

На правах рукописи



СОБОЛЕВ Максим Сергеевич

**ГЕТЕРОЭПИТАКСИЯ УПРУГОНАПРЯЖЕННЫХ,
УПРУГОКОМПЕНСИРОВАННЫХ И МЕТАМОРФНЫХ СЛОЕВ ТВЕРДЫХ
РАСТВОРОВ A^3B^5 и A^3B^5-N НА ПОВЕРХНОСТИ GaAs, GaP и Si**

специальность

01.04.01 – Приборы и методы экспериментальной физики

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург – 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет Российской академии наук»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, член-корреспондент РАН,
Егоров Антон Юрьевич

Официальные

Иванов Сергей Викторович

оппоненты:

доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, заведующий лабораторией Квантоворазмерных гетероструктур

Одноблюдов Максим Анатольевич

кандидат физико-математических наук, Объединенный научно-технологический институт НИУ, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», исполнительный директор

Ведущая организация: **Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики»**

Защита состоится «18» декабря 2015 г., в 12.00 на заседании диссертационного совета Д002.034.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт аналитического приборостроения Российской академии наук (ИАП РАН) по адресу 198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, д.31-33, лит.А.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИАП РАН по тому же адресу и на сайте www.iai.rssi.ru или www.iairas.ru.

Автореферат разослан «__» _____ 2015 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д002.034.01,
доктор физико-математических наук



Буляница А.Л.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Успехи по созданию новых эффективных полупроводниковых приборов, с характеристиками, отвечающими современному уровню развития полупроводниковой науки и техники, в настоящее время, напрямую связаны с гетероэпитаксией упругонапряженных, упругокомпенсированных и метаморфных слоев твердых растворов A^3B^5 и A^3B^5-N на доступных подложках (GaAs, GaP и Si), как метода, позволяющего получать новые композитные материалы.

Разработка новых композитных материалов, как на основе традиционных твердых растворов A^3B^5 , так и на основе новых азотосодержащих твердых растворов A^3B^5-N с малой мольной долей азота, методов создания, и исследование их физических свойств несомненно актуальная задача, решение которой обеспечивает практическую реализацию приборов микро- и оптоэлектроники с улучшенными характеристиками. К таким приборам относятся высокочастотные транзисторы с высокой подвижностью электронов, высокоэффективные преобразователи солнечного излучения, светоизлучающие гибридные гетероструктуры на основе кремния и твердых растворов A^3B^5 .

Эпитаксия метаморфных гетероструктур твердых растворов A^3B^5 на поверхности арсенида галлия перспективна для практической реализации высокочастотных (до 100 ГГц и более) транзисторов с улучшенными мощностными характеристиками.

Актуальность направления эпитаксии азотосодержащих твердых растворов A^3B^5-N с малой мольной долей азота на поверхности арсенида галлия связано с возможностью реализации солнечных элементов с рекордным КПД, более 40%.

Успехи по созданию светоизлучающих гибридных гетероструктур на основе кремния и твердых растворов A^3B^5 напрямую связано с развитием методов эпитаксиального выращивания твердых растворов A^3B^5 и A^3B^5-N на поверхности кремния. Эпитаксия твердых растворов A^3B^5 и A^3B^5-N на поверхности кремния является одной из важных задач, поставленных в настоящей работе, поскольку направлена на решение существующей проблемы интеграции технологии соединений A^3B^5 и кремниевой технологии, и создания оптоэлектронных приборов на основе кремния.

В связи с несомненной актуальностью, обсуждавшихся выше проблем, была сформулирована цель настоящей диссертационной работы.

Цель работы заключалась в проведении исследования физических аспектов гетероэпитаксии твердых растворов A^3B^5 и A^3B^5-N на поверхности GaAs, GaP и Si методом молекулярно-пучковой эпитаксии, а также исследование физических свойств упругонапряженных, упругокомпенсированных и метаморфных слоев твердых растворов A^3B^5 и A^3B^5-N и приборов на их основе.

Достижение цели работы потребовало решения следующих основных задач:

1. Разработка конструкции полупроводниковой наногетероструктуры InAlGaAs/InAlAs/InAs метаморфного буферного слоя на подложке арсенида галлия;
2. Разработка технологии роста полупроводниковой наногетероструктуры InAlGaAs/InAlAs/InAs метаморфного буферного слоя на подложке арсенида галлия методом молекулярно-пучковой эпитаксии;

3. Исследование шероховатости поверхности и структурных свойств метаморфных наногетероструктур на поверхности арсенида галлия;
4. Разработка технологии изготовления упругокомпенсированных гетероструктур InGaAsN фотоэлектрических преобразователей методом цифровой эпитаксии на подложке GaAs;
5. Исследовать влияние основных параметров эпитаксиального процесса на свойства и элементный состав твердых растворов GaPAsN: зависимость состава тройного твердого раствора GaAsP от рабочих параметров газового разряда, влияние температуры эпитаксии на коэффициент встраивания атомарного азота в эпитаксиальный слой, влияние скорости эпитаксии на содержание азота в слоях GaAsN;
6. Разработка технологических основ создания гетероструктур прямозонных светоизлучающих полупроводниковых твердых растворов GaPN решеточно-согласованных с кремнием на подложках фосфида галлия, наиболее близких к кремниевым подложкам по параметру кристаллической решетки;
7. Разработка технологических основ формирования методом молекулярно-пучковой эпитаксии переходного зародышевого слоя фосфида галлия на поверхности кремниевой подложки;
8. Разработка технологических основ создания упругонапряженных светоизлучающих гетероструктур полупроводниковых твердых растворов GaPN решеточно-согласованных с кремнием на подложках кремния с зародышевым слоем фосфида галлия, методом молекулярно-пучковой эпитаксии;
9. Проведение исследований светоизлучающих диодов GaPN(As) на подложке кремния;
10. Разработка технологии изготовления упругонапряженных гетероструктур GaPNAs/Si многопереходных солнечных элементов методом молекулярно-пучковой эпитаксии;
11. Проведение исследования свойств многопереходных солнечных элементов на основе твердых растворов GaPNAs.

Научная новизна работы

1. Впервые показано, что используя наногетероструктуры оригинальной конструкции метаморфного буферного слоя можно добиться подавления проникновения дислокаций в активную область наногетероструктуры транзистора с высокой подвижностью электронов и подавления процесса развития микрорельефа поверхности во время процесса эпитаксии, приводящее к уменьшению шероховатости поверхности и гетерограниц наногетероструктуры, что снижает рассеяние носителей заряда на шероховатостях гетерограницы и способствует повышению подвижности носителей заряда двумерного электронного газа;
2. Впервые методом «цифровой» эпитаксии получены транзисторы с высокой подвижностью электронов для миллиметрового диапазона на поверхности GaAs с метаморфным буферным слоем оригинальной конструкции с высокими значениями концентрации, более $3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$, и подвижности носителей заряда, более $8800 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, в проводящем канале;

3. Впервые продемонстрировано, что спектральный отклик гетероструктур твердых растворов InGaAsN и GaPAsN с p-n переходом, зафиксированный при комнатной температуре, свидетельствует о многозонном поглощении оптического излучения в таких материалах;
4. Впервые продемонстрирована принципиальная возможность создания фотоэлектрического преобразователя с внешней квантовой эффективностью более 75% на основе периодических гетероструктур InAs/GaAsN, с пространственным разделением слоев, содержащих In и N, с шириной запрещенной зоны 1эВ и параметром кристаллической решетки 5.653 Å;
5. Впервые продемонстрированы светоизлучающие диоды на основе упругонапряженной гетероструктуры GaPN(As) на подложке кремния с длиной волны излучения 647-654 нм и полушириной спектральной полосы 100 нм при комнатной температуре измерения.
6. Впервые получен трехпереходный солнечный элемент на основе упругонапряженной гетероструктуры GaPNAs на подложке кремния со спектральной чувствительности в диапазоне 350-1200 нм и повышенным напряжением холостого хода 2.2 В.

Практическая значимость работы

Продemonстрирована применимость разработанных технологических методов и конструкций наногетероструктур для создания эффективных приборов:

- транзисторы с высокой подвижностью электронов для миллиметрового диапазона на подложке GaAs с метаморфным буферным слоем оригинальной конструкции с концентрацией носителей заряда в канале не менее $3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ и подвижностью носителей заряда $8800 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$;
- фотоэлектрические преобразователи с внешней квантовой эффективностью более 75% на основе периодических гетероструктур InAs/GaAsN, с пространственным разделением слоев, содержащих In и N, с шириной запрещенной зоны 1эВ и параметром кристаллической решетки 5.653 Å;
- светоизлучающие диодные гетероструктуры видимого спектрального диапазона (647-654 нм) на подложке кремния;
- трехпереходные солнечный элемент на основе упругонапряженной гетероструктуры GaPNAs на подложке кремния со спектральной чувствительности в диапазоне 350-1200 нм и повышенным напряжением холостого хода 2.2 В.

Научные положения, выносимые на защиту

1. Метод «цифровой» эпитаксии буферных слоев, на основе твердых растворов InGaAlAs и монослойных вставок InAs обеспечивает создание виртуальных подложек с величиной параметра кристаллической решетки в диапазоне от GaAs до InP и реализацию на их поверхности гетероструктур транзисторов миллиметрового диапазона с высокими значениями концентрации, более $3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$, и подвижности носителей заряда, более $8800 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, в проводящем канале.

2. Метод «цифровой» эпитаксии обеспечивает создание фотоэлектрических преобразователей с внешней квантовой эффективностью более 75% на основе периодических гетероструктур InAs/GaAsN, с

пространственным разделением слоев, содержащих In и N, с шириной запрещенной зоны 1эВ и параметром кристаллической решетки 5.653 Å;

3. Метод прямой молекулярно-пучковой эпитаксии твердых растворов GaPAsN на поверхности кремния позволяет создавать светоизлучающие диодные гетероструктуры видимого спектрального диапазона (647-654 нм) и гетероструктуры трехпереходных фотоэлектрических преобразователей со спектральной чувствительностью в диапазоне 350-1200 нм и повышенным напряжением холостого хода до 2.2 В;

4. Спектр квантовой эффективности преобразования оптического излучения pin-гетероструктурами твердых растворов InGaAsN и GaPAsN при комнатной температуре, свидетельствует о многозонном поглощении оптического излучения в таких материалах.

Апробация работы

Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на Всероссийских и международных конференциях и симпозиумах:

- XV международный симпозиум «Нанопизика и нанопэлектроника» (Нижний Новгород, 14-18 марта 2011г.);
- Пятый Всероссийский форум студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и инновации в технических университетах» (Санкт-Петербург, 27 сентября-1 октября 2011г.);
- 2nd International School on Surface Science “Technologies and Measurements on Atomic Scale” (Сочи, 1-8 октября, 2012г.);
- 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (Варшава, Польша, 11-16 августа, 2013г.);
- 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (Париж, Франция, 30 сентября – 4 октября, 2013г.);
- XV всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и нанопэлектронике (Санкт Петербург, 25 – 29 ноября 2013 г.);
- 29th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition Амстердам, Голландия, 22-26 сентября, 2014г.);
- 2nd International School and Conference “Saint-Petersburg OPEN 2015” (Санкт-Петербург, 6-8 апреля, 2015г.).

Публикации

Перечень публикаций, раскрывающих основное содержание работы, содержит 18 печатных работ, в том числе 9 научных статей в рецензируемых журналах, 8 работ в материалах конференций и один патент.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Общий объем работы составляет 169 страниц, включая 62 рисунка, 8 таблиц и список цитируемой литературы из 72 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулирована цель диссертации, отражены новизна и практическая значимость, приведены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава носит обзорный характер. В **разделе 1.1** обсуждаются преимущества и недостатки транзисторных структур на подложках InP по сравнению со структурами на подложках GaAs. Преимуществом гетероструктур на подложках InP является возможность использовать слои с более высоким содержанием индия (типичная молярная доля 0.5 в случае подложки InP, против 0.2 в случае подложки GaAs). Вследствие этого, больший разрыв зоны проводимости на гетерогранице канал/барьер, а также меньшая эффективная масса электронов, в модулированно-легированных гетероструктурах, позволяет получать более высокую плотность ($> 2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$) и большую подвижность ($> 10\,000 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$) электронов в двумерном газе, образующемся вблизи гетерограницы [1]. Однако подложки InP, по сравнению с GaAs, обладают существенными недостатками: меньший размер коммерчески доступных пластин, высокая хрупкость (затрудняет производство приборов на их основе и снижает выход годных приборов по причине раскалывания пластин в ходе их обработки) и значительно более высокая стоимость (существенно повышает себестоимость изготовления транзисторных структур). В связи с этим актуальной задачей является разработка альтернативного гетероструктурам на фосфиде индия подхода - создание так называемых метаморфных гетероструктур на подложках GaAs, приборные характеристики которых не уступали бы характеристикам гетероструктур на подложках InP. Описаны ранее реализованные варианты формирования метаморфного буферного слоя, при переходе от постоянной решетки GaAs к постоянной решетки InP [2].

В **разделе 1.2** представлен обзор литературы по фундаментальным физическим свойствам упругонапряженных и упругокомпенсированных полупроводниковых соединений A^3B^5-N с малой молярной долей азота [3]. Рассмотрены приборы на основе гетероструктур A^3B^5-N , выращенные на подложках GaAs, GaP и Si [4-6]. В **разделе 1.3** обсуждаются основные проблемы эпитаксиального роста A^3B^5 и A^3B^5-N структур на кремнии такие как: различное число валентных электронов, различие постоянных решеток, различие коэффициентов теплового расширения [7]. В **разделе 1.4** рассматривается метод так называемого цифрового (“digital alloying”) формирования квантоворазмерных гетероструктур (ГС) в виде сверхрешеток (СР) с толщиной составляющих слоев ~ 1 монослоя (МС) [8]. С помощью этого метода были получены метаморфные, упругонапряженные и упругокомпенсированные гетероструктуры на подложках GaAs, GaP и Si.

Во **второй главе** приведено описание экспериментальных методов, использованных в диссертационной работе. В **разделе 2.1** представлена принципиальная схема реактора и внешний вид установок молекулярно-пучковой эпитаксии компании VEECO GenIII (США) и RIBER MBE 49 (Франция). Для научно-исследовательских работ характерно использование установок с горизонтальным эпитаксиальным реактором (VEECO GenIII), для промышленной технологии молекулярно-пучковой эпитаксии характерно использование установок с вертикальным эпитаксиальным реактором (RIBER MBE 49). В **разделе 2.2** приведены основные особенности выращивания азотсодержащих соединений с

использованием газоразрядного источника атомарного азота. В разделе 2.3 рассмотрено влияние основных параметров эпитаксиального процесса на свойства и элементный состав твердых растворов GaPAsN.

В третьей главе рассматриваются структурные и оптические свойства механически напряженных слоев A^3B^5 и A^3B^5N на поверхности GaAs, GaP. В разделе 3.1 продемонстрирована наногетероструктура метаморфного буферного слоя специальной оригинальной конструкции, выращенная методом МПЭ на эпитаксиальной установке RIBER MBE 49 (Франция). Метаморфный буфер выращивается таким образом, что большинство дислокаций не распространяется в направлении роста, а содержится лишь внутри переходного слоя. Метаморфный буферный слой выполняет две функции. Первая – он изменяет постоянную решетки от подложки GaAs к активному слою с большим содержанием индия. Вторая – он захватывает дислокации и препятствует их попаданию в канал.

На рис. 1а представлено схематическое изображение наногетероструктуры метаморфного буферного слоя специальной оригинальной конструкции. Параметр решетки стартового слоя, a_1 , определяется параметром кристаллической решетки четверного твердого раствора $In_{1-y-x}Al_yGa_xAs$ и существенно превосходит параметр решетки арсенида галлия. Параметр решетки финального слоя, a_2 , определяется параметром кристаллической решетки тройного твердого раствора $In_{1-y}Al_yAs$ слоев. Типичные значения для перехода к параметру решетки близкому к параметру решетки InP – $In_{0.352}Al_{0.324}Ga_{0.324}As$ и $In_{0.520}Al_{0.480}As$. Промежуточные слои формируются посредством выращивания сверхрешеток $In_{1-y-x}Al_yGa_xAs/In_{1-y}Al_yAs$ с различным периодом и толщинами чередующихся слоев. В результате этого, средний параметр решетки ступенчато увеличивается по мере формирования промежуточных слоев. Дополнительно, в начале каждого ступенчатого увеличения постоянной кристаллической решетки, в метаморфный буферный слой вводятся сверхтонкие слои InAs, формирующие дислокации в начале ступени, а не по мере ее выращивания. Дополнительный технический результат, уменьшение времени выращивания наногетероструктуры метаморфного буфера, по сравнению с метаморфным буфером с плавно изменяющимся составом, и обеспечение высокой воспроизводимости наногетероструктуры метаморфного буфера достигается за счет того, что в процессе выращивания метаморфного буфера, прямо со стартового слоя, используются слои четверного твердого раствора, характеризующиеся повышенной скоростью выращивания, а температуры источников материалов и потоки элементов на поверхность эпитаксии не меняются, что позволяет сократить время роста метаморфного буфера и добиться высокой стабильности состава и толщины слоев наногетероструктуры. Кроме того, снижение температуры подложки при эпитаксиальном росте буферного слоя до $370^\circ C$ приводит к улучшению морфологии поверхности и резкому снижению числа прорастающих дислокаций. На рис. 1б представлено изображение поверхности метаморфной наногетероструктуры, полученной с помощью растрового микроскопа Supra 25 под углом 5° . Прорастающих дислокаций на этом рисунке визуально не наблюдается. Морфология поверхности значительно улучшилась по сравнению с другими конструкциями буферных слоев, шероховатость составляет единицы нанометров (2,8 нм). Таким образом, предложенная оригинальная конструкция

наногетероструктуры метаморфного буферного слоя позволяет реализовывать переходный метаморфный слой с низким числом порастающих дислокаций и малой шероховатостью поверхности, и далее на его поверхности транзисторную наногетероструктуру с требуемыми электрофизическими параметрами - концентрацией носителей заряда в канале не менее $3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ и подвижностью носителей заряда $8800 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$.

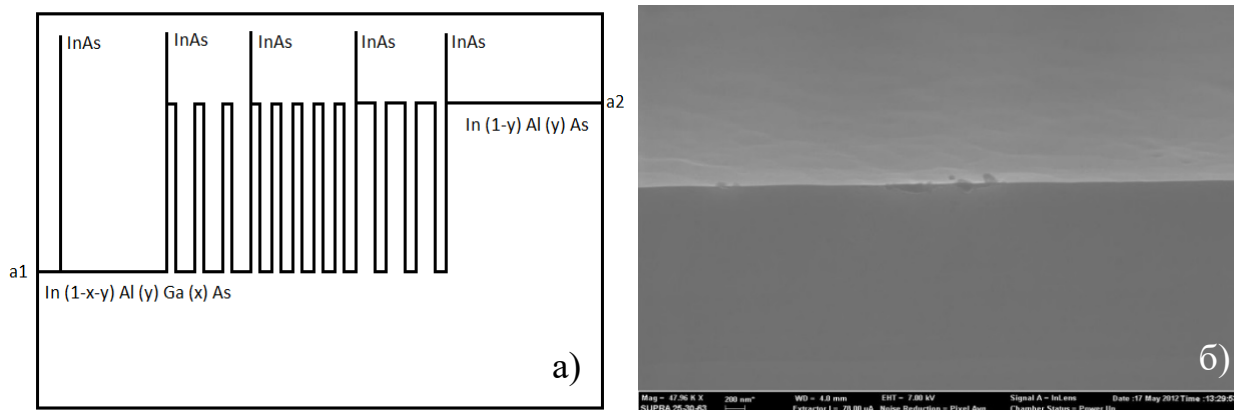


Рисунок 1. Схематическое изображение наногетероструктуры метаморфного буферного слоя – (а), изображение поверхности метаморфной гетероструктуры специальной оригинальной конструкции, полученной с помощью растрового микроскопа Supra 25 под углом 5 градусов – (б).

В разделе 3.2 представлено исследование упругокомпенсированных наногетероструктур InAs/GaAsN синтезированных на поверхности GaAs. В настоящей работе рассматривается весьма актуальное применение гетероструктур InGaAsN/GaAs в качестве многопереходных солнечных элементов (СЭ) с шириной запрещенной зоны 1эВ. При добавлении малого количества азота в слои GaAs происходит значительное уменьшение ширины запрещенной зоны (примерно 170 – 200 meV на каждый процент содержания азота). Как и в случае InGaAs, полупроводниковые соединения GaAsN имеют постоянную решетки, отличную от GaAs. Рост структурно-совершенных слоев таких соединений ограничен критической толщиной, по достижении которой происходит формирование дислокаций, снимающих механическое напряжение (так называемых дислокаций несоответствия). Для решения данной проблемы и создания структурно-совершенного слоя InGaAsN на подложке GaAs предлагается выращивать такие слои методом цифровых твёрдых растворов. В этом режиме выращивание слоя твердого раствора осуществляется путем последовательного циклического осаждения субмонослоев GaAsN и InAs методом МПЭ, а результирующий состав определяется соотношением их толщин. Данный метод позволяет внести необходимое количество индия в результирующий состав, позволяющее создавать упругие компенсации механических напряжений в слоях, не приводящее к срыву роста структурно-совершенного слоя.

На рис.2а представлен спектр фотолюминесценции наногетероструктуры InAs/GaAsN при комнатной температуре. Гетероструктура демонстрирует относительно интенсивную

фотолюминесценцию при комнатной температуре на длине волны 1200 нм. Данный факт означает, что значение ширины запрещенной зоны наногетероструктуры InGaAsN составляет 1.03 эВ. Исследование структур просвечивающим электронным микроскопом (ПЭМ) показывает относительно гладкую морфологию выращенной поверхности и резкие гетерограницы (рис.2б).

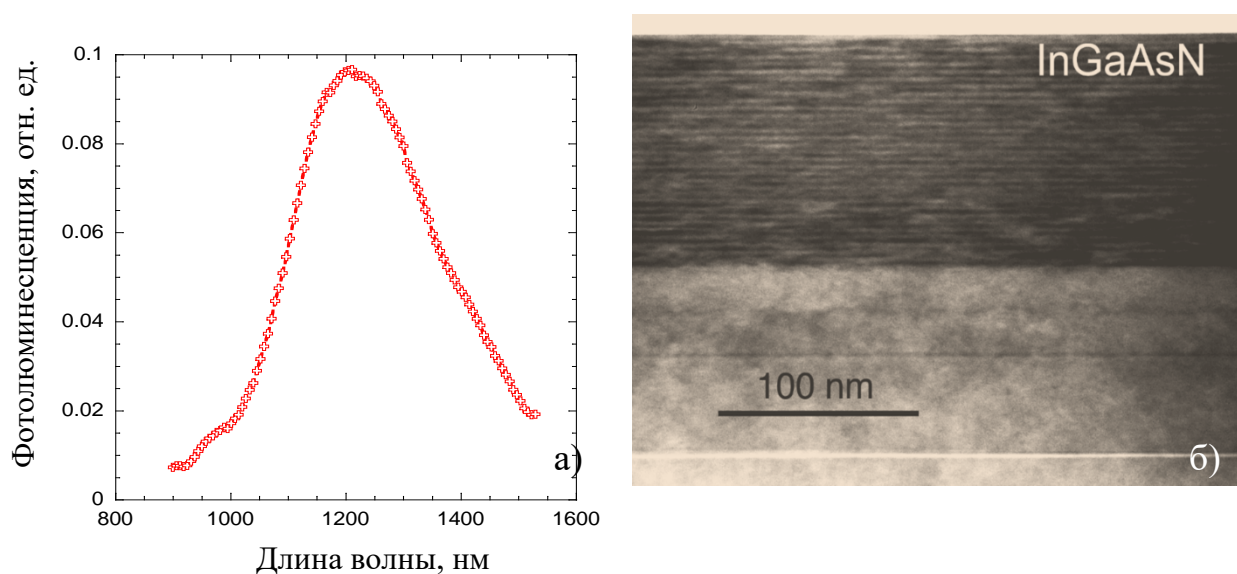


Рисунок 2. Спектр фотолюминесценции наногетероструктуры GaAsN/ InAs/GaAs при комнатной температуре – (а), изображение наногетероструктуры GaAsN/ InAs/GaAs, полученное просвечивающим электронным микроскопом – (б).

На рисунке 3а показан спектр квантовой эффективности гетероструктуры GaAs/GaInNAs. Максимальное значение внутреннего квантового выхода достигает 0,75 отн.ед. Спектр квантовой эффективности гетероструктур GaAs/GaInNAs демонстрируют два пика при 800 нм и 940 нм, а также плечо при 650 нм (рис. 3а). Измерения на отражение показывают, что спектры квантовой эффективности не связаны с интерференционными эффектами. Рассчитанная по ВАС модели (Band Anticrossing Model) [9] структура энергетических подзон зоны проводимости для соединения InGaNAs показана на рисунке рис.3б. Существуют три возможных перехода, при поглощении фотонов: 1) с уровня валентной зоны тяжелой/легкой дырки на уровень проводимости E_c с энергией перехода около 1 эВ; 2) с уровня валентной зоны спин-орбиты (so) на уровень проводимости E_c с энергией перехода около 1,34 эВ; 3) с уровня валентной зоны тяжелой дырки (или легкой дырки) на уровень проводимости E_c с энергией перехода около 1,8 эВ. Энергия перехода хорошо согласуется с особенностями спектра квантовой эффективности. Следовательно, длинноволновой области спектральной чувствительности СЭ с максимумом длины волны 940 нм соответствует переход с уровня валентной зоны тяжелой/легкой дырки на уровень проводимости E_c (1,05 эВ). Минимум на длине волны 900 нм свидетельствует о том, что с увеличением энергии поглощения спектр квантовой эффективности уменьшается. Второй максимум, на длине волны 800 нм, связан с увеличением спектр квантовой эффективности, когда энергия

поглощения достигает значения достаточного для перехода с уровня валентной зоны спин-орбиты (so) на уровень проводимости E_c . Коротковолновое плечо на 650 нм связано с дополнительным поглощением света, соответствующее переходу с уровня валентной зоны тяжелой/легкой дырки на уровень проводимости E_c .

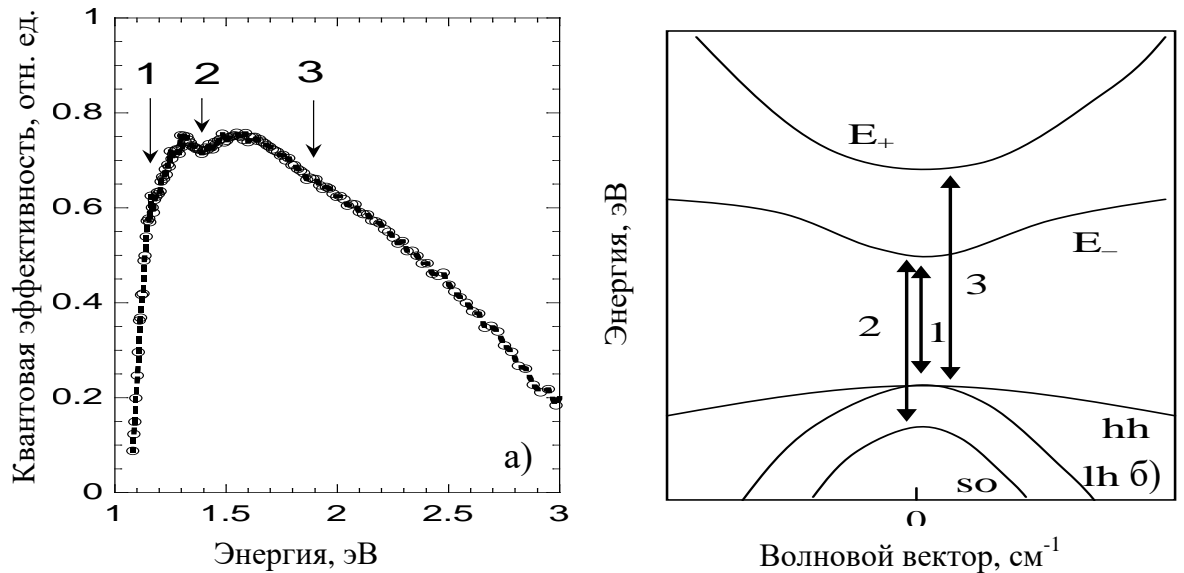


Рисунок 3. Спектр квантовой эффективности гетероструктуры GaAs/GaInNAs – (а) и расчётная структура энергетических подзон зоны проводимости для соединения GaInNAs по ВАС модели – (б).

В разделе 3.3 приведены исследования свойств твердых растворов GaPN, GaPAsN на поверхности GaP. По сравнению с коммерческими светодиодами на основе квантовых ям AlInGaP, светодиоды на основе $\text{GaP}_x\text{N}_y\text{As}_{1-x-y}$, потенциально, должны отличаться повышенной стабильностью длины волны излучения при увеличении инжекционного тока и температуры. Для исследования данного предположения, были выращены эпитаксиальные образцы наногетероструктур с квантовыми ямами $\text{GaP}_x\text{N}_y\text{As}_{1-x-y}$ на поверхности подложек GaP с кристаллографической ориентацией близкой к (100). Образцы представляли собой p-i-n диоды с квантовыми ямами $\text{GaP}_x\text{N}_y\text{As}_{1-x-y}$, толщиной 5 нм, разделенными барьерными слоями GaP. Проводящий электрод из CVD-графена был сформирован на поверхностном слое наногетероструктур. Фотография электролюминесценции образца светодиодной гетероструктуры GaAsPN/GaP с прозрачным электродом, сформированным из графена показана на рис.4а. Размеры образца 4x4 мм. Графен нанесен практически на всю поверхность образца. Размеры токопроводящей площадки, созданной путем нанесения токопроводящего клея содержащего серебряную пудру на поверхность графена 0.5x0.5 мм. Токопроводящая площадка обозначена цифрой 1, токоподводящий зонд обозначен цифрой 2. Излучение с длиной волны 650 нм выходит через прозрачный электрод и с торцов образца. Оценочные размеры области излучательной рекомбинации носителей заряда 1.3x1.3 мм. Оценочная дистанция растекания носителей заряда от края токопроводящей площадки 300-400 мкм. Поскольку толщина верхнего контактного слоя

наногетероструктуры легированного примесью р-типа всего 0.8 мкм, дистанция растекания носителей заряда в таком слое не превышает 10 мкм. Растекание носителей заряда от края токопроводящей площадки происходит в слое графена. Значительная дистанция растекания обеспечивается чрезвычайно низким электрическим сопротивлением слоя графена и высокой подвижностью носителей заряда.

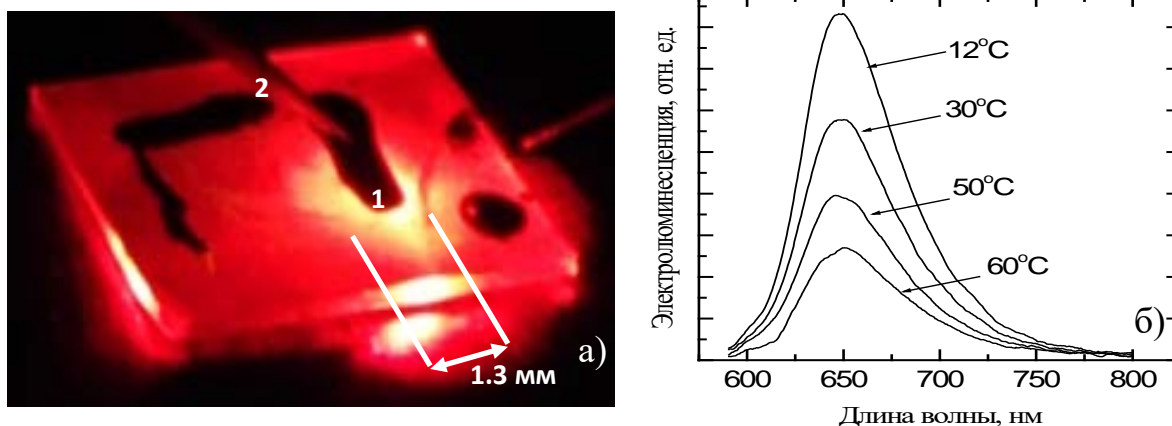


Рисунок 4. Фотография электролюминесценции образца светодиодной гетероструктуры GaAsPN/GaP с прозрачным электродом, сформированным из графена – (а), спектры электролюминесценции светодиодной гетероструктуры GaAsPN/GaP через прозрачный электрод, сформированный из графена при различных температурах теплоотвода – (б).

Спектры электролюминесценции светодиодной гетероструктуры GaAsPN/GaP через прозрачный электрод, сформированный из графена при различных температурах теплоотвода показаны на рис.4б. Спектры зарегистрированы при токе накачки 0.1А и температурах теплоотвода, 12-60°C, на котором помещен образец. Во всем диапазоне температур наблюдается интенсивная электролюминесценция с максимумом интенсивности вблизи длины волны 650 нм. С увеличением температуры наблюдается постепенное уменьшение интенсивности люминесценции, при этом спектральное положение и полуширина линии электролюминесценции практически не изменяется.

В четвертой главе продемонстрированы структурные и оптические свойства упругонапряженных слоев A^3B^5 и A^3B^5-N на поверхности Si. В разделе 4.1 исследован рост переходного зародышевого слоя фосфида галлия на поверхности кремниевой подложки. При эпитаксии твердых растворов A^3B^5N непосредственно на кремниевую подложку возникают технологические проблемы – при осаждении азотосодержащих слоев на поверхности кремния мгновенно образуются островки нитрида кремния, и дальнейший рост совершенного кристалла A^3B^5N не представляется возможным. Создание на поверхности кремния тонкого буферного слоя A^3B^5 , не содержащего азот, решает указанную проблему. Решеточное рассогласование между GaP и Si менее 0,37%, что делает соединение GaP подходящим кандидатом для буферного слоя. Вторая проблема связана с образованием антифазных областей в процессе выращивания эпитаксиального слоя материалов A^3B^5 на подложке Si. Между двумя антифазными областями возникает граница. Эта граница может быть электрически активной и являться центром безызлучательной рекомбинации, что губительно для приборов оптоэлектроники.

Использование вицинальных кремниевых подложек с разориентацией на 4° относительно поверхности (001) по направлению [110] приводит к быстрой аннигиляции антифазных областей, что позволяет получить при дальнейшей эпитаксии малодислокационный кристалл.

В разделе 4.2 представлены светоизлучающие диоды на основе твердых растворов GaPN(As) на подложках кремния. В качестве буферной области диода используется короткопериодная сверхрешетка GaPN/GaP, которая существенно улучшает морфологию последующих слоев. Буферная область легируется примесью р-типа и используется в качестве нижнего контактного слоя диода. В качестве активной области диода используется квантоворазмерная гетероструктура GaPN/GaPAsN. Слои GaPN играют роль барьеров, а слои GaPAsN – квантовых ям, в которых рекомбинируют носители заряда и испускаются фотоны. На рисунке 5а представлена фотография электролюминесценции образца светодиодной гетероструктуры GaAsPN/Si. Спектральные характеристики точечных светодиодов, зарегистрированные при помощи монохроматора при комнатной температуре, показаны на рис. 5б. Все диоды излучали на длине волны 642 нм. Полуширина спектральной полосы составляла 100 нм.

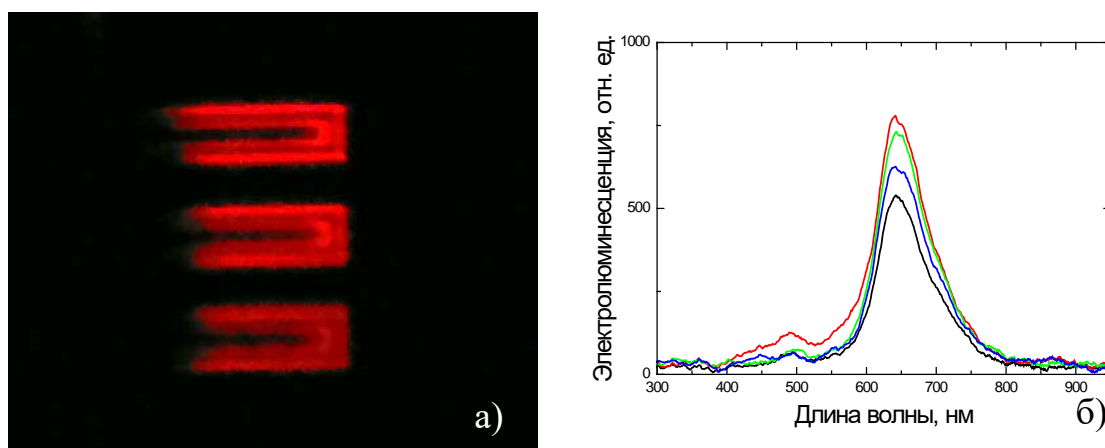


Рисунок 5. Фотография электролюминесценции образца светодиодной гетероструктуры GaAsPN/Si – (а), спектр электролюминесценции точечных светодиодов, сформированных из гетероструктуры GaPN (As)/Si с индиевыми контактами, при токе 250 мА – (б).

В разделе 4.3 исследованы свойства многопереходных GaPNAs/Si солнечных элементов, выращенных методом МПЭ. Потенциально достижимые значения КПД двухпереходные солнечные элементы, состоящие из перехода на основе GaPNAs с $E_g = 1,78$ эВ и перехода на основе Si, могут достигать КПД 30,3 %, а значения КПД для трехпереходных СЭ на основе решеточно-согласованных гетероструктур GaPNAs(2 эВ)/GaPNAs(1,5 эВ)/Si - 44,5 %, что не ниже теоретического предела для трехпереходных GaInP/GaAs/Ge СЭ (44,2 %).

Многопереходный солнечный элемент представляет собой цепочку из нескольких последовательно соединенных фотоактивных р-п переходов и туннельных диодов (n^{++} - p^{++} переходов) или промежуточных слоев, расположенных между слоями фотоактивных р-п переходов и выполняющих коммутирующую функцию для соединения верхних и нижних элементов в последовательную цепь.

Объединение нескольких р-п переходов в монолитной структуре двух или трехпереходного СЭ требует использования специальных методов для измерения спектральных характеристик, которые, прежде всего, позволили бы оптически и электрически исключать влияние одного или нескольких пассивных (не исследуемых) р-п переходов на характеристику исследуемого. На рисунке 6а представлены спектры внешней квантовой эффективности гетероструктуры двухпереходного солнечного элемента без просветляющего покрытия.

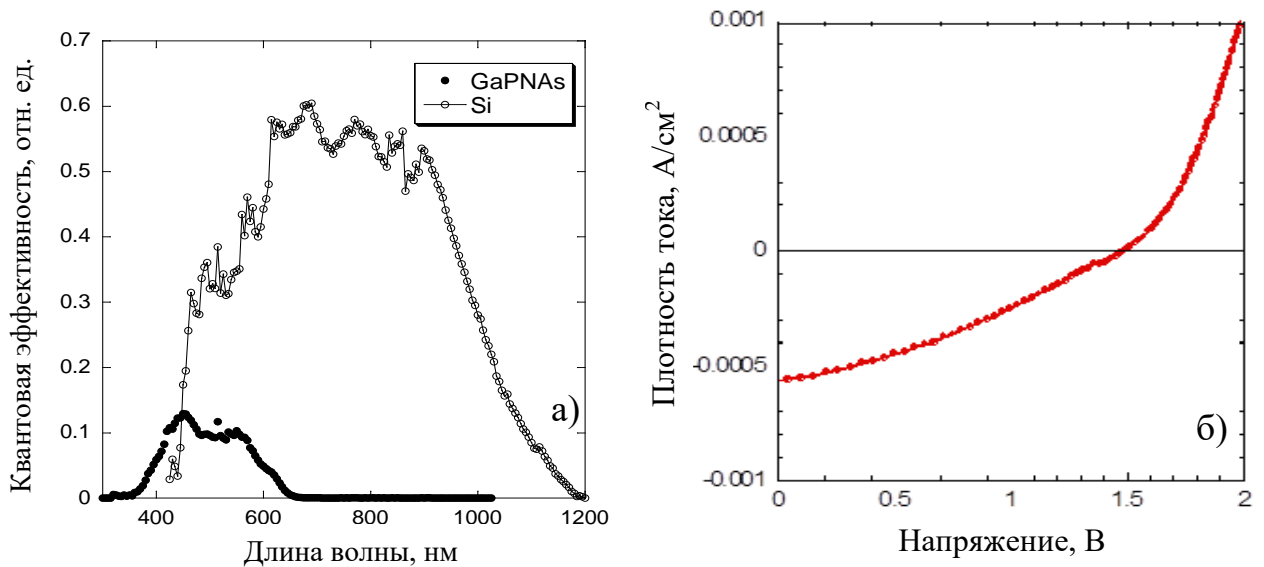


Рисунок 6. Спектры внешней квантовой эффективности двухпереходного солнечного элемента – (а), вольтамперная характеристика двухпереходного солнечного элемента при освещении AM1.5G 100 мВт/см² – (б).

Низкий уровень внешней квантовой эффективности верхнего перехода на основе GaPNAs обусловлен малой толщиной активного слоя в этом переходе – 0.2 мкм. В слое малой толщины поглощается малое количество фотонов и, следовательно, генерируется не достаточное количество электроно-дырочных пар для согласования по току двух переходов. Таким образом, значение тока короткого замыкания ограничено током, генерируемым верхним переходом. Вольтамперная характеристика гетероструктуры двухпереходного СЭ приведена на рисунке 6б. Видно, что вольтамперная характеристика имеет очень малое значение FF (60 %), обусловленное большим значением обратного темнового тока верхнего перехода. Напряжение холостого хода – 1.5 В. На рисунке 7а представлена типичная вольтамперная характеристика трехпереходного GaPN/GaPNAs/Si солнечного элемента при освещении AM1,5G 100 мВт/см². ВАХ трехпереходного СЭ имеет нормальный вид без перегибов и особенностей, что свидетельствует об отсутствии паразитных потенциальных барьеров и нормальной работе туннельных диодов. Достигнутое значение напряжения холостого хода 2.2 В. На рисунке 7б представлены типичные спектры внутреннего квантового выхода трехпереходного солнечного элемента. Видно, что область спектральной чувствительности находится в диапазоне (350-1200) нм.

Наблюдаемые особенности спектральных характеристик могут быть связаны со спецификой зонной структуры, характерной для разбавленных нитридов. Подобное поведение спектров квантовой эффективности с тремя особенностями наблюдалось для гетероструктур InGaAsN. Переход с энергией 1,9 эВ отвечает за переход свободных носителей из валентной зоны в нижнюю зону проводимости E_- . Как видно из рисунка 7б этот переход определяет длинноволновый край фоточувствительности гетероструктур на основе GaPNAs.

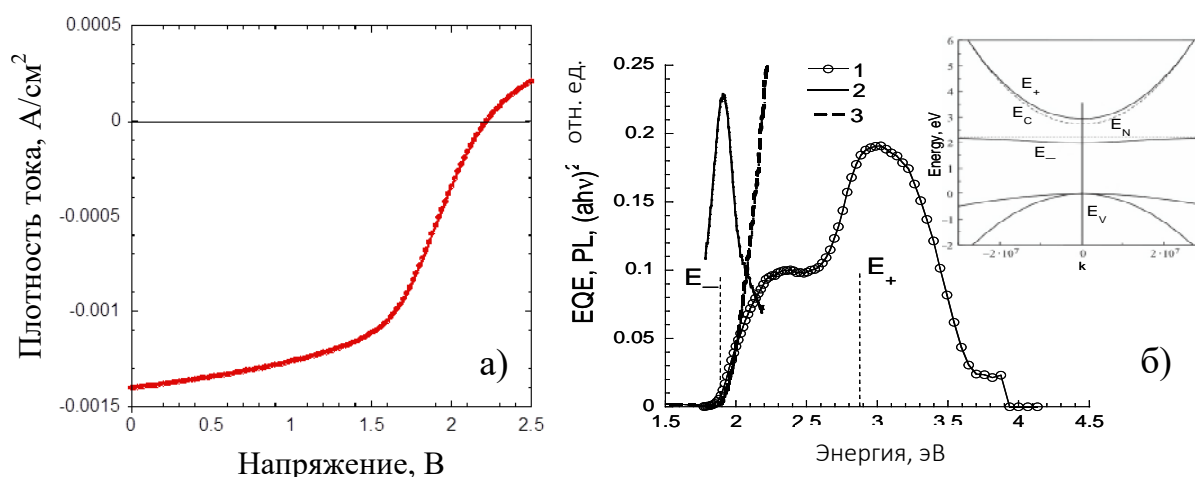


Рисунок 7. вольтамперная характеристика трехпереходного солнечного элемента при освещении AM1.5G 100 мВт/см^2 – (а), спектр внешней квантовой эффективности трехпереходного солнечного элемента и схематичное изображение зонной структуры твердого раствора GaPN (вставка) – (б).

Следовательно, наличие длинноволнового максимума обусловлено переходом из валентной зоны на уровень E_- зоны проводимости. При больших энергиях следует провал фоточувствительности, связанный с уменьшением вероятности этого перехода. Когда же энергия квантов становится достаточной для перехода из валентной зоны на уровень E_+ зоны проводимости, снова возрастает поглощение и на спектральной зависимости квантовой эффективности возникает второй максимум при меньших длинах волн. На рисунке 7б обозначены теоретические значения E_+ и E_- . Видно, что наблюдается небольшое несоответствие положения E_+ , которое может быть связано как с незначительным расхождением данных по составу твердого раствора, так и с неточностью определения параметра гибридизации GaPNAs. Однако, явно прослеживается общая тенденция по положению максимумов квантовой эффективности и положению зон проводимости E_+ и E_- , что подтверждает выдвинутое предположение о влиянии особенностей зонной структуры этого материала на спектральные характеристики структур на его основе.

В **заключении** приводятся основные достижения и результаты работы, которые состоят в следующем:

1. Разработана конструкция полупроводниковой наногетероструктуры InAlGaAs/InAlAs/InAs метаморфного буферного слоя на подложке арсенида галлия;

2. Разработана технология роста полупроводниковой наногетероструктуры InAlGaAs/InAlAs/InAs метаморфного буферного слоя на подложке арсенида галлия методом молекулярно-пучковой эпитаксии;
3. Исследованы шероховатость поверхности и структурные свойства метаморфных наногетероструктур на поверхности арсенида галлия;
4. Разработаны транзисторы с высокой подвижностью электронов на подложке GaAs с метаморфным буферным слоем оригинальной конструкции с концентрацией носителей заряда в канале не менее $3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ и подвижностью носителей заряда $8800 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$
5. Разработана технология изготовления упругокомпенсированных гетероструктур InGaAsN фотоэлектрических преобразователей методом цифровой эпитаксии на подложке GaAs;
6. Разработаны фотоэлектрические преобразователи с внешней квантовой эффективностью более 75% со светопоглощающей областью с шириной запрещенной зоны 1эВ и параметром кристаллической решетки 5.653 \AA на основе периодических гетероструктур InAs/GaAsN;
7. Исследовано влияние основных параметров эпитаксиального процесса на свойства и элементный состав твердых растворов GaPAsN: зависимость состава тройного твердого раствора GaAsP от рабочих параметров газового разряда, влияние температуры эпитаксии на коэффициент встраивания атомарного азота в эпитаксиальный слой, влияние скорости эпитаксии на содержание азота в слоях GaAsN;
8. Разработаны технологические основы создания гетероструктур прямозонных светоизлучающих полупроводниковых твердых растворов $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ решеточно-согласованных с кремнием на подложках фосфида галлия, наиболее близких к кремниевым подложкам по параметру кристаллической решетки;
9. Разработаны технологические основы формирования методом молекулярно-пучковой эпитаксии переходного зародышевого слоя фосфида галлия на поверхности кремниевой подложки;
10. Разработаны технологические основы создания упругонапряженных светоизлучающих гетероструктур полупроводниковых твердых растворов $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ решеточно-согласованных с кремнием на подложках кремния с зародышевым слоем фосфида галлия, методом молекулярно-пучковой эпитаксии;
11. Разработаны светоизлучающие диодные гетероструктуры видимого спектрального диапазона (647-654 нм) на подложке кремния;
12. Разработана технология изготовления упругонапряженных гетероструктур GaPNAs/Si многопереходных солнечных элементов методом молекулярно-пучковой эпитаксии;
13. Разработаны многопереходные фотоэлектрические преобразователи со спектральной чувствительности в диапазоне 350-1200 нм и повышенным напряжением холостого хода, до 2.2 В.
14. Показано, что поглощение оптического излучения при комнатной температуре на основании спектрального отклика в гетероструктурах твердых растворов InGaAsN и GaPAsN свидетельствует о многозонной структуре таких материалов.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. Егоров, А.Ю. Оптические свойства квантоворазмерных гетероструктур на основе твердых растворов $\text{GaP}_x\text{NyAs}_{1-x-y}$ [текст] / А.Ю. Егоров, Н.В. Крыжановская, М.С. Соколов // ФТП. –2011. –Т. 45. – С. 1209-1213;
2. Егоров, А.Ю. Оптические свойства четверных полупроводниковых твердых растворов $\text{GaN}_x\text{As}_y\text{P}_{1-x-y}$ [текст] / А.Ю. Егоров, Н.В. Крыжановская, Е.В. Пирогов, М.С. Соколов // «Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования». –2011. –Т. 6. –С. 19;
3. Бабичев А.В. Электролюминесценция наногетероструктур $\text{GaP}_x\text{NyAs}_{1-x-y}$ через прозрачный электрод, сформированный из CVD-графена [текст] / А.В. Бабичев, В.Ю. Бутко, М.С. Соколов, Е.В. Никитина, Н.В. Крыжановская, А.Ю. Егоров // ФТП. –2012. –Т. 46. –С. 815-819;
4. Никитина Е.В. Зависимость параметра гибридизации азотосодержащих твердых растворов GaPN от мольной доли азота [текст] / Е.В. Никитина, М.С. Соколов, Е.В. Пирогов, А.Ю. Егоров // Письма в ЖТФ. –2013. –Т. 39. –С. 81-87;
5. Лазаренко А.А. Молекулярно-пучковая эпитаксия азотосодержащих твердых растворов GaPN, GaPAsN и InGaPN [текст] / А.А. Лазаренко, Е.В. Никитина, Е.В. Пирогов, М.С. Соколов, А.Ю. Егоров // ФТП. –2014. –Т. 48. – С. 407-411;
6. Бабичев А.В. Сверхширокий спектр электролюминесценции светодиодных гетероструктур на основе полупроводниковых твердых растворов GaPAsN [текст] / А.В. Бабичев, А.А. Лазаренко, Е.В. Никитина, Е.В. Пирогов, М.С. Соколов, А.Ю. Егоров // ФТП. –2014. –Т. 48. – С. 518-522;
7. Лазаренко А.А. Фотолюминесценция гетероструктур со слоями $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ и $\text{GaP}_{1-x-y}\text{N}_x\text{As}_y$, выращенных на подложках GaP и Si методом молекулярно-пучковой эпитаксии [текст] / А.А. Лазаренко, Е.В. Никитина, М.С. Соколов, Е.В. Пирогов, Д.В. Денисов, А.Ю. Егоров // ФТП. –2015. –Т. 49. – С. 489-493;
8. Соколов М.С. Молекулярно-пучковая эпитаксия GaP на подложке Si [текст] / М.С. Соколов, А.А. Лазаренко, Е.В. Никитина, Е.В. Пирогов, А.С. Гудовских, А.Ю. Егоров // ФТП. –2015. –Т. 49. – С. 569-572;
9. Большаков А.С. Исследование структур с множественными квантовыми ямами InAs/GaAs методом спектроскопии электроотражения [текст] / А.С. Большаков, В.В. Чалдышев, А.В. Бабичев, Д.А. Кудряшов, А.С. Гудовских, И.А. Морозов, М.С. Соколов, Е.В. Никитина // ФТП. –2015. –Т. 49. – С. 1448-1452;
10. Егоров А.Ю. Оптические свойства четверных полупроводниковых твердых растворов $\text{GaN}_x\text{As}_y\text{P}_{1-x-y}$ [текст] / А.Ю. Егоров, Н.В. Крыжановская, Е.В. Пирогов, М.С. Соколов // Труды XV международного симпозиума «Нанофизика и наноэлектроника» – Нижний Новгород, 2011. –С. 494-495;
11. Бабичев А.В. Электролюминесценция наногетероструктур $\text{GaP}_x\text{NyAs}_{1-x-y}$ через прозрачный электрод, сформированный из CVD-графена [текст] / А.В. Бабичев, В.Ю. Бутко, М.С. Соколов, Е.В. Никитина, Н.В. Крыжановская, А.Ю. Егоров // Сборник материалов Секция VI «Физические науки»,

Пятый Всероссийский форум студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и инновации в технических университетах» – Санкт-Петербург, 2011. –С. 92-93;

12. Sobolev M.S. MBE growth of III-V-N materials on Si substrates (Рост методом МПЭ материалов III-V-N на подложке Si) [текст] // 2nd International School on Surface Science “Technologies and Measurements on Atomic Scale” – Sochi, 2012;

13. Lazarenko A.A. Structural and optical properties of GaPN(As) and InGaPN layers by MBE (Структурные и оптические свойства слоев GaPN(As) и InGaPN, выращенных методом МПЭ) [текст] / A.A. Lazarenko, E.V. Nikitina, E.V. Pirogov, M.S. Sobolev, A.Y. Egorov // 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, – Warsaw, 2013;

14. Nikitina E.V. GaAs/GaInNAs Heterojunctions for Multijunction Solar Cells (Гетеропереход GaAs/GaInNAs для многопереходных солнечных элементов) [текст] / E.V. Nikitina, A.S. Gudovskikh, D.A. Kudryashov, E.V. Pirogov, M.S. Sobolev, K.S. Zelentsov, A.Y. Egorov, Zh.I. Alferov // 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition – Paris, 2013. –P. 591-594;

15. Соболев М.С. Молекулярно-пучковая эпитаксия GaP на подложке Si [текст] / М.С. Соболев, А.Ю. Егоров // Тезисы докладов XV всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике – Санкт Петербург, 2013. –С. 17;

16. Gudovskikh A.S. Study of GaPN(As)/Si Multijunction Solar Cells Grown by MBE (Изучение многопереходных солнечных элементов GaPN(As)/Si, выращенных методом МПЭ) [текст] / A.S. Gudovskikh, A.I. Baranov, A.Y. Egorov, K.S. Zelentsov, D.A. Kudryashov, I.A. Morozov, E.V. Nikitina, E.V. Pirogov, M.S. Sobolev // 29th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition – Amsterdam, 2014. –P. 2040-2042;

17. Sobolev M.S. MBE growth of GaP epilayers on Si substrate (Рост эпитаксиальных слоев GaP на подложке Si методом МПЭ) [текст] / M.S. Sobolev, A.A. Lazarenko, E.V. Nikitina, E.V. Pirogov, A.S. Gudovskikh, A.Y. Egorov // 2nd International School and Conference “Saint-Petersburg OPEN 2015” – Saint-Petersburg, 2015. –P. 42-43;

18. Полупроводниковая наногетероструктура InAlGaAs/InAlAs/InAs метаморфного буферного слоя на подложке арсенида галлия: пат. 139673 Российская Федерация: МПК7 H01L29/737, B82B1/00 / А.Ю. Егоров, А.А. Лазаренко, Е.В. Никитина, Е.В. Пирогов, М.С. Соболев; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего профессионального образования и науки Санкт-Петербургский Академический университет - научно-образовательный центр нанотехнологий Российской академии наук. – № 2013120462/28; заявл. 30.04.2013; опубл. 20.04.2014.

Использованная литература.

- [1*] F. Capotondi Two-dimensional electron gas formation in undoped In_{0.75}Ga_{0.25}As/ In_{0.75}Al_{0.25}As quantum wells / F. Capotondi, G. Biasiol, I. Vobornik, L. Sorba, F. Giazotto, A. Cavallini, B. Fraboni // J. Vac. Sci. Technol. 2004 –V. 22. –P. 702.
- [2*] Naoki Hara. Improvement in Reliability of InP-Based HEMTs by Suppressing Impact Ionization / Naoki Hara, Naoya Okamoto, Kenji Imanishi, Tsuyoshi Takahashi, and Kozo Makiyama // Electronics and Communications in Japan, Part 2, 2007. –V. 90. –No. 5.
- [3*] D. G. Thomas et al. [Text] // Phys. Rev. Lett. – 1965. –V. 15. –P.857.
- [4*] Shan, W. [Text] / W. Shan, W. Walukiewicz, K.M. Yu, J.W. Ager, E.E. Haller, J.F. Geisz, D.J. Friedman, J.M. Olson, S.R. Kurtz, H.P. Xin, C.W. Tu // Phys. Status Solidi B. – 2001. –V. 223. –P.75.
- [5*] Kunert, B. [Text] / B. Kunert, K. Volz, W. Stolz. // Phys. Status Solidi B. – 2007. –V. 244. –P. 2730.
- [6*] W. Walukiewicz [Text] // Proc. of the 26th international Conference on Physics of semiconductors, Edinburg –2002: Conference Series number 171. –P.109.
- [7*] Ohlsson et al. [Text] // APPLIED PHYSICS LETTERS. – 2002. –V. 80(24). –P.4546-4548.
- [8*] J. D. Song [Text] / J. D. Song, D. C. Heo, I. K. Han, J. M. Kim, Y. T. Lee and S.-H. Park // Appl. Phys. Lett. 2004. –V. 84. –P. 873.
- [9*] Kent, P. R. C. [Text] / P. R. C. Kent and Alex Zunger. // Phys. Rev.B. 2001. –V. 64(11). P.–115208.