.В.Дюделев, В.И.Васильев, «Получение высококачественных слоев GaSb и твёрдых 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

10. 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

11. 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

12. 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

13. 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.

14. 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

15. 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

16. 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

17. V. Kalinovsky, R.V. Levin, B.V. Pushniy, V. D. Rumyntsev 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,

18. 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.

19. 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

20. 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

21. Svistunov A.N., Levin R.V. Pushny B.V., “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

22. 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.

23. 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.

24. Svistunov A.N., Levin R.V., Pushnyi B.V., “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

25. 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

26. 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

27. 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.

28. 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

29. 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

30. L.V. Danilov, M.P. Mikhailova, E.V. Ivanov, G.G. Konovalov, 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

**Патенты РФ и заявки на патенты РФ:**

1. "Полупроводниковая многопереходная структура", В.М. Андреев, М.Н. Мизеров, В.Д. Румянцев, В.С. Калиновский, Р.В. Левин, Б.В. Пушный, ПАТЕНТ РФ №106443, дата регистрации 10.06.2011.
2. "(Изобретение) Способ изготовления полупроводниковой структуры с р-п переходом", В.М. Андреев, М.Н. Мизеров, В.Д. Румянцев, В.С. Калиновский, Р.В. Левин, Б.В. Пушный, ПАТЕНТ РФ №2461093 дата регистрации 10.09.2012
3. "(Изобретение) Способ определения неоднородностей в полупроводниковом материале", В.М. Андреев, М.Н. Мизеров, Р.В. Левин, Б.В. Пушный ПАТЕНТ РФ №2461091 дата регистрации 10.09.2012
4. "ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬ", В.М. Андреев, Р.В. Левин, Б.В. Пушный заявка на патент РФ №2015107377, приоритет от 03.03.2015.
5. "СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ НАНОГЕТЕРОСТРУКТУРЫ СО СВЕРХРЕШЕТКОЙ", В.М. Андреев, Р.В. Левин, Б.В. Пушный, заявка на патент РФ №2015152557, приоритет от 09.12.2015.
6. "Способ изготовления антимолибдита галлия с большим удельным электрическим сопротивлением", Р.В. Левин, Мизеров, Б.В. Пушный заявка на патент РФ №2016116693, приоритет от 27.04.2016.

А так же по тематике диссертационной работы автором выиграны следующие конкурсы и получены субсидии для молодых ученых:

1. Победитель программы У.М.Н.И.К за инновационный проект “Создание и исследование высокоэффективных фотопреобразователей инфракрасного диапазона спектра на основе антимонидных материалов” 2008-2009 год.
2. Победитель конкурсного отбора для предоставления в 2009 году субсидий молодым ученым, молодым кандидатам наук вузов и академических институтов, расположенных на территории Санкт-Петербурга. Тема проекта: «Разработка технологии ИК фотопреобразователей на основе полупроводниковых гетероструктур AlGaAsSb/InGaAsSb/GaSb методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений».
3. Победитель конкурсного отбора для предоставления в 2012 году субсидий молодым ученым, молодым кандидатам наук вузов и академических институтов, расположенных на территории Санкт-Петербурга. Тема проекта: «Разработка технологии изготовления и исследования фотопреобразователей лазерного излучения высокой плотности».

В заключении я хочу выразить глубокую благодарность за помощь и поддержку при проведении работы моему научному руководителю Пушному Борису Васильевичу и заведующему лабораторией профессору Андрееву Вячеславу Михайловичу.

Я очень признателен В.П. Хвостикову, С.В. Сорокиной Н.М. Шмидт за помощь в обсуждении результатов работы, С.И. Трошкову, В.Н. Неведомскому, Н.А. Берту и П.Н. Брункову за исследование образцов методом сканирующей, туннельной и атомносиловой микроскопией, А.С. Власову, Е.П. Раковой, Б.А. Матвееву, М.А. Ременному, В.В.Дюделеву,

В.Ю. Давыдову за проведение люминесцентных исследований, Б.Я. Беру, А.П. Коварскому и Д.Ю. Казанцеву за проведение исследований вторичной ионной масс спектроскопией образцов, Т.Б. Поповой за проведение рентгеноспектрального анализа образцов, Н.Д. Ильинской, А.А. Усиковой, О.Ковальчук за проведение литографии и напыление контактов, М.З. Шварцу, Н.Х. Тимошиной, С.А. Карандашову за проведение спектральных исследований образцов, В.С. Калиновскому и Е.Котрошу за исследования вольт амперных характеристик образцов, а также всем сотрудникам лаборатории Фотоэлектрических преобразователей и других лабораторий ФТИ им. Иоффе за дружеское и внимательное отношение.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

МОС - металлоорганические соединения;

ГФЭМОС - Газофазная эпитаксия из металлоорганических соединений

TEGa – Триэтилгалий;

TMSb – Триметилсурьма;

SiH<sub>4</sub> – Силан;

AsH<sub>3</sub> – Арсин;

DETe – Диэтилтеллур;

TMAI – Триметилалюмини;

ФЛ – Фотолюминесценция;

FWHM - Полная ширина на половине максимума;

ВАХ – вольт-амперная характеристика;

ЖФЭ – жидкофазная эпитаксия;

ИК – инфракрасный;

КПД – коэффициент полезного действия;

МПЭ – молекулярно-пучковая эпитаксия;

СЭ – солнечный элемент;

ТФЭ – термофотоэлектрический;

ФП – фотопреобразователь;

ФЭ – фотоэлемент;

ФЭП – фотоэлектрический преобразователь;

## Список литературы

1. M. Levinshein, S. Rummyantsev, M. Shur, "Handbook series on Semiconductor parameters" // World Scientific, 1996.
2. P.S. Dutta , H.L. Bhat, V. Kumar // J. Appl. Phys., **81**, 5821 (1997).
3. К. Хилсум, А. Роуз-инс, "Полупроводники типа А<sup>III</sup>В<sup>V</sup>" // М:Иностранная литература, 1963, 324с.
4. M. Ichimura, K. Higuchi, Y. Hattori, T. Wada, and N. Kitamura // J. Appl. Phys. **68**, 6153 (1990).
5. P.K. Chiang, S.M. Bedair // J. Electrochem. Soc. **131**, 2422(1984).
6. Т.И.Воронина, Б.Е.Джуртанов, Т.С.Лагунова, М.А.Сиповская, В.В.Шерстнев, Ю.П.Яковлев // ФТП, **32**, 278 (1998).
7. В.М. Андреев, Л.М. Долгинов, Д.Н. Третьяков, "Жидкофазная эпитаксия в технологии полупроводниковых приборов" // М:Советское радио, 1975, 328с.
8. А.Е. Куницын, А.Г. Мильвидская, М.Г. Мильвидский, В.В. Чалдышев // ФТП, **31**, 947 (1997).
9. F. Moravec // J. Crystal Growth **128**, 457 (1993).
- 10.P. S. Dutta, K. S. R. Koteswara Rao, H. L. Bhat, K. Gopalakrishna Naik, and Vikram Kumar // J. Crystal Growth **152**, 14 (1995).
- 11.M. Kodama and M. Kimata // J. Crystal Growth **73**, 641 (1985).
- 12.Ю. В. Панфилов, "Оборудование производства интегральных микросхем и промышленные роботы" // М: 1988. 61-66.
- 13.K. F. Longenbach and W. I. Wang // Appl. Phys. Lett. **59**, 2427 (1991).
- 14.Gerald B.Stringfellow, "Organometallic vapor-phase epitaxy: theory and practice". — 2nd ed. // Academic Press *An Imprint of Elsevier*, 1999
- 15.L.M.Yeddanapalli and C.C.Schubert // J. Chem. Phys. 14, 1(1946)
- 16.[http://www.aixtron.com/fileadmin/documents/Technologien/Produktblatt\\_A IX\\_2800G4-TM\\_low.pdf](http://www.aixtron.com/fileadmin/documents/Technologien/Produktblatt_A IX_2800G4-TM_low.pdf)

- 17.W. Jakowetz, W. Ruhle, K. Breuninger, and M. Pilkuhn // *Phys. Status Solidi A* **12**, 169 (1972).
- 18.H. M. Manasevit and K. L. Hess // *J. Electrochem. Soc.* **126**, 2031 (1979).
- 19.C. B. Cooper, R. R. Saxena, and M. J. Ludowise // *J. Electron. Mater.* **11**, 1001 (1982).
- 20.T. F. Keuch and E. Veuhoff // *J. Crystal Growth* **68**, 148 (1984).
- 21.S. K. Haywood, A. B. Henriques, N. J. Mason, R. J. Nicholas, and P. J.Walker // *Semicond. Sci. Technol.* **3**, 315 (1988).
- 22.F. Pascal, F. Delannoy, J. Bougnot, L. Gousskov, G. Bougnot, P. Grosse, and J. Kaoukab // *J. Electron. Mater.* **19**, 187 (1990).
- 23.C. H. Chen, C. T. Chiu, L. C. Su, K. T. Huang, J. Shin, and G. B.Stringfellow // *J. Electron. Mater.* **22**, 87 (1993).
- 24.G.-Y. Wei and R.-W. Peng // *J. Electron. Mater.* **23**, 217 (1994).
- 25.J. Shin, A. Verma, G. B. Stringfellow, and R. W. Gedridge, Jr., *J. Crystal Growth* **151**, 1 (1995).
- 26.K. T. Huang, Y. Hsu, R. M. Cohen, and G. B. Stringfellow // *J. Crystal Growth* **156**, 311 (1995).
- 27.J.J. Lee, J.D. Kim, M. Razeghi // *Appl. Phys. Lett.* **70**, 3266 (1997).
- 28.D.L. Partin, M. Pelczynski, P. Cooke, L. Green, J. Heremans, C.M. Thrush // *J. Crystal Growth* **195**, 378 (1998).
- 29.R.M. Biefeld, A.A. Allerman, M.W Pelczynski // *Appl. Phys. Lett.* **68**, 932 (1996).
- 30.C.A. Wang, H.K. Choi, D.C. Oakley, G.W Charache // *J. Crystal Growth* **195**, 346 (1998).
- 31.R.M. Biefeld, J.G. Cederberg, G.M. Peake, S.R. Kurtz // *J. Crystal Growth* **225**, 384 (2001).
- 32.D.L. Partin, L. Green, J. Heremans, C.M. Thrush // *J. Electron. Mater.* **26**, 1237 (1997).
- 33.J. Shin, Y. Hsu, T.C. Hsu, G.B. Stringfellow, R.W Gedridge Jr. // *J. Electron. Mater.* **24**, 1563 (1995).

- 34.J.J. Lee, M. Razeghi // *Appl. Phys. Lett.* **76**, 297 (2000).
- 35.K. Hjelt, T. Tuomi // *J. Crystal Growth* **170**, 794 (1997).
- 36.H. Ehsani, I. Bhat, C. Hitchcock, R.J. Gutmann, G. Charache, M. Freeman // *J. Crystal Growth* **195**, 385 (1998).
- 37.I. I. Burdijan // *Sov. Phys. Semicond.* **7**, 449 (1973)
- 38.W. Jakowetz, D. Barthruff and K.W. Benz // *Inst. Phys. Conf. Ser.* 33a, p 41 (1977)
- 39.K.F. Longenbach, S. Xin and I. Wang // *J. Appl. Phys.* **69**, 3393 (1991)
- 40.H. Ehsani, I. Bhat, R. Gutmann and G. Charache // *J. Appl. Phys. Lett.* **69**, 3863 (1996)
- 41.V.Sestakova, B. Stepanek // *J. Crystal Growth* **146**, 87 (1995).
- 42.O. Madelung, *Physics of III–V Compounds* // Wiley, New York, (1964).
- 43.S.R Watkins, O.J. Pitts, C. Dale, X.G. Xu, M.W. Dvorak, N. Matine, C.R. Bolognesi // *J. Crystal Growth* 221, 59 (2000).
- 44.S. Adachi, // *J. Appl. Phys.* **61**, 4869 (1987).
- 45.J. L. Lazzari, J. L. Leclerc, P. Grunberg, A. Joullie, B. Lambert, D.Barbusse, and R. Fourcade // *J. Crystal Growth* **123**, 465 (1992).
- 46.J. L. Lazzari, E. Tournie, F. Pitard, A. Joullie, and B. Lambert // *Mater. Sci. Eng. B* **9**, 125 (1991).
- 47.M.J. Cherng, H.R. Jen, C.A. Larsen, G.B. Stringfellow, H. Lundt, P.C.Taylor // *J. Crystal Growth* **97**, (408)1986).
- 48.M.J. Cherng, G.B. Stringfellow, D.W. Kisker, A.K. Srivastava, J.L. Zyskind // *J. Appl. Phys. Lett.* **48**, 419 (1986).
- 49.S.W. Li, Y.X. Jin, B.L. Zhang, YQ. Ning, T.M. Zhou, H. Jiang, G. Yuan // *Solid State Commun.* **97**, 975 (1996).
- 50.R.M. Biefeld, S.R. Kurtz, S.A. Casalnuovo // *J. Crystal Growth* **124**, 401 (1992)
- 51.S.R. Kurtz, G.C. Osbourn, R.M. Biefeld, L.R. Dawson, H.J. Stein // *J. Appl. Phys. Lett.* **52**, 831 (1988).
- 52.. R.M. Biefeld // *J. Crystal Growth* **77**, 392 (1986).

- 53.S.R. Kurtz, R.M. Biefeld, T.E. Zipperian // *Semicond. Sci. Technol.* **5**, S24 (1990)
- 54.Manijeh Razeghi and Binh-Minh Nguyen // *Rep. Prog. Phys.* **77**, 082401 (2014)
- 55.В.П. Хвостиков, О.А. Хвостикова, П.Ю.Газарян, М.З. Шварц, В.Д. Румянцев, В.М Андреев // *ФТП*, **38**, 988 (2004)
- 56.A. Aardvark, N.J. Mason, P.J. Walker // *Prog. Crystal Growth Character. Mater.* **35**, 207 (1997).
- 57.G.J. Bougnot, F.M.H. Delannoy, F. Pascal, P. Grosse, A. Gianni, J. Kaoukab, J. Bougnot, R. Fourcade, P.J. Walker, N.J. Mason, B. Lambert // *J. Crystal Growth* **107**, 50 (1991).
- 58.C.A. Wang, H.K. Choi, G.W Turner, D.L. Spears, M.J. Manfra, G.W.Charache // in: *Proceedings of the Third NREL Conference on Thermophotovoltaic Generation of Electricity*, AIP, Vol. **401**, Woodbury, NY, 75 (1997)
- 59.C.A. Wang // *J. Crystal Growth* **191**, 631 (1998)
- 60.C.A. Wang, H.K. Choi, S.L. Ransom, G.W Charache, L.R. Danielson, D.M. DePoy // *J. Appl. Phys. Lett.* **75**, 1305 (1999).
- 61.H.K. Choi, C.A. Wang, G.W. Turner, M.J. Manfra, S.L. Spears, G.W. Charache, L.R. Danielson, D.M. DePoy // *J. Appl. Phys. Lett.* **71**, 3758 (1997).
- 62.S.R. Kurtz, R.M. Biefeld, L.R. Dawson, K.C. Baucom, A.J. Howard // *J. Appl. Phys. Lett.* **64**, 812 (1994)
- 63.S.R. Kurtz, R.M. Biefeld, A.A. Allerman, A.J. Howard, M.H. Crawford, M.W Pelczynski // *J. Appl. Phys. Lett.* **68**, 1332 (1996).
- 64.C.A. Wang, K.F. Jensen, A.C. Jones, H.K. Choi // *J. Appl. Phys. Lett.* **68**, 400 (1996)
- 65.C.A. Wang, H.K. Choi // *J. Electron. Mater.* **26**, 1231 (1997).
- 66.C.A. Wang, H.K. Choi // *J. Appl. Phys. Lett.* **70**, 802 (1997).
- 67.C.A. Wang, H.K. Choi // *Electron. Lett.* **32**, 1779 (1996).

- 68.D.L. Partin, L. Green, J. Heremans // *J. Electron. Mater.* **23**, 75 (1994).
- 69.D.L. Partin, J. Heremans, C.M. Thrush // *J. Vac. Sci. Technol. B* **17**, 1267 (1999).
- 70.S.R Watkins, O.J. Pitts, C. Dale, X.G. Xu, M.W. Dvorak, N. Matine, C.R. Bolognesi // *J. Crystal Growth* **221**, 59 (2000).
- 71.B.T. McDermott, E.R. Gertner, S. Pittman, C.W. Seabury, M.F. Chang, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1386 (1996).
- 72.S.R Watkins, O.J. Pitts, C. Dale, K.L. Kavanagh, V Fink, E. Chevalier, S. Hummel // N. Moll, in: *Proceedings of the 10th Biennial Workshop on Organometallic Vapor Phase Epitaxy, San Diego, CA, 11-15 March 2001.*
- 73.J.T. Hall, M.M. Moriwaki, R.M. Biefeld // *J. Electron. Mater.* **19**, 815 (1990).
- 74.K. Taira, K. Funato, F. Nakamura, H. Kawai // *J. Appl. Phys.* **69**, 4454 (1991).
75. U.M. Khan-Cheema, N.J. Mason, P.J. Walker, P.C. Klipstein, G. Hill // *J. Phys. Chem. Solids* **56**, 463 (1995).
- 76.R.K. Jain, D.J. Flood // *Transactions of the ASME*, v.**115**, 106 (1993).
- 77.L.M. Fraas, "High-efficiency III-V multijunction solar cell" ed. L.D. Partain, J.Willey and Sonc. Inc. 1995, p.143-161
- 78.Ю.П.Пшеничников «Выявление тонкой структуры кристаллов» // *Справочник: М. «Металлургия», 1974, 528с.*
- 79.E. Papis, A. Kudła, T.T. Piotrowski, K. Gołaszewska, E. Kaminska, A. Piotrowska // *Mater. Sci. in Semic. Proc.* **4**, 293 (2001).
- 80.I.E. Berishev, F. De Anda, V.A. Mishournyi, J. Olvera, N.D. Ilyinskaya, V.I. Vasilyev // *J. of the Electrochem. Soc.*, v. 142(10), pp. L189-191 (1995).
- 81.D. S. Cao, C. H. Chen, C. W. Hill, S. H. Li, G. B. Stringfellow, D. C. Gordon, D. W. Brown, and B. A. Vaarstra // *J. Electron. Mater* **21** 583 (1992).
- 82.R. J. Menna, D. R. Capewell, R. U. Martinelli, W Ayers, R. Moulton // J.Palmer, and G. Olsen, *J. Cryst. Growth* **141** 310 (1994).

- 83.L.M. Fraas, P.S. McLeod, L.D. Partain and J.A. Cape // *J. Appl. Phys.* **61**, 2861 (1987).
- 84.O.Sugiura and M. Matsumura // *Jpn. Appl. Phys* **24**. L925 (1985)
- 85.F. Scheffer, „Metallorganische Gasphasenepitaxie (MOVPE) für Varaktordioden in monolithisch integrierten Mikrowellenoszillatoren“, Diplomarbeit // Universität Duisburg, 1989.
- 86.C. A. Larsen, S. H. Li, and G. B. Stringfellow // *Chem. Mater* **3**, 39 (1991).
- 87.R. M. Biefeld and G. A. Hebner // *J. Appl. Phys. Lett.* **57**, 1563 (1990).
- 88.J.Touskova, D.Kindl, B.Blahitka, J.Tousek, E.Hulicius, J.Pangrac, E.Samochin, T. Simecek, Z. Vyborny // *Solid-State Electronics* **47**, 1471 (2003).
- 89.Z. Kollonitsch, K. Moller, H.-J. Schimper, Ch. Giesen, M. Heuken, F. Willig, T. Hannappel // *J. Crystal Growth* **261**, 289 (2004).
- 90.C.A.Wang, D.A.Shiau, A.Lin // *J. Crystal Growth*, **261**, 385 (2004).
- 91.A.Subekti, E.M.Goldys, T.L.Tansley // *J. of Phys. and Chem. of Sol.* **61**, 537 (2000).
- 92.M.C.Wu, C.C.Chen // *J. Appl. Phys.*, **73**, 8495 (1993).
- 93.M.C.Wu, C.C.Chen // *J. Appl. Phys.*, **72**, 4275 (1992).
- 94.M. Hakala, M. J. Puska, and R. M. Nieminen // *J. Appl. Phys.*, **91**, 4948 (2002)
- 95.F. Dimroth, C. Agert and A.W. Bett // *J. Crystal Growth* **248**, 265 (2003)
- 96.В.П. Хвостиков, С.В. Сорокина, Н.С. Потапович, О.А. Хвостикова, А.С. Власов, Е.П. Ракова, В.М. Андреев // *ФТП*, **42**, 1198 (2008).
- 97.C.B. Cooper, R.R. Saxena, M.J. Ludowise // *J. Electron. Lett.* **16**, 892 (1980).
- 98.D.S. Cao, Z.M. Fang, G.B. Stringfellow // *J. Crystal Growth* **113**, 441 (1991).

99. M. Leroux, A. Tromson-Carli, P. Gibart, C. Verie, C. Bernard, M.C.Schouler // *J. Crystal Growth* **48**, 367 (1980).
100. Ж.И. Алфёров, В.М. Андреев, В.Д. Румянцев // *ФТП*, **38**, 937 (2004).
101. Zh.I.Alferov, V.M.Andreev, V.D.Rumyantsev // Eds.: V.Petrova-Koch, R.Hezel, A.Goetzberger, *Springer Series in Optical Sciences*, **140**, 101 (2008).
102. G.A. Sai-Halasz et. al. // *Phys. Rev.B*, **18**, 2812 (1978).
103. M. Altarely et. al. // *Phys. Rev. B*, **35**, 9867, (1987).
104. M. Razeghy et al. // *Proc. SPIE*, **6940**, 694009 (2008).
105. N. Bertu et. al. // *JAP*, **85**, 1989 (1998).
106. J. Luo et al. // *Phys. Rev. B*, **41**, 7685, (1990).
107. R.V. Levin et. al. // *Tech. Letters*, **42**, 79, (2016).
108. M.A. Afrailov et. al. // *Semicond.*, **24**, 876 (1990).
109. M.P. Mikhailova et. al. // *Semic. Sci. Tech.*, **9**, R109, (1994).
110. В.В. Тарасов, Ю.Г. Якушенков. «Современные проблемы инфракрасной техники», М.: Изд. МИИГА и К, 2011. 84 с.
111. Georgy G. Zegrya and Aleksey D. Andreev // *Appl. Phys. Let.* **67**, 2681 (1995).
112. А.М. Филачев, И.И. Таубкин, М.А. Тришенков. «Твердотельная фотоэлектроника. Фотодиоды», М.: Физматкнига, 2011. 448 с.
113. N. Gautam, M. Naydenkov, S. Myers, A. V. Barve, E. Plis, T. Rotter, L. R. Dawson, and S. Krishna // *Appl. Phys. Let.*, **98**, 121106 (2011).
114. Р.В.Лёвин, А.С.Власов, Н.В.Зотова, Б.А.Матвеев, Б.П. Пушный, В.М.Андреев // *ФТП*, **40**, 1427 (2006).