

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

*Научный руководитель:*  
*доктор физ.-мат. наук, чл.-корр. РАН,*  
*Егоров А.Ю.*

Санкт-Петербург – 2015

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
Глава 1. Выращивание метаморфных, упругокомпенсированных и упругонапряженных слоев $A_3B_5$ и $A_3B_5-N$ (обзор).....	8
1.1. Метаморфные буферные слои.....	8
1.2. Твердые растворы $A_3B_5N$ с малой молярной долей азота.....	14
1.2.1. Физические свойства твердых растворов $A_3B_5N$ с малой молярной долей азота (модель межзонного взаимодействия).....	16
1.2.2. Монолитные оптоэлектронные микросхемы.....	21
1.2.3. Многопереходные солнечные элементы на основе твердых растворов $GaP(NAs)$ и гетероструктур $GaP(NAs)/Si$ .....	28
1.3. Проблемы эпитаксиального роста $A_3B_5$ структур на кремнии.....	32
1.4. Метод цифровых твердых растворов.....	38
Глава 2. Молекулярно-пучковая эпитаксия.....	42
2.1. Установка молекулярно-пучковой эпитаксии.....	43
2.2. Особенности выращивания азотсодержащих соединений с использованием газоразрядного источника атомарного азота.....	46
2.3. Влияние основных параметров эпитаксиального процесса на свойства и элементный состав твердых растворов $GaPAsN$ .....	48
2.3.1. Зависимость состава тройного твердого раствора $GaAsP$ от рабочих параметров газового разряда.....	48
2.3.2 Влияние температуры эпитаксии на коэффициент встраивания атомарного азота в эпитаксиальный слой.....	53

2.3.3 Влияние скорости эпитаксии на содержание азота в слоях GaPAsN.....	54
Глава 3. Структурные и оптические свойства механически напряженных слоев A3B5 и A3B5N на поверхности GaAs, GaP.....	56
3.1. Исследование наногетероструктуры метаморфного буферного слоя оригинальной конструкции.....	56
3.1.1. Наногетероструктура метаморфного буферного слоя специальной оригинальной конструкции.....	56
3.1.2. Технология производства и особенности конструкции полупроводниковой наногетероструктуры InAlGaAs/InAlAs/InAs метаморфного буферного слоя на подложке арсенида галлия.....	62
3.1.3. Исследование шероховатости поверхности и структурных свойств метаморфных наногетероструктур на поверхности арсенида галлия.....	65
3.2. Исследование упругокомпенсированных наногетероструктур InAs/GaAsN на поверхности GaAs.....	76
3.3. Исследование свойств твердых растворов GaPN, GaPAsN на поверхности GaP.....	91
3.3.1. Исследование четверных твердых растворов GaPAsN синтезированный на подложке GaP.....	91
3.3.2. Исследование гетероструктур GaNAsP/ GaNP синтезированных на подложке GaP.....	105
3.3.3. Электролюминесценция наногетероструктур GaPNAs через прозрачный электрод, сформированный из CVD-графена.....	112
Глава 4. Исследование упругонапряжённых гетероструктур GaPNAs на поверхности кремния.....	122

4.1. Рост переходного зародышевого слоя фосфида галлия на поверхности кремниевой подложки.....	122
4.2. Светоизлучающие диоды на основе твердых растворов GaP <sub>1-x</sub> N <sub>x</sub> (As) на подложках кремния.....	132
4.2.1. Конструкция гетероструктуры светоизлучающего диода GaP <sub>1-x</sub> N <sub>x</sub> (As) на подложке кремния.....	130
4.2.2. Исследование гетероструктуры светоизлучающего диода GaP <sub>1-x</sub> N <sub>x</sub> (As) на подложке кремния.....	134
4.2.3. Исследование характеристик светодиодов GaP <sub>1-x</sub> N <sub>x</sub> (As) на подложке кремния.....	137
4.3. Исследование свойств многопереходных GaPNAs/Si солнечных элементов.....	143
4.3.1. Особенности измерения спектральных характеристик GaPNAs/Si многопереходных солнечных элементов.....	143
4.3.2. Исследование свойств двухпереходных солнечных элементов.....	146
4.3.3. Испытания экспериментальных образцов трехпереходных солнечных элементов.....	148
4.3.4. Исследование фотоэлектрических характеристик многопереходных солнечных элементов.....	150
Заключение.....	158
Список литературы.....	161
Основные работы, включенные в диссертацию.....	166

## Введение

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  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$  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 упругонапряжённых 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;
9. Проведение исследований светоизлучающих диодов GaPN(As) на подложке кремния;
10. Разработка технологии изготовления упругонапряжённых 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 1 эВ и параметром кристаллической решетки  $5.653 \text{ \AA}$ ;
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**

Продемонстрирована 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  $5.653 \text{ \AA}$ ;
- 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.

# Глава 1 Выращивание метаморфных, упругокомпенсированных и упругонапряженных слоев $A^3B^5$ и $A^3B^5-N$ (обзор)

## 1.1 Метаморфные буферные слои

В области диапазонов частот от единиц до сотен гигагерц и мощностей от милливатт до сотен ватт используются разнообразные полупроводниковые технологии и материалы. Основные типы транзисторов в этой области – это традиционные полевые и биполярные приборы, полевые транзисторы с затвором Шоттки (MESFET), полевые транзисторы с гетеропереходом (HEMT, PHEMT, MHEMT), а также биполярные транзисторы с гетеропереходом (HBT).

Арсенид галлия в настоящее время один из основных материалов для производства СВЧ-приборов. Это первый освоенный промышленностью материал из группы полупроводников  $A^3B^5$ , с которыми и сегодня связаны многие перспективы СВЧ-электроники. На фоне этой доминирующей сегодня технологии развиваются направления, которые, возможно, будут играть важнейшую роль в СВЧ-электронике завтра. Прежде всего, речь идет о фосфиде индия и твердых растворах на его основе [1]. Базовыми элементами для реализации монолитных интегральных схем миллиметрового диапазона в настоящее время являются гетероструктурные полевые транзисторы в системе материалов  $AlInAs/InGaAs$ , выращиваемые на подложках  $InP$ , которые существенно превосходят хорошо освоенные в производстве псевдоморфные  $AlGaAs/InGaAs$  HEMT транзисторы по максимальным рабочим частотам и минимальному уровню шумов.

В настоящее время МИС СВЧ на основе  $AlInAs/InGaAs/InP$  HEMT-транзисторов достаточно широко производятся и применяются в США, Японии и Франции. В частности, о создании pHEMT с  $InGaAs/InAlAs/InP$ -структурой на 100-мм пластинах по 0,1-мкм технологии одной из первых объявила компания Northrop Grumman Space Technology (США). Эта технология – результат совершенствования уже освоенного компанией процесса

изготовления pHEMT на 75-мм пластинах, на базе которого производятся серийные МИС. В транзисторах, создаваемых в рамках данного процесса, концентрация индия в InGaAs-канальном слое составляет 60%, подвижность носителей в канале достигает  $10000 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$  при плотности электронов в канале  $\sim 3,5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$  [2]. При этом крутизна транзистора – примерно 800 мСм/мм, плотность тока – 540 мА/мм, граничная частота – более 190 ГГц. На базе pHEMT с такой структурой компанией создан ряд МИС, в частности – малошумящий двухкаскадный балансный усилитель Ka-диапазона с коэффициентом усиления свыше 17 дБ и уровнем шумов менее 2,4 дБ в диапазоне 27–39 ГГц.

Развитие технологии InGaAs/InAlAs/InP HEMT в Японии позволило компании Fujitsu Laboratories Ltd продемонстрировать в июне 2008 г прототип системы беспроводной передачи данных с пропускной способностью 10 Гбит/с, работающей в диапазоне частот 70-100 ГГц.

Преимуществом гетероструктур на подложках InP, по сравнению с гетероструктурами InGaAs /AlGaAs выращиваемыми на подложках GaAs, 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, что 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.

Однако подложки InP, по сравнению с GaAs, обладают существенными недостатками: меньший размер коммерчески доступных пластин, высокая хрупкость и значительно более высокая стоимость. Высокая стоимость подложки существенно повышает себестоимость изготовления транзисторных структур. Более высокая хрупкость InP затрудняет производство приборов на их основе и снижает выход годных приборов по причине раскалывания пластин

в ходе их обработки. В связи с этим актуальной задачей является разработка альтернативного гетероструктурам на фосфиде индия подхода - создание так называемых метаморфных гетероструктур на подложках GaAs (рис.1.1), приборные характеристики которых не уступали бы характеристикам гетероструктур на подложках InP.

Значительное различие постоянных решетки InP и GaAs (около 3,5%) приводит к невозможности прямого эпитаксиального выращивания совершенных приборных структур на подложках GaAs, постоянная решетки, которых совпадала бы с постоянной решетки или даже превышала бы постоянную решетки InP, так как в этом случае релаксация возникающих упругих напряжений сопровождается формированием дислокаций несоответствия, проникающих на всю толщину эпитаксиального слоя и резким ухудшением всех электрофизических параметров структуры [3,4]. Использование специфических конструкций и технологических режимов выращивания переходного слоя позволяет перейти от постоянной решетки GaAs к постоянной решетки InP [5-10]. Использование оптимальных температур осаждения переходного слоя и других параметров эпитаксиального процесса, позволяет «удержать» большинство дислокаций в пределах переходного слоя и предотвратить их распространение в слои транзисторной структуры, получать гладкие интерфейсы, с шероховатостью на уровне 1 нм, что снижает рассеяния на шероховатостях гетерограницы и способствует повышению подвижности носителей заряда двумерного электронного газа.

Обычно, в качестве переходного слоя используется слой твердого раствора AlInAs, содержание индия в котором, как правило, линейно или ступенчато изменяется от 10 до 52-60% [12,13]. При определенных условиях сеть дислокаций не распространяется в направлении роста и не проникает в активные слои структуры, а «замыкается» внутри этого переходного слоя. Далее на поверхности переходного метаморфного буферного слоя выращивается транзисторная наногетероструктура. Базовая конструкция

транзисторной гетероструктуры с высокой подвижностью электронов на поверхности переходного метаморфного буферного слоя, обычно, не отличается от конструкции транзисторной гетероструктуры выращиваемой непосредственно на поверхности подложки InP, в случае если параметр кристаллической решетки завершающей части буферного слоя близок к параметру кристаллической решетки InP. С другой стороны, использование переходного метаморфного буферного слоя позволяет выходить, в завершающей части буферного слоя, на параметр кристаллической решетки меньший или больший чем параметр кристаллической решетки InP. Это открывает возможности использования конструкций транзисторных гетероструктур с большой или меньшей мольной долей InAs в InGaAs-канальном слое и в InAlAs-барьерном слое, в зависимости от поставленных задач. Другими словами, при эпитаксии транзисторных гетероструктур на поверхности метаморфного буфера снимается требование обязательного решеточного согласования всех слоев гетероструктуры с параметром кристаллической решетки InP, требуемый параметр кристаллической решетки в этом случае задается метаморфным буферным слоем. Использование идентичных скоростей выращивания бинарных соединений при эпитаксии твердых растворов InGaAs и InAlAs в завершающей части буферного слоя и в транзисторной гетероструктуре позволяет получать автоматическое согласование параметров кристаллических решеток.

Наилучшие значения подвижности для метаморфных транзисторных наногетероструктур AlInAs/InGaAs 9900, 10000 и 12400  $\text{см}^2/\text{Вхс}$  при концентрациях индия в InGaAs-канальном слое 0.54, 0.56 и 0.60, соответственно. При этом плотность электронов в двумерном газе может достигать величин  $> 3 \cdot 10^{12} \text{см}^{-2}$ .

Однако, практическая реализация метаморфных гетероструктур на GaAs, транспортные и структурные характеристики, которых не уступали бы характеристикам гетероструктур на InP, затруднена не полным подавлением

прорастания дислокаций в активные слои структуры и возникновением микрорельефа поверхности и требует проведения тщательной оптимизации процесса синтеза таких гетероструктур методом молекулярно-пучковой эпитаксии и их конструкции.

Различные варианты формирования метаморфного буферного слоя, известные из научных публикаций и патентов, при переходе от постоянной решетки  $a_1$  к постоянной решетки  $a_2$  показаны на рис.1.1:

- a) метаморфный слой с плавным изменением постоянной решетки, формируемый посредством плавного возрастания мольной доли InAs в твердом растворе InAlAs;
- b) метаморфный слой со ступенчатым изменением постоянной решетки, формируемый посредством ступенчатого возрастания мольной доли InAs в твердом растворе InAlAs;
- c) метаморфный слой с плавным изменением постоянной решетки, формируемый посредством плавного возрастания мольной доли InAs в твердом растворе InAlAs, состоящий, обычно, из трех или более областей, разделенных так называемыми «залечивающими» областями, в границах которых постоянная решетки не изменяется;
- d) метаморфный слой с плавным изменением постоянной решетки, формируемый посредством плавного возрастания мольной доли InAs в твердом растворе InAlAs, состоящий, обычно, из трех или более областей, разделенных так называемыми «инверсными» областями (с несколько меньшими значениями постоянной решетки и мольной долей InAs, чем максимальное значение в предшествующем градиентном слое), в границах которых постоянная решетки не изменяется.

Иногда после формирования «залечивающих» или «инверсных» слоев в гетероструктуру вставляются короткопериодные сверхрешетки InAlAs/InGaAs.

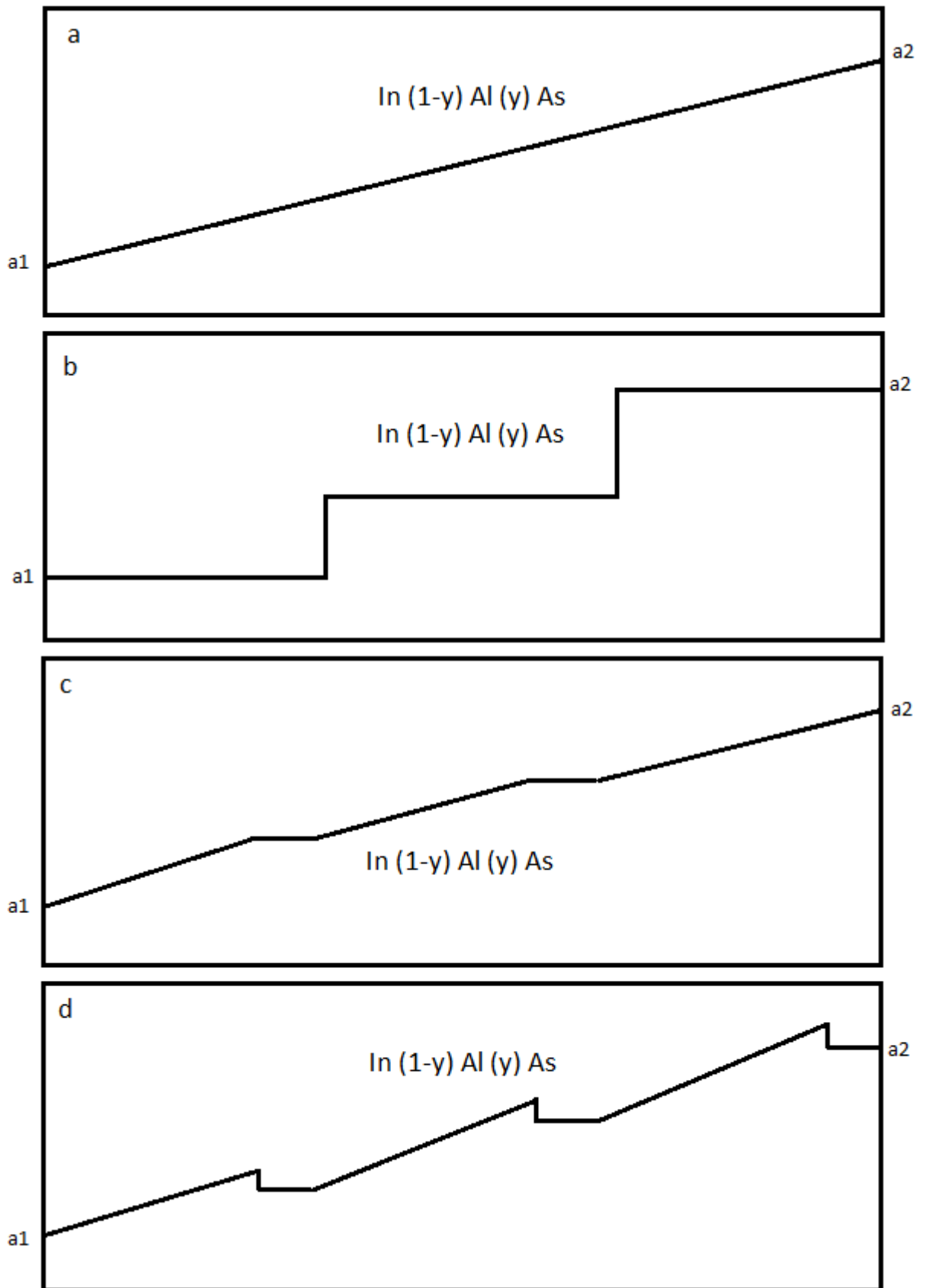


Рисунок 1.1. Различные варианты формирования метаморфного буферного слоя при переходе от постоянной решетки  $a_1$  к постоянной решетки  $a_2$ .



## 1.2 Твердые растворы $A^3B^5N$ с малой молярной долей азота

Полупроводниковые твердые растворы со смешанными анионами, такие как  $GaAs_{1-x}N_x$  и  $GaP_{1-x}N_x$ , были введены в ряд классических полупроводников исследованиями, начатыми в 60х годах двадцатого столетия. [14,15] Уровень развития технологии того времени позволял реализовать твердые растворы  $GaAs_{1-x}N_x$  и  $GaP_{1-x}N_x$  только с низким содержанием азота (с концентрацией азота на уровне легирующей примеси  $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ). Последующее развитие технологии синтеза полупроводниковых соединений, таких методов синтеза как молекулярно-пучковая эпитаксия и газофазная эпитаксия, позволило получить твердые растворы с существенно более высоким содержанием азота (конец 90х годов). Были синтезированы монокристаллические слои  $GaAs_{1-x}N_x$  и  $GaP_{1-x}N_x$  с содержанием азота на уровне нескольких процентов, которые можно рассматривать как реальные тройные твердые растворы со смешанными анионами, в отличие от синтезируемых ранее бинарных соединений с изовалентным легированием.

Теоретической предпосылкой начала экспериментальных исследований послужило предположение (в начале 90х годов) существенной нелинейности композиционной зависимости ширины запрещенной зоны раствора  $GaAsP$ . Было предсказано, что ширина запрещенной зоны растворов  $GaAsP$  должна быстро уменьшаться по мере увеличения молярной доли азота. Причина такой необычной композиционной зависимости ширины запрещенной зоны твердых растворов  $GaAsP$  и  $GaPN$  заключается в большой разнице в электроотрицательности атомов азота и фосфора или мышьяка (Таблица 1.1.).

Таблица 1.1. Относительная электроотрицательность некоторых атомов.

Группы элементов	
III	V
B 2,0	N 3,07
Al 1,6	P 2,2
Ga 1,8	As 2,1
In 1,5	Sb 1,8

Широкомасштабные исследования, проведенные в конце 90х годов прошлого столетия и начале нынешнего столетия, в основном коснулись твердых растворов InGaAsN, по причине их практической значимости для реализации эффективных телекоммуникационных лазеров на подложках GaAs. Таких полномасштабных исследований свойств твердых растворов, содержащих одновременно соединения азота и фосфора, не проводились. Твердые растворы InGaAsPN перспективны для создания солнечных элементов. [13] На основе такого нового материала можно создавать многозонные трехпереходные солнечные элементы с простой конструкцией. Предсказанный теоретический предел КПД таких солнечных элементов лежит в диапазоне (50-60) %. В США подобные исследования проводятся Lawrence Berkeley National Laboratory совместно с Applied Materials.

С другой стороны, применение этого нового класса твердых растворов открывает перспективу для реализации многокаскадных солнечных элементов на подложках кремния. [16]

Таким образом, разработка технологии синтеза и конструкции гетероструктур GaPAsN на поверхности Si для создания МОЭИС является важным перспективным направлением технологического прорыва.

### ***1.2.1 Физические свойства твердых растворов $A^3B^5N$ с малой молярной долей азота (модель межзонного взаимодействия).***

С конца 90х годов началось интенсивное исследование этого нового класса полупроводниковых материалов. Было обнаружено, что внедрение азота принципиально меняет свойства нового материала, поскольку электроотрицательность азота существенно выше, чем электроотрицательность мышьяка или фосфора. В результате внедрение азота, даже на уровне 1 %, приводит к полной модификации электронной структуры образованного твердого раствора. Замещение небольшой доли элементов пятой группы (As, P) атомами N в таких растворах существенно модифицирует зону проводимости, приводит к ее расщеплению и образованию двух непараболических подзон ( $E_-$  и  $E_+$ ).

Модель, описывающая формирование новой зонной структуры, была предложена и развита Кентом, Зунгером и др. [17] Предложенная модель позволила объяснить необычную композиционную зависимость ширины запрещенной зоны твердых растворов  $A^3B^5_{1-x}N_x$ , а именно, уменьшение ширины запрещенной зоны твердого раствора с уменьшением постоянной кристаллической решетки. Позволила предсказать ряд новых явлений, таких как увеличение эффективной массы при увеличении концентрации азота и изменение фундаментальных свойств соединений, таких как  $GaP_{1-x}N_x$ , а именно переход от непрямозонной к прямозонной зонной структуре, уже при концентрациях азота менее одного процента.

Соединения полупроводниковых материалов часто используются для приспособления свойств материалов для специфического применения. Поэтому значительное внимание должно быть уделено понятию электронной структуры случайных полупроводниковых соединений. Простейшее предположение основывается на Аппроксимации Виртуального Кристалла (Virtual Crystal Approximation (VCA)), в которой электронные свойства соединений

представляются линейной интерполяцией свойств исходных материалов. Эффекты беспорядка соединений обычно учитываются через параметр нелинейности, который описывает отклонение от VCA. Большинство исследований полупроводниковых композиций ограничиваются случаями, когда различия исходных материалов небольшие. Такие «хорошо согласованные» композиции могут быть легко синтезированы и их свойства близки к расчетам VCA.

Недавний прорыв в технологии эпитаксиального роста привел к удачному созданию полупроводниковых структур с заметно различающимися свойствами. Таким образом, было показано, что, соединяя стандартные  $A^3B^5$  структуры с III нитридной группой, можно получить новый класс материалов, свойства которых строго зависят от состава соединения. Например, было обнаружено, что внедрение только 1 % N в GaAs с образованием  $GaAs_{0.99}N_{0.01}$  сужает ширину запрещенной зоны на 180 мэВ. Также сильное ее сужение наблюдалось в других группах  $A^3B^5_{1-x}N_x$  соединений. Недавно было показано, что композиции группы  $A^3B^5_{1-x}N_x$  относятся к широкому классу сильно рассогласованных твердых растворов (СРТР) (highly mismatched alloys (НМAs)). Основное отличие СРТР состоит в том, что при их формировании атомы анионов замещаются изовалентными анионами со значительно отличающейся электроотрицательностью (см. Табл.1.1). Величина электроотрицательности показывает способность атома данного элемента оттягивать на себе общую электронную пару. В предельном случае СРТР представлена группой  $A^2B^6_{1-x}O_x$ , в которой сильно электроотрицательный O частично замещает больше анионов металла группы VI. Одна из выдающихся особенностей СРТР состоит в том, что замещение анионных атомов изоэлектронными атомами с сильно отличающейся электроотрицательностью, приводит к образованию локализованных электронных уровней. В случаях замены атомами N в  $A^3B^5$  структурах или атомами O в  $A^2B^6$  структурах энергетические уровни локализованных зон

находятся очень близко к зоне проводимости. При низких, как примесных, концентрациях атомы примеси дают комплекс спектра ФЛ, связанный с экситонным взаимодействием с изолированными примесями и/или примесными парами. При более высоких концентрациях примесные уровни теряют свой локальный характер и формируют зоны посредством взаимодействия с уровнями собственной матрицы полупроводника. Эффекты смесей в СРС объяснены двухуровневой Модели межзонного взаимодействия (Band Anticrossing Model (BACm)). Эта модель была создана для объяснения сужения и зависимости от состава запрещенной зоны соединений  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ . Позже она была успешно применена к другим СРС. BAC-модель указала на несколько новых эффектов, таких, как увеличение эффективной массы электрона, вызванное азотом, улучшение активационной эффективности доноров в  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$  и изменение природы фундаментальной запрещенной зоны с непрямой на прямую в  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ . Все это было экспериментально подтверждено. [18-20]

В работах [21,22] была показана применимость использования BAC-модели для описания свойств  $\text{GaPN}$ ,  $\text{GaAsN}$  твердых растворов. В BAC-модели рассматривается взаимодействие локализованного азотного уровня с зоной проводимости, в результате которого происходит расщепление зоны проводимости на две подзоны  $E_+$  и  $E_-$ . Модель BAC дает простое аналитическое выражение для вычисления электронных и оптических свойств  $\text{A}^3\text{B}^5_{1-x}\text{N}_x$  соединений.

В BAC-модели реорганизация зоны проводимости происходит в результате зонного взаимодействия между сильнолокализованными уровнями замещенных атомов с высокой электроотрицательностью и внешними уровнями собственной матрицы полупроводника. Образованные подзоны, названные  $E_+$  и  $E_-$ , имеют зависимость разброса, приведенное ниже:

$$E_{\pm}(k) = \frac{E_c(k) + E^L \pm \sqrt{[E_c(k) - E^L]^2 + 4V^2x}}{2}, \quad (1)$$

где  $E^C(k)$  - дисперсия зоны проводимости соединения, атомы которого замещаются,  $E^L$  – энергия локализованных состояний замещающих атомов (атомы азота),  $V$  - параметр гибридизации локализованных состояний и состояний зоны проводимости. Положение локализованных состояний азота относительно края зоны GaAs и GaP известно:  $E_N^{\text{GaAs}}=0,165$  эВ выше минимума Г-долины GaAs и  $E_N^{\text{GaP}}=0,03$  эВ ниже минимума X-долины GaP. [23]

В дополнение, использование модели Андерсона позволяет оценить взаимодействие между распределенными случайным образом локализованными состояниями азота и непрерывным спектром и показать уширение вновь образующихся зон. [24] В качестве примера, на рис.1.2. показана рассчитанная по ВАС модели структура энергетических подзон зоны проводимости для соединения  $\text{GaAs}_{0.995}\text{N}_{0.005}$ . [24]

Как видно из рис.1.2, внедрение азота приводит к резкой модификации дисперсии зоны проводимости – зона проводимости расщепляется на две непараболические подзоны. При этом минимум зоны проводимости понижается, что приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны образующегося соединения  $\text{A}^3\text{B}^5_{1-x}\text{N}_x$ .

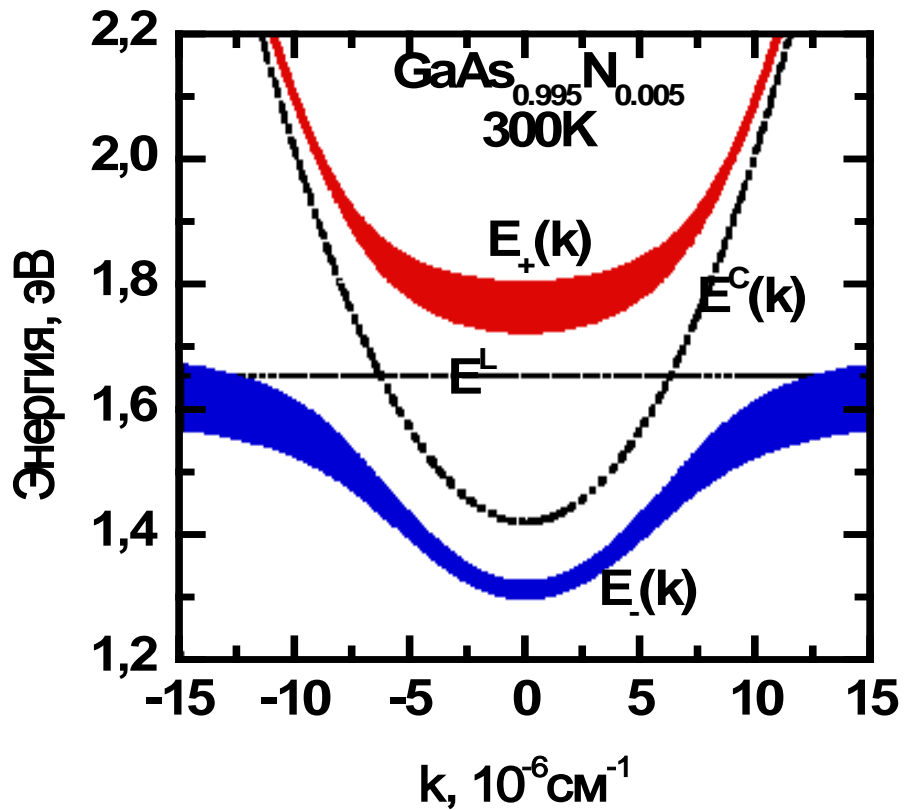


Рисунок 1.2. Расчетная структура зоны проводимости соединения  $\text{GaAs}_{0.995}\text{N}_{0.005}$ , возникающая в результате взаимодействия зоны проводимости арсенида галлия ( $E^C(k)$ ) и уровня локализованных состояний атомов азота ( $E^L$ ) вблизи минимума  $\Gamma$  долины. Темные области показывают величину уширения возникающих энергетических зон ( $E_+(k)$  и  $E_-(k)$ ). Величина параметра гибридизации для расчета -3,8 эВ. [24]

### ***1.2.2 Монолитные оптоэлектронные микросхемы.***

В настоящее время кремний является доминирующим полупроводниковым материалом электроники и микроэлектронной интегральной схемотехники. В связи с этим, реализация монолитных оптоэлектронных микросхем (МОЭИС) на основе кремния кардинально увеличит функциональность кремневой микроэлектроники и откроет совершенно новые области ее применения. В настоящее время задача по созданию МОЭИС не решена из-за отсутствия одного из ключевых факторов для создания этих монолитных оптоэлектронных микросхем, а именно: отсутствие технологии синтеза прямозонного полупроводникового лазерного материала на Si, на основе которого могут быть реализованы источники оптического излучения на подложках кремния.

Полупроводниковый материал GaP имеет постоянную решетки близкую к постоянной решетки кремния (см. рис.1.3). Таким образом, кремний может быть использован как подложка для выращивания слоев GaP. Добавление в слой GaP небольшого числа атомов азота приводит к резкому изменению энергетических зон. При содержании азота в твердом растворе  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$  уже на уровне 0,6 % структура зон такого тройного соединения становится прямой и наблюдается фотолюминесценция с пиком в диапазоне длин волн (600-700) нм при комнатной температуре в зависимости от содержания азота в тройном соединении.

Практические исследования по тематике, предложенной в работе, интеграции кремниевой технологии и технологии  $\text{A}^3\text{B}^5\text{N}$  находятся на начальной стадии, в основном, по причине отсутствия хорошо разработанной технологии синтеза интересующих нас твердых растворов. В тоже время, наблюдается несомненный интерес к реализации и исследованию таких растворов.



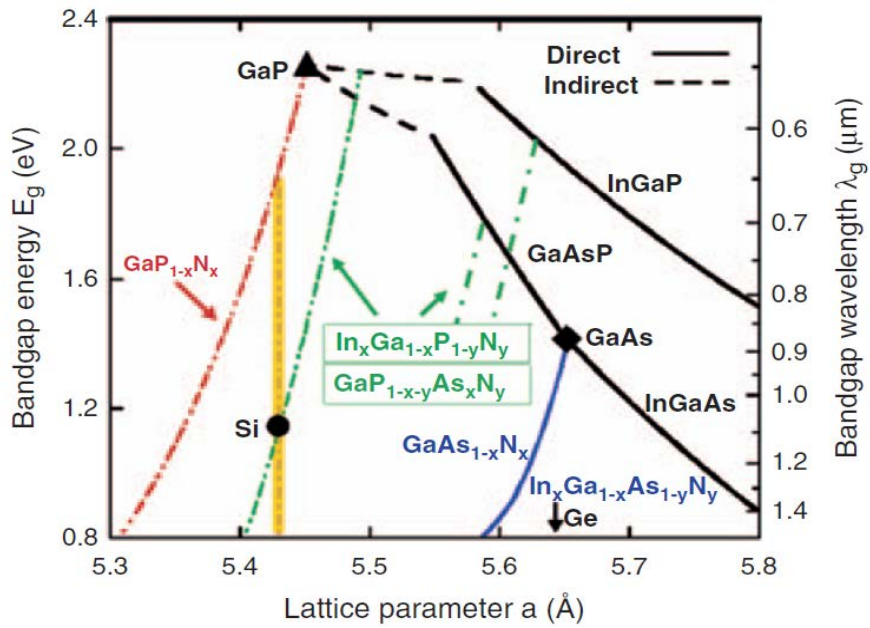


Рисунок 1.3. Зависимость постоянной решетки и ширины запрещенной зоны некоторых полупроводниковых материалов. [\*]

[\*] H. Yonezu, in *Dilute Nitride Semiconductors*, ed. by M. Henini. (Elsevier, Oxford, 2005) p. 451

Например, в США - Lawrence Berkeley National Laboratory совместно с компанией Applied Materials. [22] Первый лазер с инжекционной накачкой на основе Ga(NAsP) на подложке GaP, излучающий на длине волны вблизи 900 нм, продемонстрирован группой Университета Филипс (Марбург, Германия). [23] Для реализации таких приборов необходимо улучшать излучательную эффективность и электронную проводимость в слоях  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ , т.к. с увеличением содержания азота в слоях резко возрастает число дефектов в слоях, что приводит к большому числу центров безизлучательной рекомбинации.

Практическая реализация эпитаксиальных слоев  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ , не содержащих заметной плотности дислокаций на поверхности кремния и покрытых впоследствии слоем кремния, продемонстрирована группой Технологического университета Toyohashi (Япония). [24] В 2007 году группа Технологического университета Toyohashi сообщила о реализации монолитно-интегрированного светоизлучающего диода и кремниевого транзистора. [25]

На основе  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$  структуры на подложках кремния были созданы светоизлучающие диоды и полевые транзисторы для дальнейшего создания МОЭИС. [26] Тестовый чип показан на рис. 1.4.а. На рис. 1.4.б изображена фотография «красного» светодиода размером  $300 \times 300 \text{ мкм}^2$ . На графиках изображен спектр электролюминесценции  $100 \times 100 \text{ мкм}^2$  и вольт-амперные характеристики для р-канального полевого транзистора с шириной затвора 10 мкм и длиной 50 мкм. В работе [27] также продемонстрировано получение на одном чипе InGaPN/GaPN светодиода и кремниевого транзистора.

Светоизлучающие диоды различного размера были созданы учеными из технологического университета Toyohashi.[] На рисунке 1.5 изображены светодиоды на основе  $\text{InGaP}_{1-x}\text{N}_x$  на подложках кремния (вид сверху), созданные учеными из технологического университета Toyohashi. []

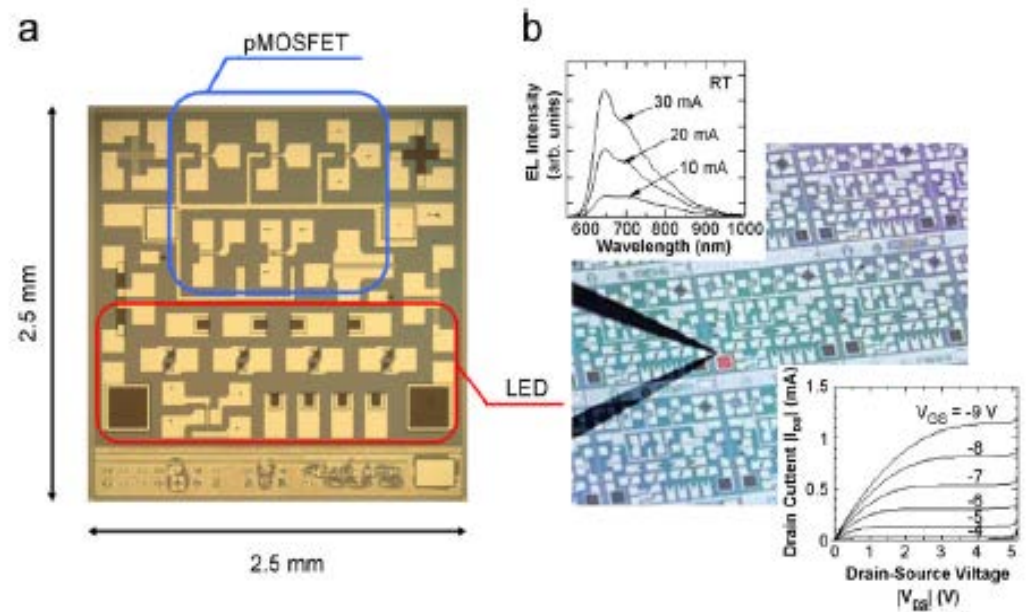


Рисунок 1.4. а) Микроснимок тестового чипа. б) Красное излучение от  $300 \times 300 \text{ мкм}^2$  светоизлучающего диода. На верхней и нижней вставке изображены спектры электролюминесценции  $100 \times 100 \text{ мкм}^2$  и вольт-амперные характеристики для р-канального полевого транзистора с шириной затвора 10 мкм и длиной 50 мкм. [26]

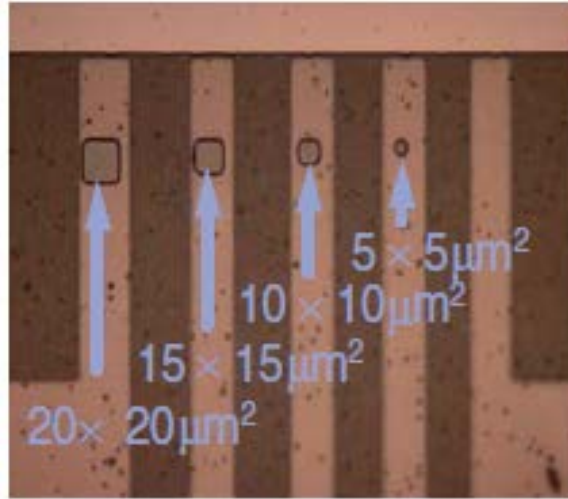


Рисунок 1.5. Светоизлучающий диод на кремнии (вид сверху). []

На рис.1.6(а) изображена зависимость мощности выходящего излучения от тока InGaPN/GaPN светодиода с излучающей областью  $100 \times 100 \text{ мкм}^2$ , измеренная при комнатной температуре. Мощность света возрастает нелинейно при маленьких токах. Это может быть связано с центрами безызлучательной рекомбинации в активной области светоизлучающего диода, которые образуют кластеры азота.

Вольт-амперная характеристика InGaPN/GaPN светоизлучающего диода также представлена на рис.1.6(а). Рабочее напряжение при 5 мА и последовательное сопротивление соответствуют 6 В и 200 Ом для светоизлучающего диода на кремнии. Такие значения объясняются большим латеральным сопротивлением нелегированного слоя GaP (20 нм).

Спектры электролюминесценции светоизлучающего диода на кремнии при различных значениях тока представлены на рис. 1.6(б). Наблюдался двойной пик на 642 и 695 нм. Эти пики соответствуют переходам в слоях GaP $_{1-x}$ N $_x$ /GaP со значениями  $x$  1,8 %, 2,1 % и 2,6 % (645 нм, 647 нм и 653 нм соответственно). [] Однако, пик люминесценции наблюдается на 695 нм, что соответствует содержанию азота 4,6 % в GaP $_{1-x}$ N $_x$ /GaP. Замечено, что уменьшение энергии запрещенной зоны мало при добавлении маленького количества индия в GaP. При увеличении инжекционного тока эмиссионный пик от InGaPN сменяется на пик от GaPN слоя из-за перенасыщения носителями активного слоя.

Таким образом, разработка технологии синтеза и конструкции гетероструктур GaP(As)N на поверхности Si является важным перспективным направлением технологического прорыва.

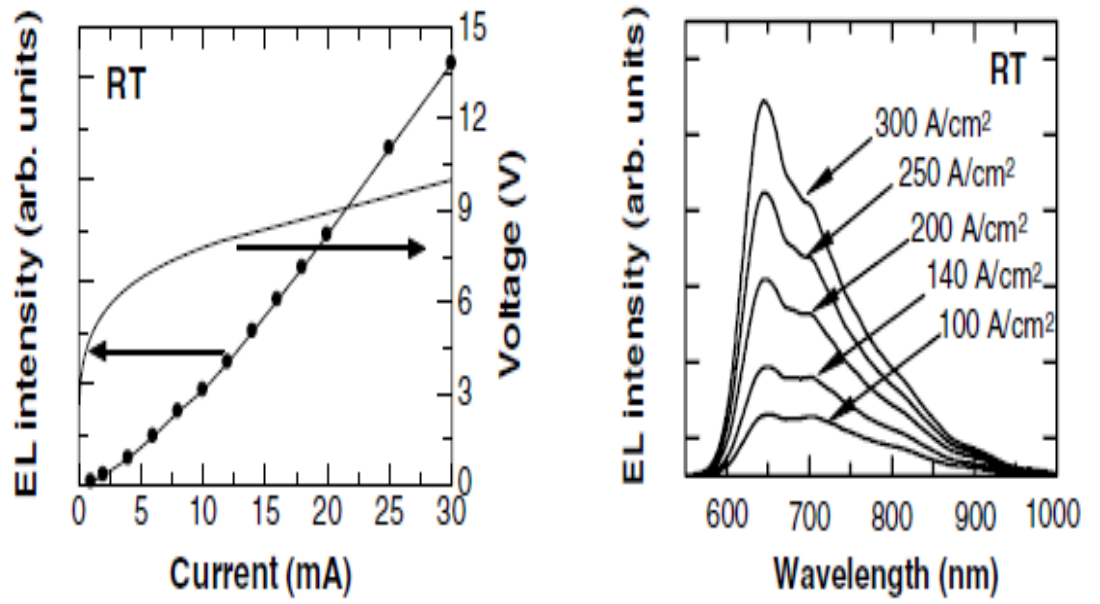


Рисунок 1.6. а) Зависимость мощности излучения от тока InGaPN/GaPN светоизлучающего диода. б) Спектр электролюминесценции InGaPN/GaPN светоизлучающего диода на МОЭИС схеме при различных токах.

### ***1.2.3 Многопереходные солнечные элементы на основе твердых растворов GaP(NAs) и гетероструктур GaP(NAs)/Si***

Одним из наиболее успешных путей повышения КПД солнечных элементов является использование многопереходных (каскадных) гетероструктур на основе соединений  $A^3B^5$ . Такие каскадные солнечные элементы демонстрируют КПД более 40 % при преобразовании концентрированного солнечного излучения, что определяет перспективность их применения в фотоэлектрических модулях с концентраторами излучения [7]. Важным фактором в развитии этого направления сыграл успех в разработке технологии формирования гетероструктур на основе GaAs и твердых растворов AlGaAs [5].

Использование нескольких переходов с различной шириной запрещенной зоны позволяет минимизировать потери на термализацию носителей заряда. Однако при выборе материалов для формирования фотоактивных переходов необходимо руководствоваться не только соображением оптимальной величины ширины запрещенной зоны, но и требованием по максимальному соответствию постоянной кристаллической решетки.

Особый интерес к использованию соединения  $GaN_xP_{1-x-y}As_y$  обусловлен еще тем, что этот твердый раствор может оставаться согласованным по параметру решетки с кремниевой подложкой при большом диапазоне ширин запрещенной зоны (1,5-2,0) эВ [11]. Действительно, меняя концентрацию мышьяка, азота и фосфора, можно получить согласованный рост как на подложках фосфида галлия, так и на подложках кремния, рассогласование между которыми составляет всего 0,4% (рисунок 1.3).

В работе [12] проводился расчёт теоретического предела КПД для двухпереходного солнечного элемента в зависимости от значения ширины запрещенной зоны верхнего и нижнего перехода. Как видно из диаграмм, приведенных на рисунке 1.7, наиболее оптимальное значение ширины запрещенной зоны нижнего перехода находится в районе 1,1 эВ, что соответствует ширине запрещенной зоны кремния (1,12 эВ). На диаграмме также обозначены предельно достижимые значения КПД для двухпереходных СЭ на основе GaInP/GaAs и на основе GaNAsP/Si с учетом того, что ширина запрещенной зоны GaNAsP может варьироваться в достаточно широком диапазоне. Видно, что теоретический предел системы GaNAsP/Si выше, чем у GaInP/GaAs, и фактически находится в области максимально достижимых значений для двухпереходных СЭ.

Согласно теоретическим оценкам согласованные по параметру кристаллической решетки трехпереходные СЭ на основе GaP/GaN<sub>x</sub>P<sub>1-x-y</sub>As<sub>y</sub>/Si с верхним переходом с шириной зоны 2 эВ (содержание азота порядка 1.5 %) и средним переходом 1.49 эВ (содержание азота порядка 4 %) в комбинации с нижним переходом на Si (ширина зоны 1.12 эВ) обладают более высоким пределом КПД по сравнению с «классическими» GaInP/GaAs/Ge СЭ. Эта величина при концентрации 100 солнц составляет 51,2 % для GaP/GaN<sub>x</sub>P<sub>1-x-y</sub>As<sub>y</sub>/Si систем по сравнению с 46,3 % для GaInP/GaAs/Ge [13]. Данный факт создает теоретические предпосылки к созданию высокоэффективных яособый интерес к созданию СЭ на основе этих систем также обусловлен возможностью использования традиционных кремниевых подложек.

В начале 2000-х годов группой из США были предприняты попытки по созданию солнечного элемента с активным слоём четверного раствора GaN<sub>x</sub>As<sub>y</sub>P<sub>1-x-y</sub> сначала на подложке фосфида галлия [11], а затем на подложке кремния [14] с помощью метода газопазной эпитаксии из металлоорганических соединений. Однако созданный двухпереходный СЭ обладал малым значением



КПД 5,2 %, что, по мнению авторов, было обусловлено низким качеством четверного раствора. Это может быть вызвано двумя причинами. Первая – большое количество дислокаций при росте на подложке кремния, что и было подтверждено в их работе при сравнении числа дислокаций при росте на подложке GaP – менее  $10^5 \text{ см}^{-2}$  и кремния – более  $10^7 \text{ см}^{-2}$ . Вторая – авторами был выбран четверной раствор с содержанием азота на уровне 4 %, который может привести к существенному ухудшению оптических и электрических свойств.

Совершенствование технологии молекулярно-пучковой эпитаксии позволит получать бездислокационные азотосодержащие твердые растворы  $\text{GaN}_x\text{As}_y\text{P}_{1-x-y}$  высокого структурного качества с заданными параметрами. Применение этого нового класса твердых растворов открывает перспективу для реализации многокаскадных солнечных элементов на подложках кремния. [15]

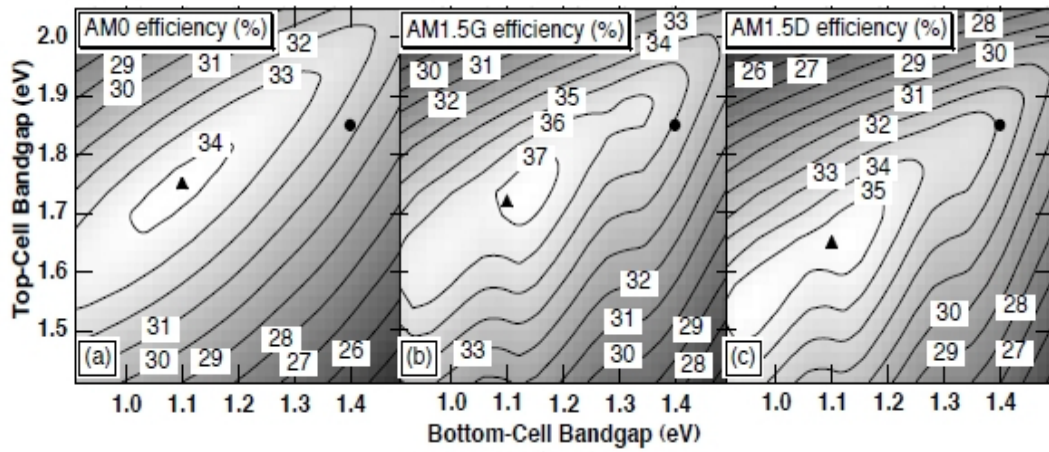


Рисунок 1.7. Теоретический расчет зависимости максимально достижимого значения КПД от ширины запрещенной зоны для двухпереходного СЭ: в условиях AM0  $136 \text{ мВт/см}^2$  (а), AM1,5G  $100 \text{ мВт/см}^2$  (б), AM1,5D  $100 \text{ мВт/см}^2$  (в). На диаграммах обозначены значения для GaNAsP/Si (треугольник) и GaInP/GaAs (круг) СЭ

### 1.3 Проблемы эпитаксиального роста $A^3B^5$ структур на кремнии

Эпитаксиальный рост  $A^3B^5$  гетероструктур на кремнии сопровождается тремя основными проблемами:

1. Различное число валентных электронов;
2. Различие постоянных решеток;
3. Различие коэффициентов теплового расширения.

**Первая проблема.** Решеточное рассогласование между GaP и Si менее 0,4 %. Это делает GaP подходящим кандидатом для эпитаксиального роста на Si, с критической толщиной 0,3 мкм. Проблема состоит в образовании антифазовых областей в процессе роста  $A^3B^5$  соединений на материале элемента IV группы. На (001) поверхностях 2 возможные фазы отличаются на  $90^\circ$  в плоскости вращения. Между двумя антифазовыми областями возникает антифазовая граница. Эта граница может быть электрически активной и является центром безызлучательной рекомбинации.

Идеального роста на кремнии без возникновения антифазовых областей можно добиться с помощью начального слоя, состоящего из 1 атомного слоя атомов III или V группы (рис. 1.8(d)). На рисунках 1.8(a) и 1.8(b) изображены возможные пути образования антифазовых областей: или через неравномерное покрытие начального атомного уровня, или в связи с наличием атомных ступенек на поверхности подложки. Подходящие условия роста могут гарантировать образование начального атомарного покрывающего слоя. Несмотря на это, антифазовые границы могут образоваться при моноатомных ступеньках (или ступеньках с нечетным количеством атомных слоев) на поверхности подложки (рис. 1.8(a)).

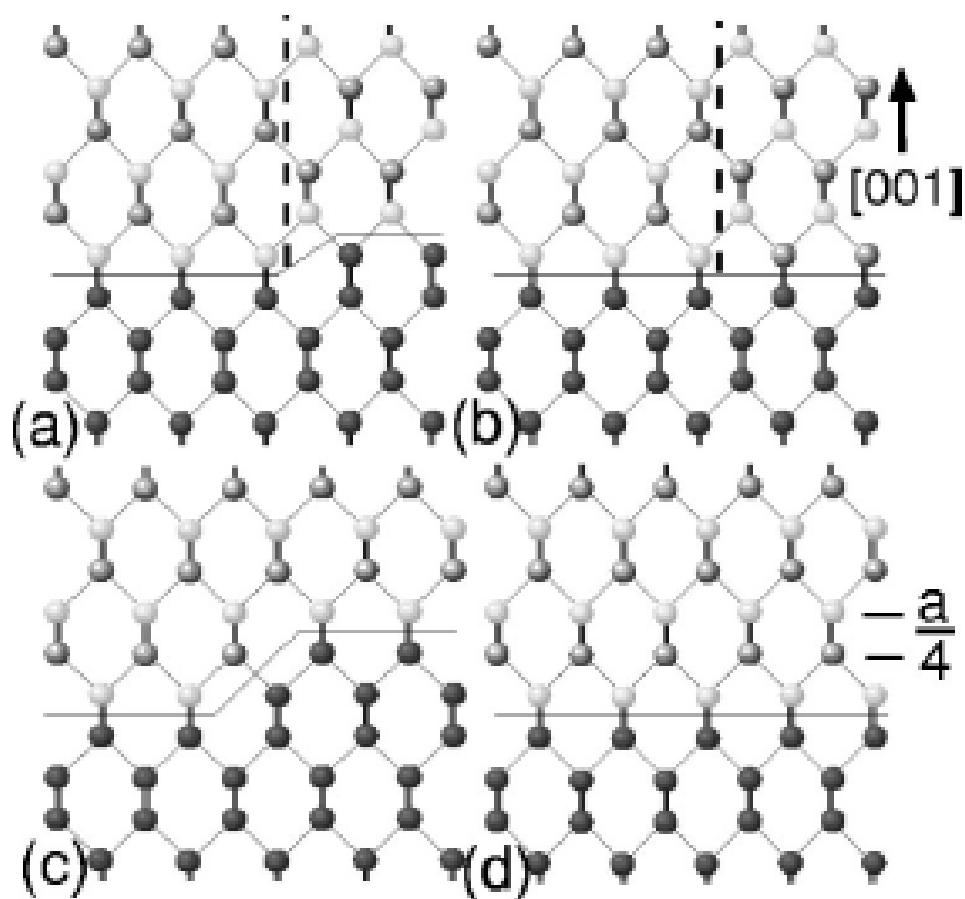


Рисунок 1.8. Возможные пути образования зародышевого слоя GaP на Si(001). Белые сферы – атомы P, серые – Ga, черные – Si. а) антифазовая граница из-за моноатомной или с нечетным количеством атомных слоев ступеньки. б) антифазовая граница из-за зародышевого слоя из Ga и P вместе. в) Рост без антифазовой границы из-за зародышевого слоя только из P с двойной или содержащий четное число атомных слоев ступеньки. д) рост без антифазовой границы из-за образования зародышевого слоя, состоящего только из P на атомарной поверхности кремниевой подложки. [35]

Таким образом, антифазовых границ можно избежать, если поверхностные ступеньки представляют четное число атомных слоев (рис. 1.8(с)). Винициальные подложки используются для роста однофазовой области  $A^3B^5$  соединений, которая объясняется присутствием двойных ступенек. Другое объяснение – это то, что для двух близко расположенных антифазовых границ существует возможность энергетически выгодно объединиться и исчезнуть. Это самоуничтожение антифазовых областей может объяснить выращивание GaAs на винициальном Si и Ge без антифазовых областей, несмотря на нехватку необходимых двойных ступенек на поверхности подложки. [35]

**Вторая проблема** приводит к дислокациям несоответствия и к пронизывающим дислокациям в процессе релаксации решетки. Большинство материалов  $A^3B^3$  имеют постоянные решетки больше чем кремния (см.рис.1.3). Когда рассогласование решеток меньше 2 %, двумерный механизм роста сохраняется в процессе эпитаксиального роста  $A^3B^5$  структуры. Когда толщина выращенного слоя становится больше критической толщины, дислокации несоответствия появляются на поверхности роста и остаются на поверхности раздела вдоль направления (110). Количество дислокаций несоответствия увеличивается с увеличением толщины слоя и рассогласования постоянных решетки. Когда рассогласование больше 2 %, двумерный механизм роста сменяется трехмерным. В зависимости от используемых полупроводниковых материалов такой механизм роста называется механизмом роста Странского-Крастанова или Фольмер-Вебера. Толщина двумерно выращенного слоя уменьшается с увеличением рассогласования решеток. Это означает, что растущая решетка релаксирует в два этапа. Первый этап - это деформация поверхности роста. Второй этап – это появление дислокаций несоответствия в растущих островках. Края дислокаций вдоль направления (110) поднимаются вверх. Когда они переходят в следующий выращенный слой, образуются пронизывающие дислокации. Число этих дислокаций велико из-за большого рассогласования решеток.

Для того чтобы уменьшить количество пронизывающих дислокаций, нужно уменьшить величину рассогласования решеток. При росте GaAs на подложках кремния рассогласование более 4 %. Одним из возможных механизмов перехода с кремниевой подложки к GaAs является концепция метоморфного роста, которая заключается в том, что постоянная ябуферного слоя должна постепенно изменяться между эпитаксиальным слоем GaAs и Si подложкой (рис.1.10).

GaP практически согласован по параметру постоянной кристаллической решетки с Si, но также, как и кремний, имеет непрямую структуру электронных зон. Точного согласования постоянных кристаллических решеток можно добиться посредством формирования азотсодержащего твердого раствора GaPN, помимо этого, что и представляет особый интерес, добавление азота всего 0,5 % приводит к формированию прямой структуры электронных зон таких твердых растворов. Введение азота порядка 2 % и формирование слоев  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$  приводит к уменьшению постоянной кристаллической решетки (рис. 1.3), а в случае выращивания на поверхности GaP – к возникновению упругих напряжений в эпитаксиальном слое при псевдоморфном режиме выращивания. Добавление мышьяка и формирование четверного твердого раствора  $\text{GaP}/\text{GaP}_{1-x-y}\text{As}_y\text{N}_y$  приводит к увеличению постоянной решетки и к компенсации упругих напряжений, обусловленных введением азота. [36] Изучение кристаллических дефектов, возникающих при эпитаксиальном росте таких гетероструктур, может дать ответ о возможности использования такой компенсации для получения более совершенного кристалла и подавления каналов безызлучательной рекомбинации. Относительно недавно продемонстрированы желто-оранжевые светоизлучающие диоды на основе гетероструктур GaP/GaPN. По сравнению с коммерческими светодиодами на основе квантовых ям AlInGaP, эти светодиоды отличаются повышенной стабильностью длины волны излучения при увеличении инжекционного тока. [37]

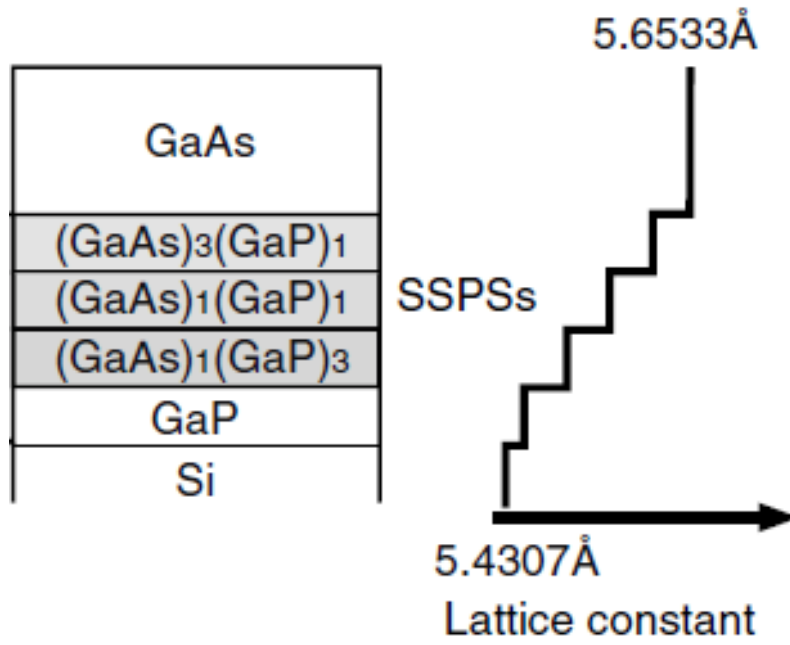


Рисунок 1.9. Плавное изменение постоянной решетки при выращивании буферного слоя. [38]

**Третья проблема** приводит к возникновению растягивающих напряжений в  $A^3B^5$  структурах, выращенных на Si при охлаждении, из-за того, что коэффициент теплового расширения у  $A^3B^5$  соединений больше, чем у Si (таб.1.2). Когда растягивающие напряжения становятся больше критического значения при относительно высокой температуре, появляются краевые дислокации в растущем слое. Эти дислокации скользят на (111) поверхности скольжения и остаются на гетерогранице вдоль (110) направления. Растягивающие напряжения могут быть скомпенсированы путем выращивания  $A^3B^5$  структуры со сжимающими напряжениями.

Таблица 1.2. Свойства некоторых полупроводниковых материалов. [39]

	Lattice constant (Å)	Thermal expansion coefficient ( $10^6/K$ )	Thermal conductivity ( $W\ cm^{-1}\ K^{-1}$ )	Bandgap (eV)	Electron mobility ( $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ )	Transition type
Si	5.431	2.4	1.4	1.11	1880	indirect
GaP	5.451	5.3	1.1	2.26	200	indirect
GaAs	5.653	6.0	0.54	1.428	8500	direct
InP	5.869	4.5	0.7	1.351	6460	direct
GaN	a = 0.3189 c = 0.5185	5.59 3.17	1.3	3.43	1000	direct
SiC (6H)	a = 3.3091 c = 0.5031	4.2 4.68	4.9	2.86	500	direct

Покрывающий слой кремния – идеальный вариант из-за того, что постоянные решетки практически идентичны кремниевой подложке. Может быть получена поверхность без краевых дислокаций на покрывающем слое Si из-за очень маленьких напряжений.

Таким образом, может быть реализована  $A^3B^5N$  структура, решеточно-согласованная с кремниевой подложкой и кремниевым покрывающим слоем. [31]



## 1.4 Метод цифровых твердых растворов

Цифровые твердые растворы или короткопериодные сверхрешетки (СР), состоящие из двойных или тройных твердых растворов с периодом СР в несколько монослоев, являются альтернативным решением для синтеза методом МПЭ тройных или четверных твердых растворов различного состава. В этом режиме выращивание слоя твердого раствора осуществляется путем последовательного циклического осаждения субмонослоев толщиной менее монослоя (МС), а результирующий состав определяется соотношением их толщин. Кроме того, данный метод позволяет обходиться без дополнительных источников материалов и резких изменений температур во время ростового процесса [40, 41]. Используя метод цифровой эпитаксии были успешно выращены разные приборы в частности: лазерные диоды с квантовыми ямами, светоизлучающие диоды, лавинные фотодиоды и инфракрасные фотоприемники [42-46]. Также метод цифровой эпитаксии был использован для выращивания ферромагнитных полупроводников [47, 48]. Оптические свойства цифровых твердых растворов были относительно хорошо изучены [40,49,50]. Из работ следует, что ширина запрещенной зоны цифровых твердых растворов, при измерении ФЛ, была почти такой же, как у аналоговых твердых растворов. Исследование различий электрофизических свойств цифровых твердых растворов и аналоговых твердых растворов были продемонстрированы в работе [51]. Также метод цифровых твердых растворов хорошо себя зарекомендовал в системе материалов  $A^{III}-N$  при МПЭ с плазменной активацией азота. Авторы работы [52] демонстрируют возможность использования импульсной подачи потока Ga при росте короткопериодной СР AlN/Ga с периодом  $\sim 1.45$  МС и толщиной вставки AlN  $\sim 0.7$  МС для роста атомарно-гладких слоев  $Al_xGa_{1-x}N$  на подложках с-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с максимальным содержанием Al  $x=0.47$ . Так же методом цифровой эпитаксии были выращены гетероструктуры с квантовыми ямами Al<sub>0.07</sub>Ga<sub>0.93</sub>N/GaN, демонстрирующие эффективную фотолюминесценцию из КЯ GaN и барьера Al<sub>0.07</sub>Ga<sub>0.93</sub>N и на длине волны 345 и 359 нм, соответственно.

## Глава 2 Молекулярно-пучковая эпитаксия

Для современной технологии изготовления наногетероструктур твердых растворов  $A^3B^5$  и  $A^3B^5-N$  характерно использование метода молекулярно-пучковой эпитаксии.

Молекулярно-пучковая эпитаксия была предложена в начале 70х годов двадцатого столетия как метод выращивания высокочистых слоев полупроводниковых соединений (Cho 1971; Cho and Arthur 1975). Основным достоинством метода МПЭ является возможность выращивания многослойных гетероструктур полупроводниковых соединений с чрезвычайно резкими профилями элементного состава и легирования. МПЭ представляет собой процесс эпитаксиального выращивания полупроводниковых кристаллов посредством взаимодействия нескольких молекулярных (атомарных) пучков на поверхности нагретой монокристаллической подложки. Для обеспечения режима молекулярного пучка процесс осуществляется в условиях сверхвысокого вакуума ( $10^{-7} - 10^{-9}$ ) Па. При этих условиях длина свободного пробега атомов и молекул намного превышает геометрические размеры реактора.

Важным параметром выращиваемых гетероструктур является шероховатость интерфейсов (границ раздела) слоев. Использование оптимизированных параметров эпитаксиального процесса (температуры выращивания, скорости выращивания и соотношения потоков элементов III и V групп) и специальных приемов (например, кратковременное прерывание процесса выращивания) позволяет получать многослойные гетероструктуры с шероховатостями интерфейсов не более одного монослоя атомов.

Метод молекулярно-пучковой эпитаксии - современная прецизионная технология синтеза полупроводников, кратко описанный в настоящем разделе, был выбран в качестве базового технологического метода настоящей работы.

## 2.1 Установка молекулярно-пучковой эпитаксии

Эпитаксиальное выращивание гетероструктур твердых растворов  $A^3B^5$  может выполняться на установках молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) различной конструкции. Для научно-исследовательских работ характерно использование установок с горизонтальным эпитаксиальным реактором, для промышленной технологии молекулярно-пучковой эпитаксии характерно использование установок с вертикальным эпитаксиальным реактором. В настоящее время, ведущие производители установок молекулярно-пучковой эпитаксии компании VEECO (США) и RIBER (Франция). Внешний вид установок молекулярно-пучковой эпитаксии с вертикальным и горизонтальным реактором показаны на рис.2.1. Принципиальная схема реактора приведена на рис.2.2.

Манипулятор обеспечивает однородный нагрев выращиваемых образцов в температурном диапазоне (250-750) °С и обеспечивает непрерывное вращение образцов во время эпитаксиального процесса с целью достижения высокой однородности выращиваемых эпитаксиальных слоев. Температура полупроводниковых пластин (подложек) во время эпитаксиального процесса измеряется при помощи инфракрасного пирометра с точностью не хуже, чем  $\pm 5$  °С. Для достижения сверхвысокого вакуума, камеры установки МПЭ оборудованы необходимыми средствами откачки (магниторазрядные, турбомолекулярные и криогенные насосы). Эффузионные источники, создающие потоки атомов и молекул на поверхность эпитаксии, состоят из нагревательного элемента, окруженного тепловыми экранами и токоподводящих элементов. Элементы конструкции источника размещаются на вакуумном фланце. Внутри нагревательного элемента расположен тигель из пиролитического нитрида бора, в который загружаются материалы в твердом состоянии (Ga, Al, In, Si, Be, As, P и другие). Нагрев тигля контролируется при помощи термопары.

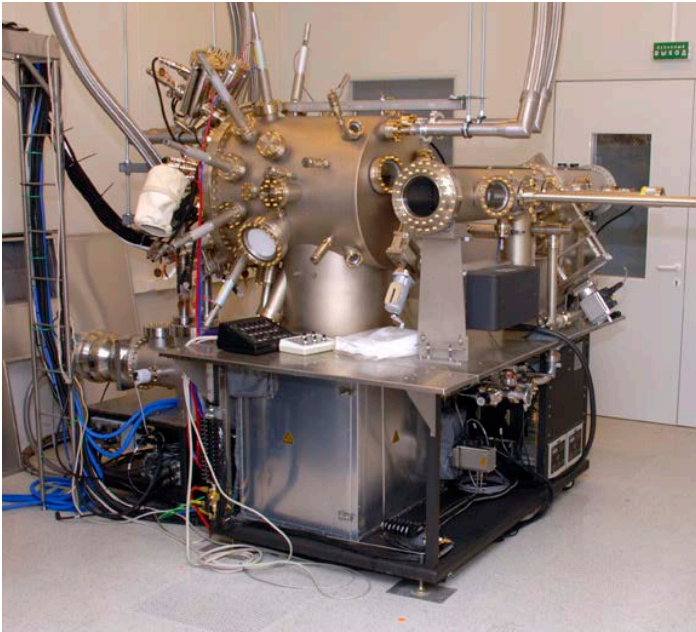


Рисунок 2.1. Внешний вид установок молекулярно-пучковой эпитаксии: Veeco GenIII (вверху), Riber MBE 49 (внизу).

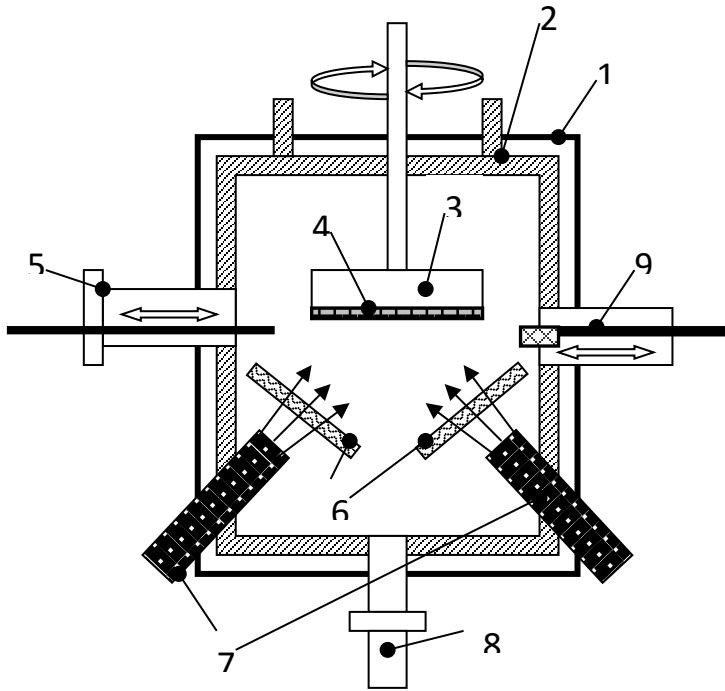


Рисунок 2.2. Принципиальная схема эпитаксиального реактора вертикального типа установки молекулярно-пучковой эпитаксии.

- 1- вакуумная камера;
- 2- криопанель заполненная жидким азотом;
- 3- манипулятор образца, обеспечивает нагрев и непрерывное вращение полупроводниковых пластин во время эпитаксиального процесса (стрелками показано направление вращения);
- 4- молибденовый держатель с полупроводниковыми пластинами;
- 5- порт и элементы системы горизонтальной транспортировки молибденовых держателей с полупроводниковыми пластинами в эпитаксиальный реактор (стрелкой показано направление перемещения);
- 6- заслонки эффузионных источника, открывают и закрывают потоки элементов III, V групп и легирующих примесей Si и Be на поверхность полупроводниковых пластин расположенных на манипуляторе (стрелками показаны молекулярные потоки элементов);
- 7- эффузионные источники, создающие потоки элементов III, V групп и легирующих примесей Si и Be;
- 8- порт для размещения инфракрасного пирометра (пирометр, предназначен для измерения температуры полупроводниковых пластин во время эпитаксиального процесса);
- 9- измеритель потоков элементов III, V групп (ионизационный датчик), во время измерения потоков находится в непосредственной близости от места расположения полупроводниковых пластин во время эпитаксиального процесса, во время эпитаксиального процесса отводится в специальный патрубок (стрелкой показано направление перемещения).

## **2.2 Особенности выращивания азотсодержащих соединений с использованием газоразрядного источника атомарного азота**

Эпитаксиальные процессы выращивания экспериментальных образцов гетероструктур полупроводниковых твердых растворов нового класса GaPAsN на поверхности полупроводниковых пластин GaP и Si с ориентацией (100), созданных в ходе выполнения настоящей работы проводились на установке МПЭ GENIII (США). Для выращивания азотсодержащих твердых растворов методом молекулярно-пучковой эпитаксии, помимо потоков Ga, P, As, на эпитаксиальную поверхность необходимо подавать поток атомов азота. Экспериментально установлено, что молекулярный азот ( $N_2$ ) не разлагается на подложке при типичных температурах выращивания ( $400-600$ ) $^{\circ}C$  и не взаимодействует с эпитаксиальной поверхностью. Таких температур недостаточно для термически активированного разрыва ковалентной связи в молекуле азота. Для эффективного взаимодействия азота с эпитаксиальной поверхностью, необходимо предварительно преобразовать поток молекулярного азота в поток атомарного азота.

В настоящее время существуют один основной способ получения атомарного азота из молекулярного – разложение молекулярного азота в газовом разряде. При молекулярно-пучковой эпитаксии могут использоваться газоразрядные источники с различными типами газового разряда: – высокочастотный газовый разряд (RF plasma source), высокочастотный газовый разряд с электронно-циклотронным резонансом (ECR source), плазменный источник “постоянного тока” (DC source). Принцип действия плазменных источников всех типов одинаковый: в ограниченном объеме индуцируется газовый разряд, в котором происходит разрыв молекул азота. На вход источника поставляется молекулярный азот, внутри источника часть молекул  $N_2$  преобразуется в атомарный азот, а на выходе источника получается набор различных частиц: молекулярный азот, атомарный азот и ионы азота. Молекулярный азот не взаимодействует с эпитаксиальной поверхностью,

атомарный азот встраивается в выращиваемый слой полупроводника, ионы азота “бомбардируют” поверхность растущей пленки и создают в ней дефекты. Наиболее успешные результаты по синтезу твердых растворов GaPAsN получены при использовании источника с высокочастотным газовым разрядом. Наиболее надежные источники с высокочастотным газовым разрядом производятся компаниями Oxford Plasma Technology, Veeco (ранее Epi), Riber.

Во время эпитаксии газ N<sub>2</sub> высокой чистоты (99,999 %) из баллона поступает в фильтр дополнительной очистки, абсорбирующий остаточные частицы воды, кислорода и углеводородов. Далее газ проходит через контроллер газового потока (Mass Flow Controller - MFC) и попадает в плазменный источник. Каждый функциональный узел системы снабжен вентилем и измерителем давления. Газовая линия оснащена автономной системой откачки (турбомолекулярный и форвакуумный насос). Далее при определенном давлении в газоразрядной камере поджигается газовый разряд под действием высокочастотного электрического поля с амплитудой (2-3) кВ.

Кроме газового разряда, существует вторая возможность получения активных радикалов азота на подложке – это использование газообразных соединений, содержащих азот и разлагающихся непосредственно на поверхности, в процессе роста, таких как 1,1-диметилгидразин (DMHy) или аммиак.

## 2.3 Влияние основных параметров эпитаксиального процесса на свойства и элементный состав твердых растворов GaPAsN

### 2.3.1 Зависимость состава тройного твердого раствора GaAsP от рабочих параметров газового разряда

Основными изменяемыми параметрами, влияющими на газовый разряд в плазменном источнике азота, являются мощность, подведенная к области газового разряда,  $P$ , и поток молекулярного азота,  $FN_2$ , поступающий в газоразрядную трубку. Мощность изменяется регулятором мощности на блоке управления плазменным источником, в диапазоне (0-600) Вт с шагом 1Вт. Поток молекулярного азота поддерживается при помощи контроллера потоков в диапазоне (0-10) сксм с шагом 0,02 сксм. Таким образом, точность поддержания входных параметров в плазменном источнике составляет 0,16% для мощности и 0,1 % для потока молекулярного азота. От входных параметров плазменного источника, задаваемых оператором установки МПЭ, зависит интенсивность свечения плазменного разряда,  $I$ , которую можно зарегистрировать при помощи фотодетектора. На рис. 2.3 приведена диаграмма работы плазменного источника в координатах  $I$  и  $FN_2$  ( $P$  – изменяемый параметр). Из рис. 2.3 следует, что интенсивность свечения является функцией потока и приложенной мощности. Зависимость интенсивности от потока насыщается для каждого значения приложенной мощности. Также на рис. 2.3 выделены области, отвечающие различным режимам горения плазменного разряда. Для выращивания азотсодержащих соединений используется наиболее эффективный режим горения плазменного разряда, который называется “модой высокой интенсивности”. Между областью, отвечающей данной моде и областью, где плазменный разряд не существует, лежит область, называемая “модой низкой интенсивности”. Эта область не подходит для выращивания GaAsP из-за низкой эффективности работы источника. Овалом на рис. 2.3 отмечена оптимальная область параметров газового разряда.



Необходимо отметить еще одну степень свободы при выборе параметров работы плазменного источника. Источник оснащен сменной регулируемой выходной апертурой. Изменение положения апертурной пластины приводит к увеличению либо уменьшению потока атомарного азота. Конкретный выбор положения апертурной пластины зависит от диапазона используемых скоростей выращивания полупроводниковых слоев.

Для определения основных закономерностей при выращивании азотсодержащих соединений с использованием плазменного источника азота было проведено исследование влияния параметров газового разряда на процесс синтеза соединений GaAsP.

Очевидно, что интенсивность свечения газового разряда напрямую связана с количеством атомов азота, образующихся в источнике в единицу времени и способных вступить во взаимодействие с другими элементами на поверхности выращивания.

Соответственно, интенсивность свечения газового разряда, в совокупности с другими параметрами эпитаксиального процесса (скорость выращивания, определяемая величинами потоков элементов III группы, поток фосфора, температура подложки), должна определять элементный состав выращиваемого тройного твердого раствора  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ . На Рис. 2.4 представлена экспериментальная зависимость элементного состава тройного твердого раствора  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ ,  $x$ , от интенсивности свечения разряда,  $I$ .

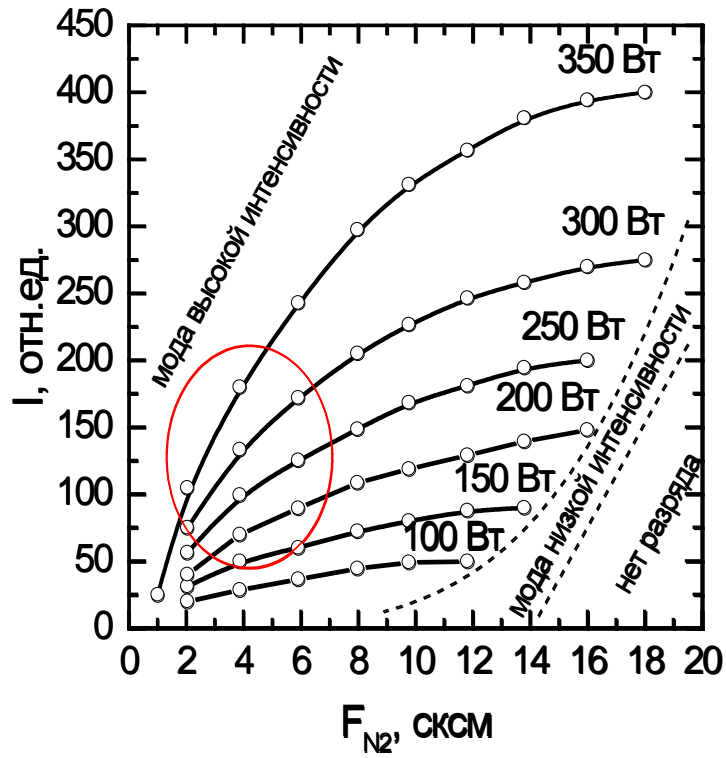


Рисунок 2.3. Экспериментальная зависимость интенсивности свечения газового разряда от газового потока при различных значениях мощности подведенной к газовому разряду. Овалом отмечена оптимальная область параметров газового разряда для синтеза твердых растворов GaPAsN.

Все образцы (1, 2 и 3) выращивались при одинаковой температуре подложки  $T=500$  0С и при одинаковой скорости эпитаксии  $V=0,31$  нм/с. Интенсивность свечения плазмы изменялась посредством изменения мощности,  $P$ , подведенной к разряду. Для образцов 1, 2 и 3 мощность, подведенная к разряду, составляла 200 Вт, 250 Вт и 300 Вт соответственно. Поток молекулярного азота сохранялся постоянным для всех образцов ( $FN_2=2$  сксм). Было установлено, что в используемом диапазоне ростовых параметров, зависимость  $x$  от  $I$  имеет линейный характер. Таким образом, составом тройного соединения  $GaP_{1-x}N_x$  можно легко управлять, изменяя интенсивность свечения газового разряда, при сохранении остальных параметров процесса постоянными.

Одну и ту же интенсивность свечения плазменного разряда можно получать, используя различные значения величин  $FN_2$  и  $P$ . Подбор значений  $P$  и  $FN_2$  для получения требуемой светимости производится в соответствии с диаграммой, приведенной на рис. 2.3.

Соответственно возникает вопрос о выборе оптимальных условий работы плазменного источника для получения слоев  $GaN$  наилучшего кристаллического и оптического качества. О качестве эпитаксиальных слоев  $GaN$  можно судить, сравнивая интенсивности сигналов фотолюминесценции от образцов, выращенных при различных условиях работы плазменного источника, при этом условия регистрации спектров фотолюминесценции (ФЛ) должны быть одинаковыми.

Интенсивность сигнала ФЛ выше в образцах, выращенных при меньшем потоке и большей мощности. Данный факт носит универсальный характер при фиксированной скорости выращивания и температуре подложки. Таким образом, было обнаружено, что уменьшение потока азота приводит к увеличению интенсивности излучательной рекомбинации. Уменьшение  $FN_2$  ограничено снизу условием стабильной работы плазменного источника (см. рис. 2.3).

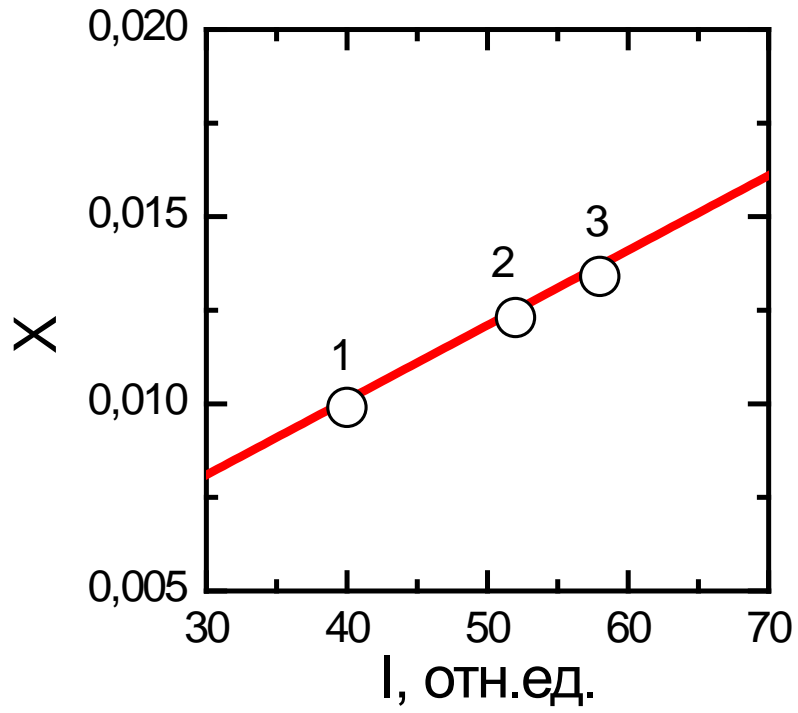


Рисунок 2.4. Зависимость молярной доли азота,  $x$ , в эпитаксиальных слоях  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  от интенсивности свечения газового разряда,  $I$ , при фиксированном потоке элементов третьей группы.

При достаточно малых потоках (менее 1,5 сксм) газовый разряд может потухнуть. Стабильность работы плазменного источника подразумевает наличие допустимой флуктуации потока  $\approx 10\%$ , без прерывания стабильного горения плазменного разряда. Диапазон используемых мощностей зависит от молярной доли азота,  $x$ , которую необходимо получить (см. рис.2.4), а также от скорости выращивания и температуры подложки.

Наиболее удачные параметры работы плазменного источника определяются большим количеством факторов: стабильностью горения плазменного разряда, скоростями эпитаксии, которые используются, температурой подложки, составом соединения, который надо получить в результате эпитаксии. Конкретные значения  $P$  и  $FN_2$  выбираются из условия минимизации  $FN_2$  (с сохранением  $I$ ), с учетом остальных факторов. Экспериментально определенная область оптимальных параметров газового разряда, для используемых диапазонов скоростей и температурой эпитаксии, показана на рис.2.3 овалом.

### ***2.3.2 Влияние температуры эпитаксии на коэффициент встраивания атомарного азота в эпитаксиальный слой***

Под температурой эпитаксии в методе молекулярно-пучковой эпитаксии принято считать температуру подложки, поскольку все атомы, абсорбирующиеся на эпитаксиальную поверхность, успевают термолизироваться за время выращивания монослоя кристалла. Эпитаксия методом МПЭ осуществляется при относительно низких скоростях.

Оптимальные температуры эпитаксии слоев GaPN находятся в диапазоне (500-520) °С. В этом температурном диапазоне коэффициент прилипания азота к эпитаксиальной поверхности практически не меняется и близок к единице. Для образцов, выращенных в этом диапазоне, наблюдается максимальная интенсивность сигнала фотолюминесценции и минимальная полуширина спектра фотолюминесценции. Увеличение температуры подложки приводит к

подавлению встраивания азота, т.е. коэффициент прилипания азота и молярная доля азота в слоях уменьшается.

### ***2.3.3 Влияние скорости эпитаксии на содержание азота в слоях GaPAsN***

Изменение интенсивности свечения газового разряда приводит к прямо пропорциональному изменению композиционного состава,  $x$ , твердого раствора  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$  при неизменной скорости эпитаксии. В свою очередь, изменение скорости выращивания, напрямую зависящей от величин потоков элементов третьей группы, также приводит к изменению композиционного состава. Экспериментально было обнаружено, что молярная доля азота  $x$  в слоях  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$  обратно пропорциональна скорости эпитаксии при фиксированных значениях остальных параметров эпитаксиального процесса. На рис. 2.5 показана зависимость молярной доли азота в слоях  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ , выращенных с различной скоростью при фиксированном потоке атомарного азота. Все образцы из серии, приведенной на рис. 2.5 выращивались при одинаковых значениях мощности, потока молекулярного азота и температуры подложки, 220 Вт, 4 сксм и 500 °С, соответственно. Полученные экспериментальные данные хорошо интерполируются обратно пропорциональной зависимостью. Таким образом, используя зависимости, представленные на рис. 2.5, для любой имеющейся скорости выращивания в диапазоне значений (0,08-0,4) нм/с и интенсивности свечения газового разряда, можно определить композиционный состав соединения  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$  (в диапазоне концентраций азота 0,005-0,035). Обратившись к диаграмме работы плазменного источника (рис. 2.3) можно выбрать оптимальные значения  $P$  и  $F_{\text{N}_2}$ . Значения выбираются с учетом факторов, описанных ранее, влияющих на оптические и кристаллические свойства.

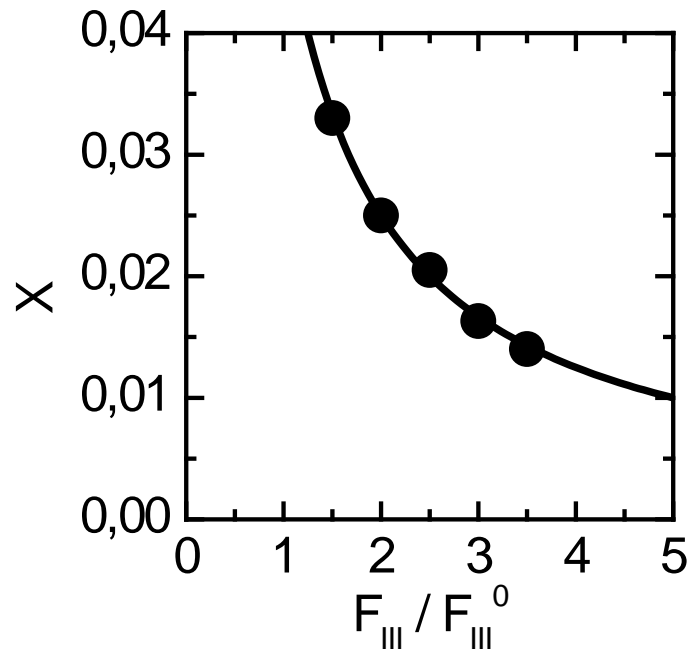


Рисунок 2.5. Зависимость молярной доли азота,  $x$ , в эпитаксиальных слоях  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$  от отношения потоков элементов третьей группы  $F_{III}/F_{III}^0$  (Ga), при фиксированной интенсивности свечения газового разряда,  $F_{III}^0$  соответствует потоку, обеспечивающему скорость выращивания эпитаксиального слоя 0,1 нм/сек.

## Глава 3 Структурные и оптические свойства механически напряженных слоев $A^3B^5$ и $A^3B^5N$ на поверхности GaAs, GaP

### 3.1 Исследование наногетероструктуры метаморфного буферного слоя оригинальной конструкции

#### 3.1.1 *Наногетероструктура метаморфного буферного слоя специальной оригинальной конструкции*

Значительное различие постоянных решетки InP и GaAs (~3,5 %) приводит к невозможности прямого эпитаксиального выращивания на подложках GaAs сравнительно толстых, структурно совершенных слоев, постоянная решетки которых совпадала бы с InP, так как в этом случае релаксация упругих напряжений сопровождается формированием дислокаций, прорастающих на всю толщину эпитаксиального слоя. В общем случае релаксация напряжения рассогласования при осаждении переходного (метаморфного) буферного слоя на поверхности подложки GaAs сопровождается формированием как дислокаций несоответствия интерфейсного типа, распространяющихся вдоль гетерограницы буферный слой/подложка, так и прорастающих дислокаций, которые распространяются вдоль направления роста. Образование подобного рода дефектов может значительно влиять на транспортные свойства структуры, снижая подвижность носителей заряда за счет дополнительного рассеяния.

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.

В то же время, возможность создания метаморфных структур на GaAs, чьи транспортные и структурные характеристики не уступали бы



характеристикам гетероструктур на InP, затруднена не полным подавлением прорастания дислокаций в активные слои структуры и возникновением микрорельефа поверхности.

Решением проблемы перехода от дорогостоящих подложек InP к GaAs, предложенным в настоящей работе, достигается за счет эпитаксиального выращивания на поверхности подложки арсенида галлия наногетероструктуры метаморфного буферного слоя специальной оригинальной конструкции.

Наногетероструктура метаморфного буферного слоя специальной оригинальной конструкции (3, рис.3.1) формируется после выращивания на поверхности арсенида галлия с кристаллографической ориентацией (100) буферного эпитаксиального слоя арсенида галлия.

На рис. 3.3 представлено схематическое изображение наногетероструктуры метаморфного буферного слоя (см.3, рис.3.1) специальной оригинальной конструкции. Параметр решетки стартового слоя,  $a_1$ , определяется параметром кристаллической решетки четверного твердого раствора  $\text{In}_{1-y-x}\text{Al}_y\text{Ga}_x\text{As}$  и существенно превосходит параметр решетки арсенида галлия. Параметр решетки финального слоя,  $a_2$ , определяется параметром кристаллической решетки тройного твердого раствора  $\text{In}_{1-y}\text{Al}_y\text{As}$  слоев. Типичные значения для перехода к параметру решетки близкому к параметру решетки InP -  $\text{In}_{0.352}\text{Al}_{0.324}\text{Ga}_{0.324}\text{As}$  и  $\text{In}_{0.520}\text{Al}_{0.480}\text{As}$ . Промежуточные слои формируются посредством выращивания сверхрешеток  $\text{In}_{1-y-x}\text{Al}_y\text{Ga}_x\text{As}/\text{In}_{1-y}\text{Al}_y\text{As}$  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.

Наногетероструктура InAlAs/InGaAs транзистора с высокой подвижностью электронов	4
Наногетероструктура InAlGaAs/InAlAs/InAs метаморфного буферного слоя	3
Буферный слой GaAs	2
Подложка GaAs	1

Рисунок 3.1. Базовая схема поперечного сечения полупроводниковой метаморфной наногетероструктуры, выбранной в качестве прототипа заявляемой полезной модели. Указаны следующие друг за другом слои и их состав.

Завершающий метаморфный слой $\text{In}_{1-y}\text{Al}_y\text{As}$	15
Сверхтонкий слой $\text{InAs}$	14
Сверхрешетка №3 $\text{In}_{1-y-x}\text{Al}_y\text{Ga}_x\text{As} / \text{In}_{1-y}\text{Al}_y\text{As}$	13
Сверхтонкий слой $\text{InAs}$	12
Сверхрешетка №2 $\text{In}_{1-y-x}\text{Al}_y\text{Ga}_x\text{As} / \text{In}_{1-y}\text{Al}_y\text{As}$	11
Сверхтонкий слой $\text{InAs}$	10
Сверхрешетка №1 $\text{In}_{1-y-x}\text{Al}_y\text{Ga}_x\text{As} / \text{In}_{1-y}\text{Al}_y\text{As}$	9
Сверхтонкий слой $\text{InAs}$	8
Слой $\text{In}_{1-y-x}\text{Al}_y\text{Ga}_x\text{As}$	7
Сверхтонкий слой $\text{InAs}$	6
Стартовый слой $\text{In}_{1-x-y}\text{Al}_y\text{Ga}_x\text{As}$	5

Рисунок 3.2. Детализированная схема поперечного сечения наногетероструктуры метаморфного буферного слоя (см. 3, рис.3.1) специальной оригинальной конструкции, демонстрирующая суть заявляемой полезной модели. Указаны следующие друг за другом слои и их состав.

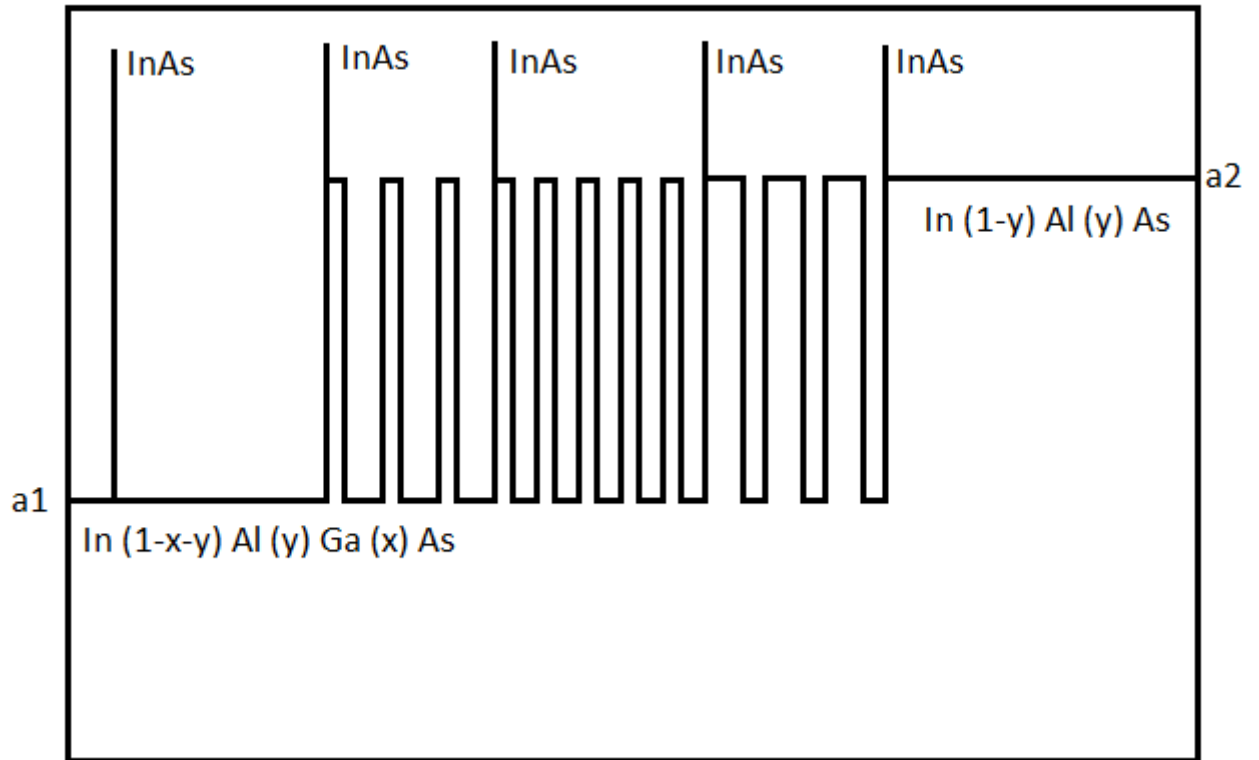


Рисунок 3.3. Схематическое изображение наногетероструктуры метаморфного буферного слоя (см.3, рис.3.1).

Наногетероструктура метаморфного буферного слоя специальной оригинальной конструкции включает в себя (рис.3.2):

стартовый слой, формируемый из четверного твердого раствора  $\text{In}_{1-x-y}\text{Al}_y\text{Ga}_x\text{As}$  (5);

сверхтонкий слой бинарного соединения  $\text{InAs}$  (6);

слой, формируемый из четверного твердого раствора  $\text{In}_{1-x-y}\text{Al}_y\text{Ga}_x\text{As}$  (7);

сверхтонкий слой бинарного соединения  $\text{InAs}$  (8);

промежуточный слой №1, формируемый последовательным выращиванием 10 пар чередующихся слоев  $\text{In}_{1-x-y}\text{Al}_y\text{Ga}_x\text{As}$  /  $\text{In}_{1-y}\text{Al}_y\text{As}$ , так называемая сверхрешетка №1, при соотношении толщин слоя четверного и тройного твердых растворов 2 к 1 (9);

сверхтонкий слой бинарного соединения  $\text{InAs}$  (10);

промежуточный слой №2, формируемый последовательным выращиванием 15 пар чередующихся слоев  $\text{In}_{1-x-y}\text{Al}_y\text{Ga}_x\text{As}$  /  $\text{In}_{1-y}\text{Al}_y\text{As}$ , так называемая сверхрешетка №2, при соотношении толщин слоя четверного и тройного твердых растворов 1 к 1 (11);

сверхтонкий слой бинарного соединения  $\text{InAs}$  (12);

промежуточный слой №3, формируемый последовательным выращиванием 10 пар чередующихся слоев  $\text{In}_{1-x-y}\text{Al}_y\text{Ga}_x\text{As}$  /  $\text{In}_{1-y}\text{Al}_y\text{As}$ , так называемая сверхрешетка №3, при соотношении толщин слоя четверного и тройного твердых растворов 1 к 2 (13);

сверхтонкий слой бинарного соединения  $\text{InAs}$  (14);

завершающий слой, формируемый из тройного твердого раствора  $\text{In}_{1-y}\text{Al}_y\text{As}$  (15).

Дополнительный технический результат, уменьшение времени выращивания наногетероструктуры метаморфного буфера, по сравнению с метаморфным буфером с плавно изменяющимся составом (12, 13), 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.

### ***3.1.2 Технология производства и особенности конструкции полупроводниковой наногетероструктуры InAlGaAs/InAlAs/InAs метаморфного буферного слоя на подложке арсенида галлия.***

Наногетероструктура метаморфного буферного слоя специальной оригинальной конструкции выращивается методом молекулярно-пучковой или газовой эпитаксии после выращивания на поверхности арсенида галлия с кристаллографической ориентацией (100) буферного эпитаксиального слоя арсенида галлия с типичной толщиной  $150 \pm 50$  нм или более.

Скорости роста бинарных соединений выбираются, исходя из условия равенства мольных долей InAs используемых тройных твердых растворов InAlAs, InGaAs и задаются перед началом эпитаксии. Равенство мольных долей тройных твердых растворов InAlAs, InGaAs обеспечивает решеточное согласование тройных твердых растворов InAlAs, InGaAs и завершающего слоя наногетероструктуры метаморфного буфера, при последующем выращивании на нем транзисторной наногетероструктуры.

Обозначим значение скорости выращивания соединения InAs символом А. Используемые типичные значения А для выращивания метаморфных транзисторных наногетероструктур находятся в диапазоне  $0.1 \pm 0.05$  нм/сек. Значения скорости роста AlAs и GaAs выбираются практически равными, обозначим их В. Используемые типичные значения В для выращивания метаморфных транзисторных наногетероструктур находятся в диапазоне, также, находятся в диапазоне  $0.1 \pm 0.05$  нм/сек. Мольные доля Al, у, в тройном

твердом растворе  $\text{In}_{1-y}\text{Al}_y\text{As}$  равна отношению  $B/(A+B)$ , а мольная доля In,  $1-y$ , равна отношению  $A/(A+B)$ . Мольные доля Al,  $y$ , в четверном твердом растворе  $\text{In}_{x1}\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x1-y}\text{As}$  равна отношению  $B/(A+2B)$ , мольная доля Ga,  $x$ , имеет такое же значение  $B/(A+2B)$ , а мольная доля In,  $(1-x-y)$ , равна отношению  $A/(A+2B)$ . Соотношения значений  $A$  и  $B$  выбирают исходя из поставленной задачи по дальнейшему выращиванию на метаморфном буферном слое транзисторной наногетероструктуры. Характерные для метаморфных транзисторных наногетероструктур отношение  $A/(A+B)$  варьируется в достаточно широком диапазоне,  $0.3 - 0.6$ . Если после формирования наногетероструктуры метаморфного слоя на поверхности арсенида галлия планируется выращивание транзисторной гетероструктуры согласованной по параметру решетки с фосфидом индия, то отношение  $A/(A+B)$  выбирается равным  $0.520$ , тогда наногетероструктура состоит из слоев  $\text{In}_{0.520}\text{Al}_{0.480}\text{As}$  и  $\text{In}_{0.352}\text{Al}_{0.324}\text{Ga}_{0.324}\text{As}$ .

Характерные толщины слоев наногетероструктуры метаморфного буферного слоя:

стартовый слой, формируемый из четверного твердого раствора  $\text{In}_{1-x-y}\text{Al}_y\text{Ga}_x\text{As} - 20 \pm 5$  нм;

сверхтонкий слой бинарного соединения  $\text{InAs} - 0.30 \pm 0.03$  нм;

слой, формируемый из четверного твердого раствора  $\text{In}_{1-x-y}\text{Al}_y\text{Ga}_x\text{As} - 200 \pm 10$  нм;

сверхтонкий слой бинарного соединения  $\text{InAs} - 0.30 \pm 0.03$  нм;

промежуточный слой №1, формируемый последовательным выращиванием 10 или более пар чередующихся слоев  $\text{In}_{1-x-y}\text{Al}_y\text{Ga}_x\text{As} / \text{In}_{1-y}\text{Al}_y\text{As}$ , так называемая сверхрешетка №1, при соотношении толщин слоя четверного и тройного твердых растворов 2 к 1, соответственно, при характерных толщинах слоев  $20 \pm 1$  нм и  $10 \pm 0.5$  нм;

сверхтонкий слой бинарного соединения  $\text{InAs} - 0.30 \pm 0.03$  нм;

промежуточный слой №2, формируемый последовательным выращиванием 15 пар или более чередующихся слоев  $\text{In}_{1-x-y}\text{Al}_y\text{Ga}_x\text{As}$  /  $\text{In}_{1-y}\text{Al}_y\text{As}$ , так называемая сверхрешетка №2, при соотношении толщин слоя четверного и тройного твердых растворов 1 к 1, соответственно, при характерных толщинах слоев  $10 \pm 0.5$  нм;

сверхтонкий слой бинарного соединения  $\text{InAs}$  –  $0.30 \pm 0.03$  нм;

промежуточный слой №3, формируемый последовательным выращиванием 10 пар или более чередующихся слоев  $\text{In}_{1-x-y}\text{Al}_y\text{Ga}_x\text{As}$  /  $\text{In}_{1-y}\text{Al}_y\text{As}$ , так называемая сверхрешетка №3, при соотношении толщин слоя четверного и тройного твердых растворов 1 к 2, соответственно, при характерных толщинах слоев  $10 \pm 0.5$  нм и  $20 \pm 1$  нм;

сверхтонкий слой бинарного соединения  $\text{InAs}$  –  $0.3 \pm 0.03$  нм;

завершающий слой, формируемый из тройного твердого раствора  $\text{In}_{x1}\text{Al}_y\text{As}$ , с характерной толщиной 1000 нм или более.

Постоянная кристаллической решетки по мере выращивания наногетероструктуры ступенчато увеличивается и достигает своего максимального значения при выращивании завершающего слоя.

Технический результат достигается за счет введения внутрь метаморфного буферного слоя сверхтонких слоев  $\text{InAs}$  в начале каждого ступенчатого увеличения постоянной кристаллической решетки и раннего формирования сети дислокаций несоответствия и дальнейшего подавления их проникновения в верхние слои наногетероструктуры путем формирования сверхрешеток. Выращивание наногетероструктуры сверхрешеток  $\text{In}_{x1}\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x1-y}\text{As}/\text{In}_{x2}\text{Al}_{1-x2}\text{As}$ , приводит к образованию короткопериодных полей упругой деформации, и отсутствию более далекодействующего поля упругой деформации в полупроводниковом кристалле. Короткопериодные деформационные поля приводят к изгибанию прорастающих в активную область дислокации, а также препятствуют развитию микрорельефа поверхности во время процесса эпитаксии, уменьшают шероховатости



поверхности и гетерограниц наногетероструктуры, что снижает рассеяние носителей заряда на шероховатостях гетерограницы и способствует повышению подвижности носителей заряда двумерного электронного газа.

Создание, в соответствии с заявленными признаками и конструкцией, наногетероструктуры метаморфного буферного слоя обеспечивает возможность дальнейшего выращивания метаморфных наногетероструктур транзисторов с высокой подвижностью электронов на подложках GaAs, приборные характеристики которых не уступают характеристикам наногетероструктур на подложках InP по максимальным значениям подвижности и концентрации электронов в канале, а транзисторы на их основе - по максимальным рабочим частотам и минимальному уровню шумов.

### ***3.1.3 Исследование шероховатости поверхности и структурных свойств метаморфных наногетероструктур на поверхности арсенида галлия.***

Для проведения сравнительного анализа свойств буферных слоев были выращены на поверхности арсенида галлия буферные слои различной конструкции. Серия гетероструктур метаморфного буферного слоя различной конструкции была реализована методом молекулярно-пучковой эпитаксии. Исследуемые гетероструктуры были выращены на установке МПЭ Riber 49.

На рис. 3.4 и 3.5 представлены изображения поверхности метаморфной тестовой гетероструктуры МГС-тест с помощью сканирующего зондового атомно-силового микроскопа Solver P47 – Pro.

Измеренные образцы представляют собой поверхность структуры МГС-тест квадратной формы  $20 \times 20$  мкм и  $50 \times 50$  мкм, соответственно.

Амплитуда RMS составляет 2.67-2,80 нм, что является очень хорошим значением шероховатости для метаморфных гетероструктур и позволяет достигать высоких значений подвижности электронов в двумерном канале транзисторной гетероструктуры.

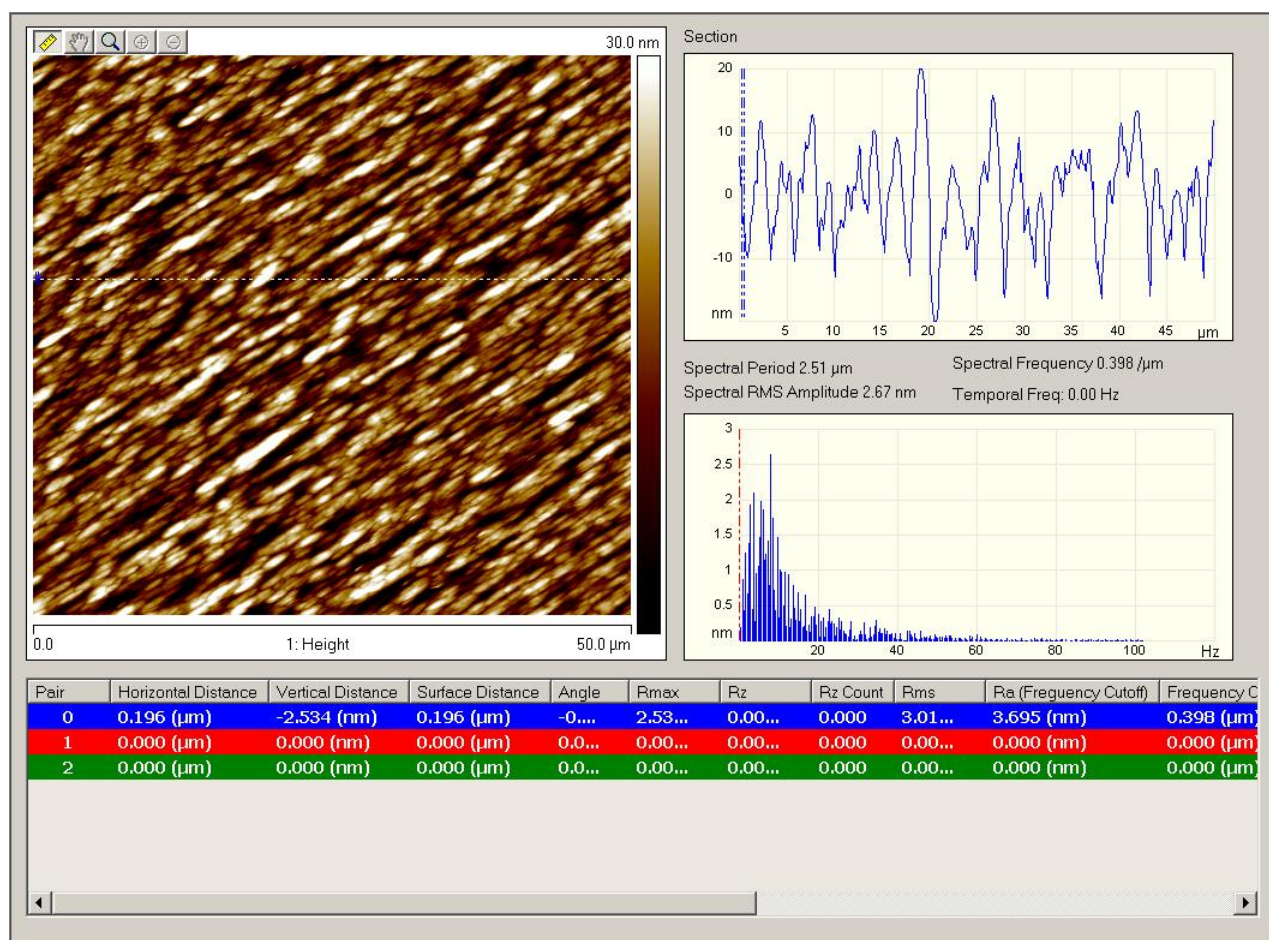


Рисунок 3.4. Измерение и анализ с помощью атомно-силовой микроскопии топографии поверхности метаморфных полупроводниковых транзисторных гетероструктур на подложках GaAs с буфером InAlGaAs/InAlAs/InAs. Кадр сканирования зондового атомно-силового микроскопа 50x50 мкм. Кострукция метаморфного буферного слоя приведена на рис.3.2.

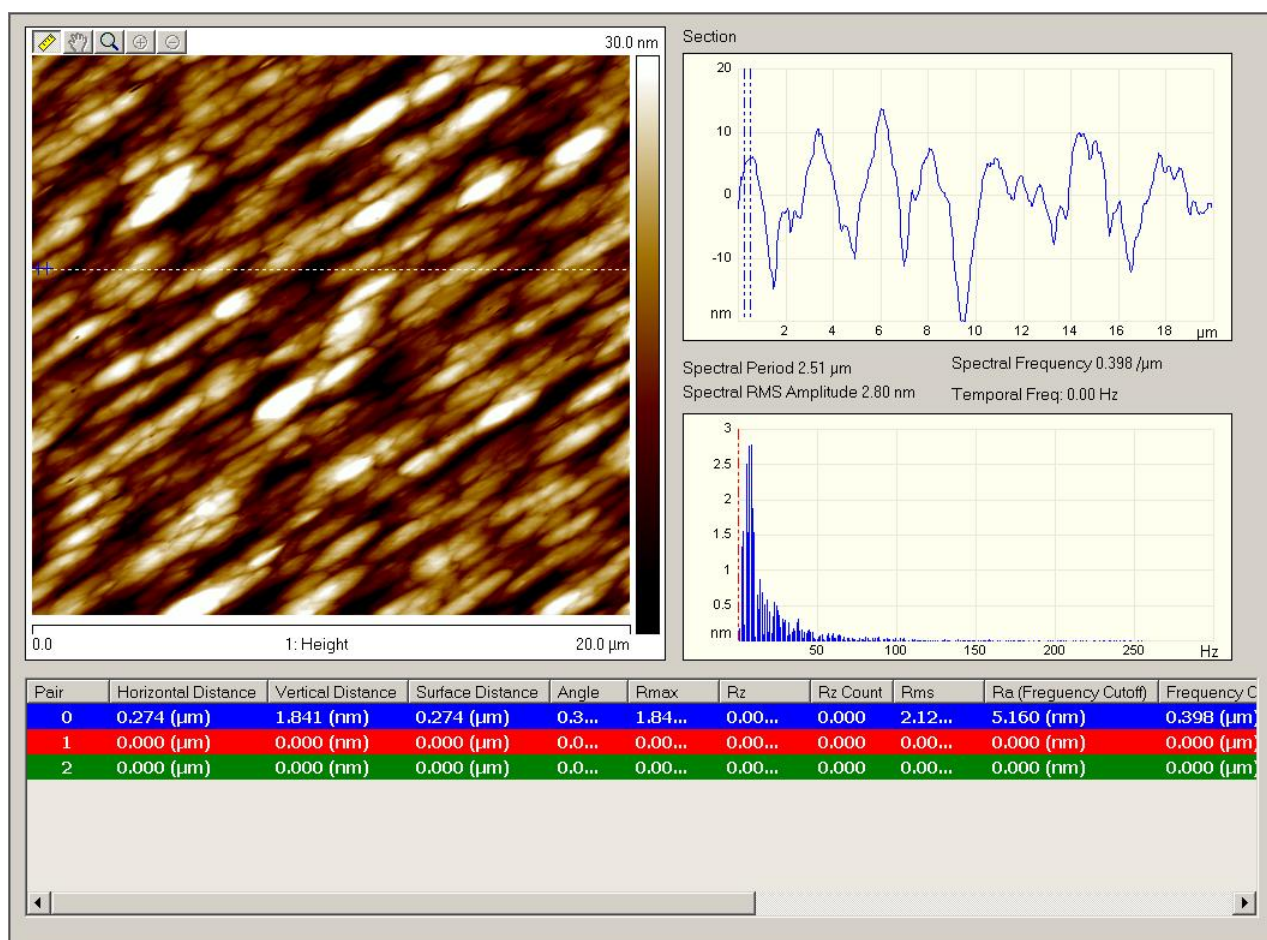


Рисунок 3.5. Измерение и анализ с помощью атомно-силовой микроскопии топографии поверхности метаморфных полупроводниковых транзисторных гетероструктур на подложках GaAs с буфером InAlGaAs/InAlAs/InAs. Кадр сканирования зондового атомно-силового микроскопа 20x20 мкм. Конструкция метаморфного буферного слоя приведена на рис.3.2.

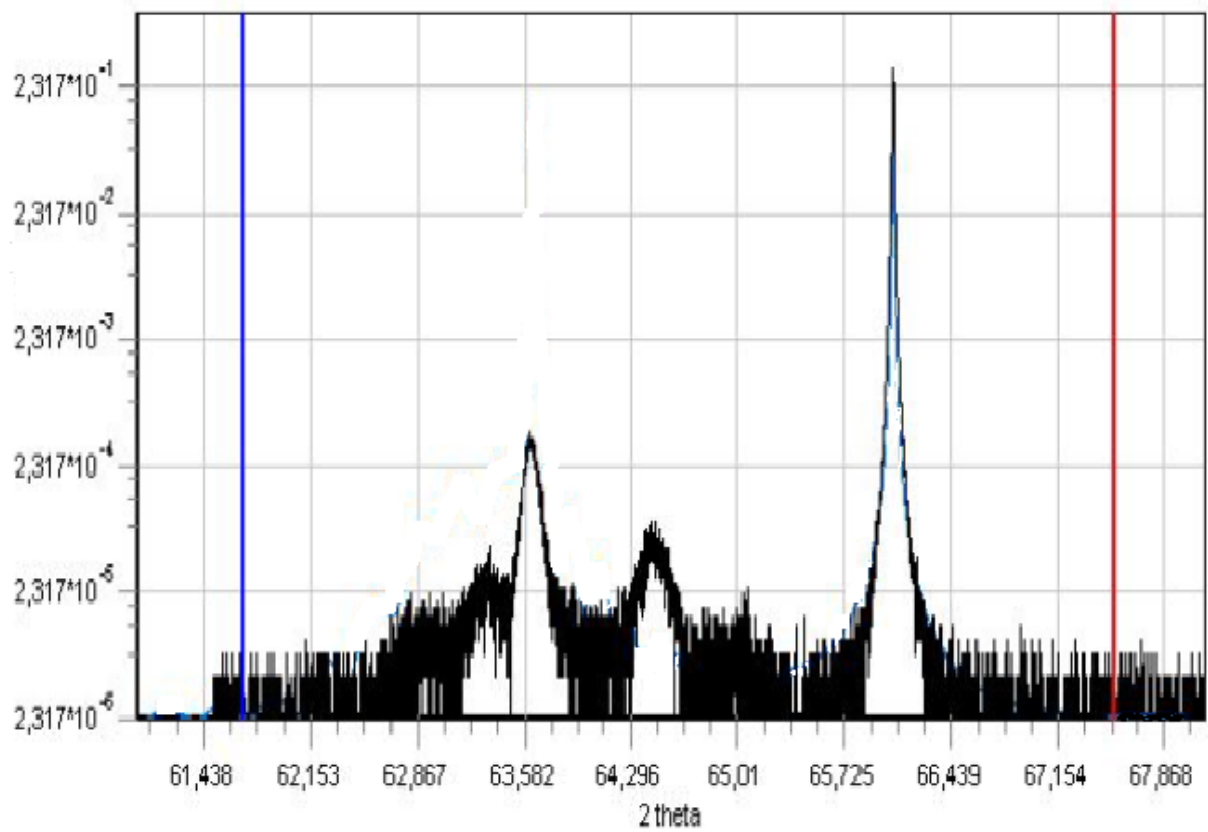


Рисунок 3.6. Рентгено-дифракционная кривая качания метаморфной полупроводниковой транзисторной гетероструктуры с буфером InAlGaAs/InAlAs/InAs на подложке GaAs. Кострукция метаморфного буферного слоя приведена на рис.3.2.

Самым простым метаморфным буфером является слой  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$  с плавным увеличением значения мольной доли индия в тройном твердом растворе  $\text{InAlAs}$  по мере выращивания слоя, рис.1.1(а), так называемый «простой градиентный» буфер. Микрофотография скола такого образца с градиентный метаморфным буфером  $\text{In}_y\text{Al}_{1-y}\text{As}$ , при линейном изменении  $y$  от 0,1 до 0,45, полученное с помощью растрового микроскопа Supra 25 показана на рис.3.7. На фотографии отчетливо видны прорастающие дислокации несоответствия. Дислокации, проходят сквозь канал транзисторной структуры. Электрофизические характеристики гетероструктуры указывают на полную ее непригодность для изготовления из нее транзисторов.

На рис. 3.8 показано изображение скола образца, полученное с помощью растрового микроскопа Supra 25, метаморфный буферный слой которого представляет три градиентных слоя  $\text{In}_{1-y}\text{Al}_y\text{As}$  с «инверсными» слоями (см. рис.1(d)). Мольная доля индия в образце линейно изменяется от 0.1 до 0.25 (первый градиентный слой, обратная ступенька  $1-y=0.2$ ), от 0.2 до 0.35 (второй градиентный слой, обратная ступенька  $1-y=0.3$ ), от 0.3 до 0.45 (третий градиентный слой, обратная ступенька  $1-y=0.4$ ). Структура также, характеризуется большим числом прорастающих дислокаций и значительной шероховатостью поверхности, что и не позволило использовать данную конструкцию метаморфного буфера для реализации транзисторных гетероструктур.

На рис. 3.9 представлено изображение поверхности метаморфной гетероструктуры, полученной с помощью растрового микроскопа Supra 25 под углом 5 градусов. Напряжения, возникающие в метаморфном слое со ступенчатым изменением постоянной решетки, формируемый посредством ступенчатого возрастания мольной доли  $\text{InAs}$  в твердом растворе  $\text{InAlAs}$  приводят не только к образованию прорастающих дислокаций, но и к сильной шероховатости поверхности, шероховатость составляет десятки нанометров.

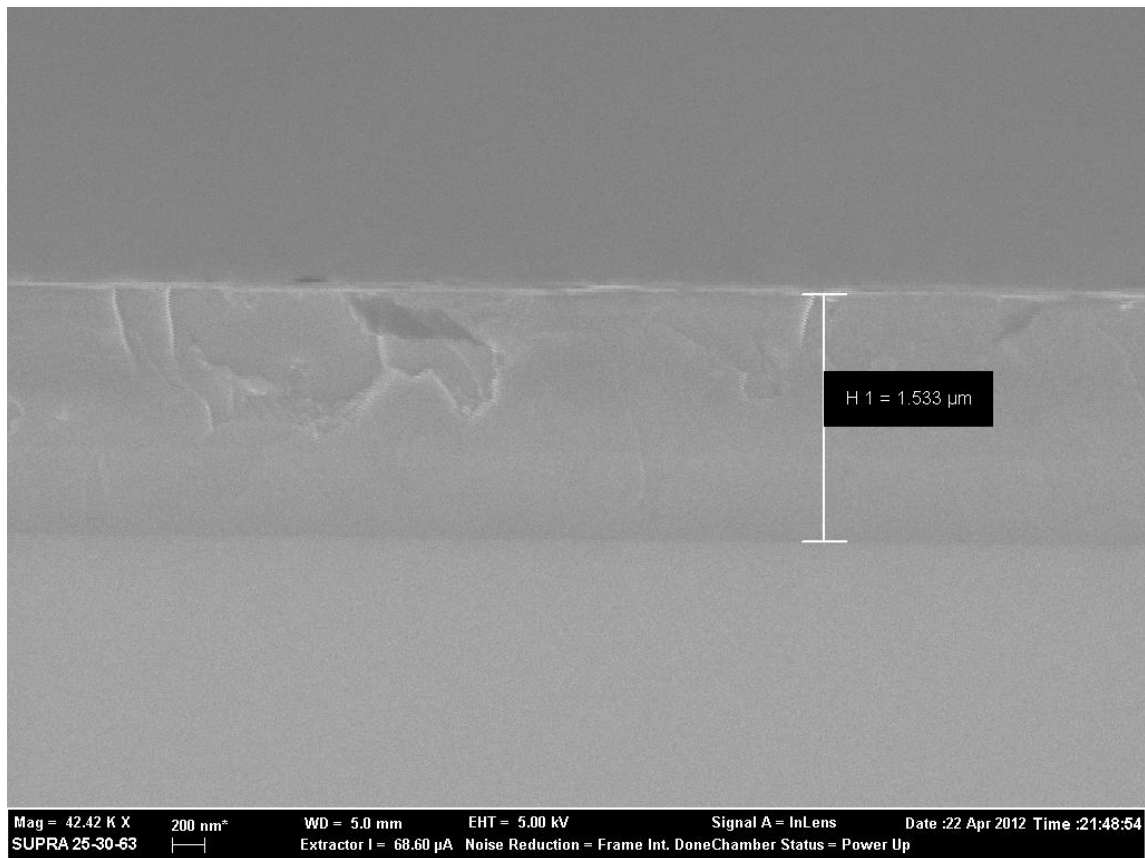


Рисунок 3.7. Изображение скола образца с простым линейным градиентом.

Температура подложки при росте метаморфного буфера вышеприведенных гетероструктур составляла 400°C. При снижении температуры подложки при эпитаксиальном росте буферного слоя до 370°C, морфология поверхности улучшилась и число прорастающих дислокаций резко снизилось.

На рис. 3.10 представлено изображение скола наногетероструктуры метаморфного буферного слоя специальной оригинальной конструкции, рис.3.3. Прорастающих дислокаций на этом рисунке визуально не наблюдается. На рис. 3.11 представлено изображение поверхности той же метаморфной наногетероструктуры, полученной с помощью растрового микроскопа Supra 25 под углом 5 градусов. Морфология поверхности значительно улучшилась по сравнению с другими конструкциями буферных слоев, шероховатость составляет единицы нанометров.

Исследование электрофизических параметров образцов (подвижность  $\mu_e$  и концентрация  $n$  носителей заряда) проводилось на установке для измерения эффекта Холла HMS-3000, Есориа при  $T=300$  К и  $T=77$  К. Измерения показали относительно высокие значения для транзисторов на подложке GaAs при комнатной температуре: концентрацией носителей заряда в канале  $3.15 \text{ см}^{-2}$  и подвижностью носителей заряда  $8800 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{сек}$ .

Таким образом, предложенная оригинальная конструкция наногетероструктуры метаморфного буферного слоя позволяет реализовывать переходный метеморфный слой низким числом порастающих дислокаций и малой шероховатостью поверхности, и далее на его поверхности транзисторную наногетероструктуру с требуемыми электрофизическими параметрами.

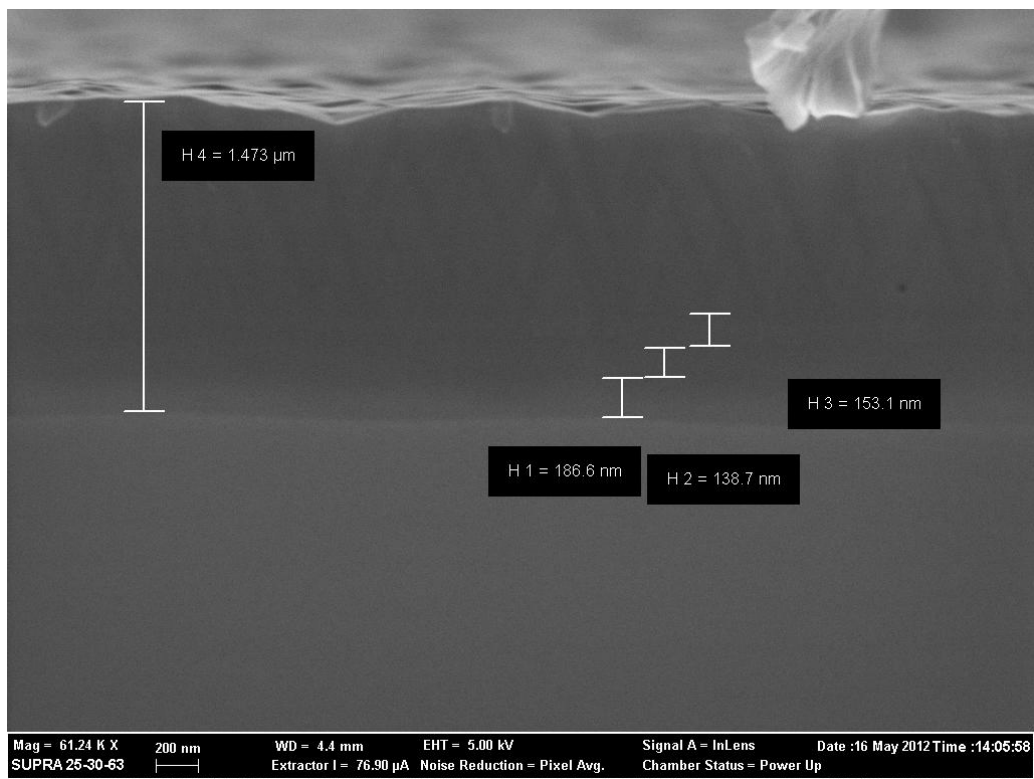


Рисунок 3.8. Изображение скола образца с метаморфным буферным слоем состоящим из трех градиентных слоев  $In_{1-y}Al_yAs$  с «инверсными» слоями.



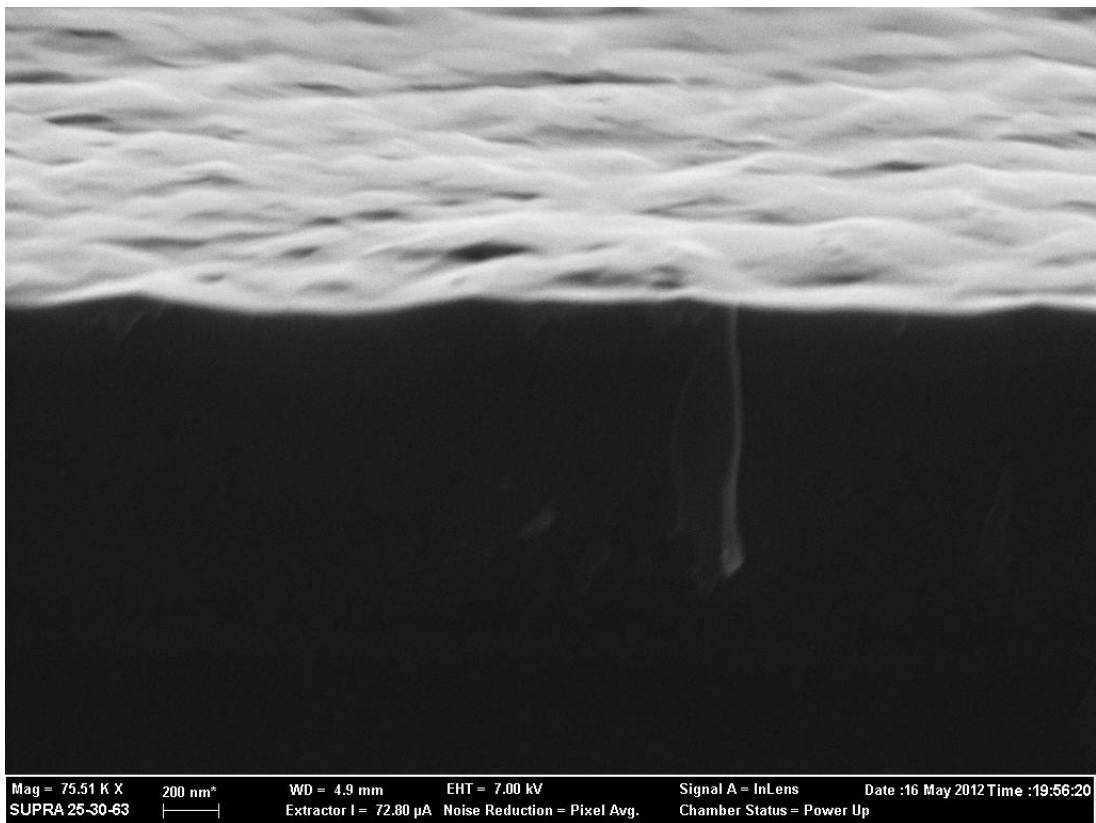


Рисунок 3.9. Изображение поверхности образца с метаморфным слоем со ступенчатым изменением постоянной решетки, формируемый посредством ступенчатого возрастания мольной доли InAs в твердом растворе InAlAs (рис.1.1 (b)).

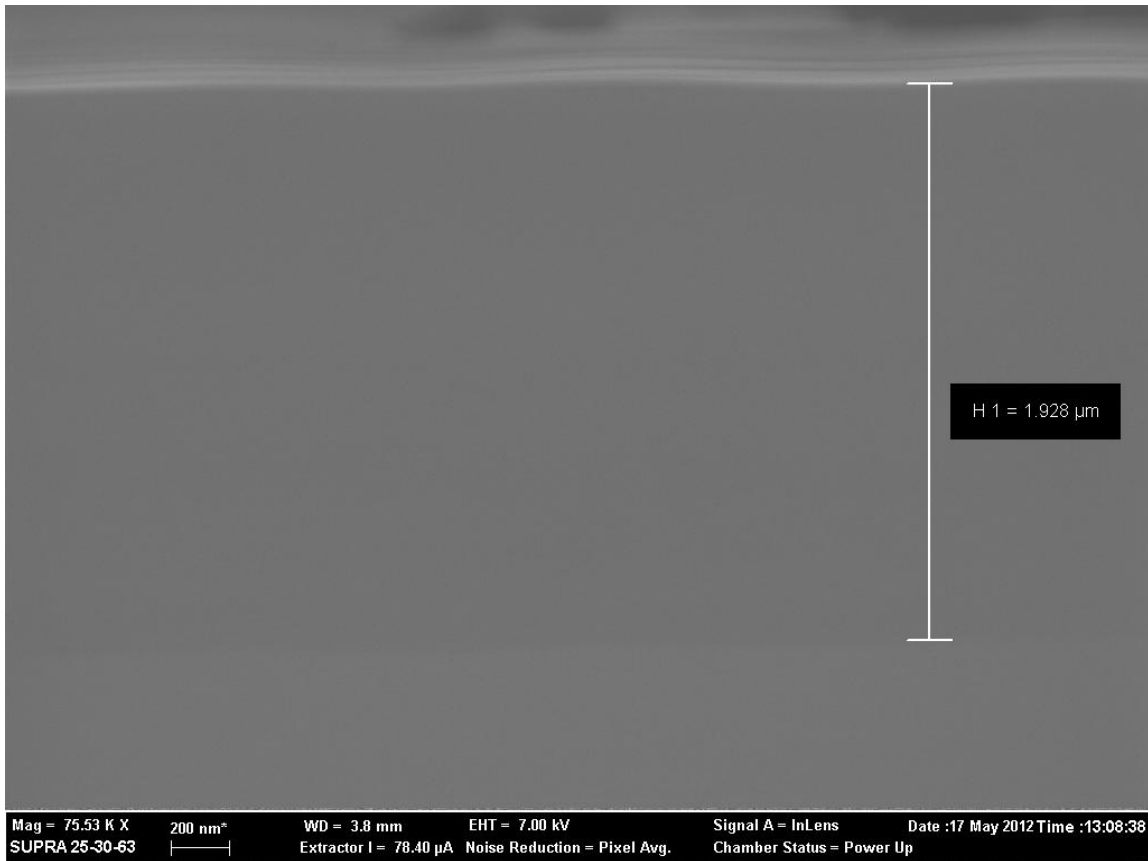


Рисунок 3.10. Изображение скола метаморфной гетероструктуры специальной оригинальной конструкции, полученное с помощью растрового микроскопа Supra 25.

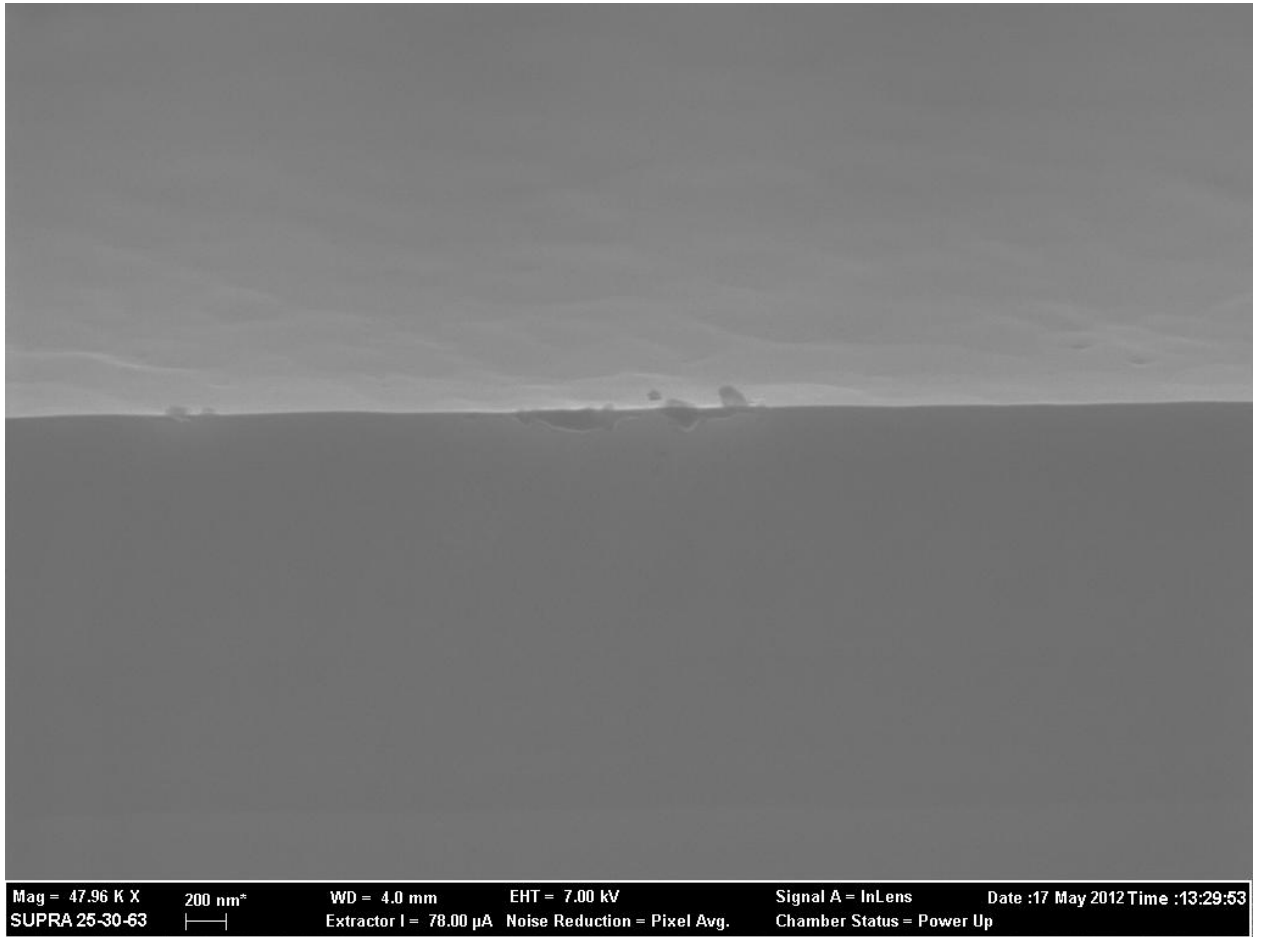


Рисунок 3.11. Изображение поверхности метаморфной гетероструктуры специальной оригинальной конструкции, полученной с помощью растрового микроскопа Supra 25 под углом 5 градусов.

### 3.2 Исследование упругокомпенсированных наногетероструктур InAs/GaAsN на поверхности GaAs

Уникальные физические свойства соединений  $A^3B^5N$  обусловлены химическими свойствами азота. Из-за большого различия в постоянных решетки (In)GaAs и GaN (более 20%) существует зона несмешиваемости этих двух материалов, что приводит к трудности синтеза слоев  $In_yGa_{1-y}As_{1-x}N_x$  и ухудшению их кристаллических свойств с формированием различных кластеров типа: (In)GaN, (In)GaAs, GaAsN при  $x > 0.10$  [53]. Поэтому большинство публикаций рассматривает области составов  $In_yGa_{1-y}As_{1-x}N_x$  при  $x < 0.10$ .

Получение твердых растворов  $A^3B^5N$  было мотивировано возможностью связать между собой арсенидные и нитридные соединения и тем самым создать фотоприемники и излучатели на основе прямозонных материалов  $A^3B^5$ , полностью перекрывающие видимый диапазон длин волн. Соединение GaAsN действительно продемонстрировало свойства прямозонного материала. Однако, как показали еще первые эксперименты, край поглощения GaAsN смещался в сторону меньших, а не больших энергий фотона с увеличением концентрации азота [54], и ширина запрещенной зоны не увеличивалась, а уменьшалась. Сильный прогиб в зависимости ширины запрещенной зоны GaAsN от состава объясняется высоким значением электроотрицательности атомов азота [55].

В работе [56] была предложена модель антипересечения зон (Band Anticrossing (BAC) Model), которая позволяет описать изменение ширины запрещенной зоны от состава по азоту в слоях (In)GaAsN. В этой модели рассматривается взаимодействие локализованного азотного уровня с зоной проводимости, в результате которого происходит расщепление зоны проводимости на две подзоны  $E_+$  и  $E_-$ . В случае внедрения азота в слой  $In_yGa_{1-y}As$  положение локализованного уровня азота при комнатной температуре описывается формулой

$$E_N(y) = 1.65 - 0.4y(1 - y), \quad (1)$$

где  $E_N$  — в эВ.

В предположении, что однородно расположенные атомы азота слабо взаимодействуют с делокализованными состояниями полупроводниковой матрицы, решение возмущенной задачи на нахождение собственных значений волновой функции частицы имеет следующий вид:

$$E_{\pm}(k) = \frac{E_N + E_M(k) \pm [(E_N - E_M(k))^2 + 4V_{NM}^2]^{1/2}}{2}, \quad (2)$$

где  $E_M(k)$  — дисперсионная зависимость энергии дна зоны проводимости материала полупроводниковой матрицы,  $V_{NM}$  — матричный элемент взаимодействия. Он может быть представлен как

$$V_{NM} = C_{NM} x^{1/2}, \quad (3)$$

где  $x$  — концентрация азота в слое, а  $C_{NM}$  — константа, описывающая связь между локализованными состояниями и состояниями матрицы.

Нами было проведено моделирование изменения ширины запрещенной зоны упругонапряженного слоя GaAsN с помощью методики, предложенной в [57], и учтено влияние напряжений в эпитаксиальном слое GaAsN на положение энергетических зон (дна зоны проводимости и потолка валентной зоны) с помощью модели, предложенной в [58]. Вычисления выполнялись в приближении линейной зависимости постоянных упругости и постоянной решетки от состава. При расчете использовались следующие значения постоянных упругости GaAs:  $c_{11} = 1.19 \cdot 10^{12}$  дин/см<sup>2</sup>,  $c_{12} = 0.534 \cdot 10^{12}$  дин/см<sup>2</sup>, гидростатического деформационного потенциала:  $a_c = -7.17$  эВ и  $a_v = 1.16$  эВ, деформационного потенциала сдвига  $b = -1.7$  эВ, ширины запрещенной зоны  $E = 1.42$  эВ, постоянной решетки  $a = 5.653$  А, сдвига усредненной энергии валентной зоны  $E_V$   $a_v = -6.92$  эВ. Значение коэффициента  $C_{NM}$  оказалось равным 2.7 эВ, что согласуется с опубликованными данными [56].

Полученная зависимость ширины запрещенной зоны слоев GaAsN, осажденных на подложку GaAs, полученная с помощью модели антипересечения зон с учетом когерентных напряжений в слое, приведена на рис. 3.12 (сплошная линия). Также на рис. 3.12 представлены экспериментальные значения, полученные из положений максимумов фотолюминесценции (1), и значения ширины запрещенной зоны, полученные из спектров поглощения (2), для слоев GaAsN различного состава.

В работах [58–61] было показано, что большое различие параметров кристаллической решетки слоев GaAsN и подложки GaAs приводит к возникновению напряжения в слоях GaAsN. В результате происходит изменение положения краев зоны проводимости и валентной зоны и расщепление энергетических уровней валентной зоны. Существуют различные теоретические модели, описывающие поведение края валентной зоны соединений GaAsN [60,62,63]. В работе [64] было показано, что критическая толщина слоев GaAsN значительно превышает величину, которую можно получить исходя из модели Мэтьюса и Блексли [65]. Поэтому большинство имеющихся слоев GaAsN являются упругонапряженными и испытывают биаксиальное напряжение растяжения. Это приводит к расщеплению уровней легкой и тяжелой дырок, так что верхней валентной зоной оказывается зона легких дырок. В работе [66] на основе проведенных измерений спектров электроотражения от слоев  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}$  и полученных данных об энергии расщепления подзон валентной зоны показано, что потенциал деформации для валентной зоны имеет нелинейный характер от содержания азота  $x$ . При этом считалось, что постоянные упругости не зависят от состава.

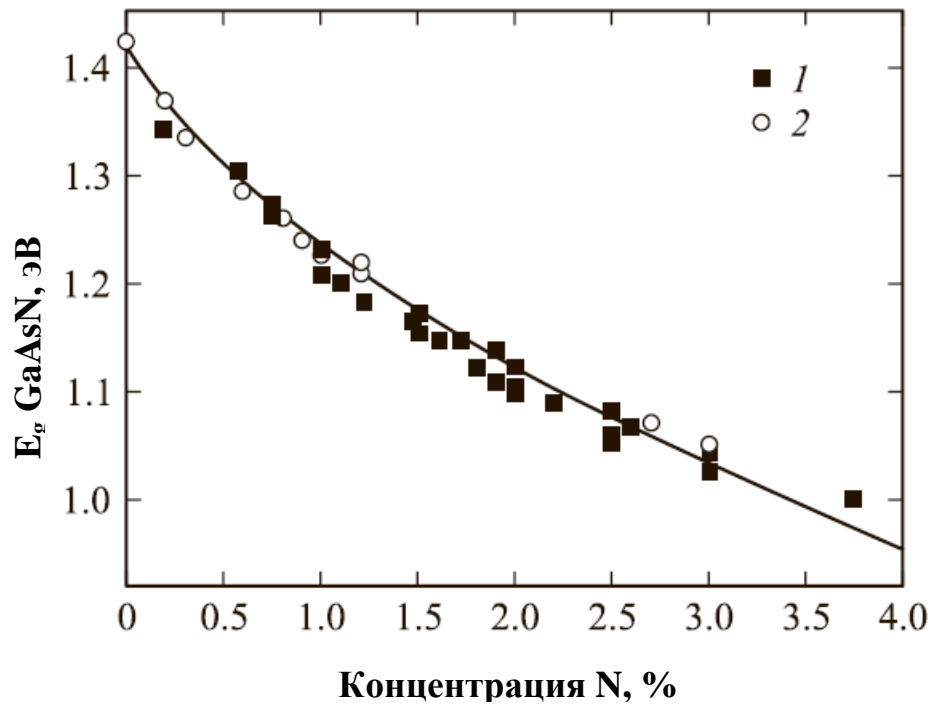


Рисунок 3.12. Ширина запрещенной зоны слоев GaAsN, полученная с помощью модели антипересекающихся зон с учетом когерентных напряжений в слое (сплошная линия), и экспериментальные значения, полученные: 1 — из положений максимумов фотолюминесценции, 2 — из спектров поглощения в зависимости от концентрации азота.

Отклонение от линейного закона для постоянных упругости и постоянной решетки описано в [67, 68]. В этих работах исследованы слои  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  /GaAs различного состава ( $0 < x < 0.03$ ) с использованием методов вторичной ионной массспектропии (SIMS) и дифракции рентгеновских лучей для получения кривых качания с целью определения концентрации азота в слоях. Оказалось, что вычисление концентрации азота в слоях  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  для  $x > 0.015$  из результатов рентгеновской дифрактометрии в приближении линейной зависимости постоянных упругости дает заниженный результат по сравнению с данными вторичной ионной масс-спектропии. Другими словами, для концентраций азота  $x > 0.015$  наблюдается отклонение постоянной решетки от закона Вегарда. В работе [67] было предложено следующее выражение для зависимости постоянной решетки  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  от концентрации азота  $x$ :

$$a_0 = a_{\text{GaAs}} - 1.0605x - 20.95x^2.$$

Авторы считают, что основной причиной такого отклонения является неидеальность твердого раствора  $\text{GaAsN}$ , а именно, существование межузельных комплексов N–As, N–N, образующихся вследствие большой разницы ковалентных радиусов атомов азота (0.075 нм), мышьяка (0.120 нм) и галлия (0.126 нм), а также низких температур осаждения материала.

Необходимо отметить, что добавление атомов In в  $\text{GaAsN}$  приводит к компенсации сжатия в решетке, индуцированного азотом. При линейной зависимости постоянной решетки от состава твердый раствор  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}_y\text{As}_{1-y}$  является решеточно-согласованным с GaAs для составов  $x \approx 2.5y$  [67].

В настоящей работе рассматривается весьма актуальное применение гетероструктур  $\text{InGaAsN/GaAs}$  в качестве многопереходных солнечных элементов (СЭ) с шириной запрещенной зоны 1эВ.

Как уже отмечалось выше, 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 твердых растворов. В этом режиме выращивание слоя твердого раствора осуществляется путем последовательного циклического осаждения субмонослоев GaAsN и InAs толщиной менее монослоя (МС) 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.

Для исследования физических свойств была выращена серия образцов методом МПЭ наногетероструктуры GaAsN/GaAs с InAs вставками (рис. 3.13), описание структур сведены в таблицу 3.1.

Таблица 3.1 Физические параметры экспериментальных образцов наногетероструктуры InAs/GaAsN

Слой	Степень легирования	Толщина
p <sup>+</sup> -GaAs	10 <sup>19</sup>	100 нм
p-GaAs	10 <sup>18</sup>	100 нм
i-InGaAsN	-	0.9 – 1.6 мкм
n-GaAs	10 <sup>18</sup>	100 нм
Подложка n-GaAs	10 <sup>18</sup>	

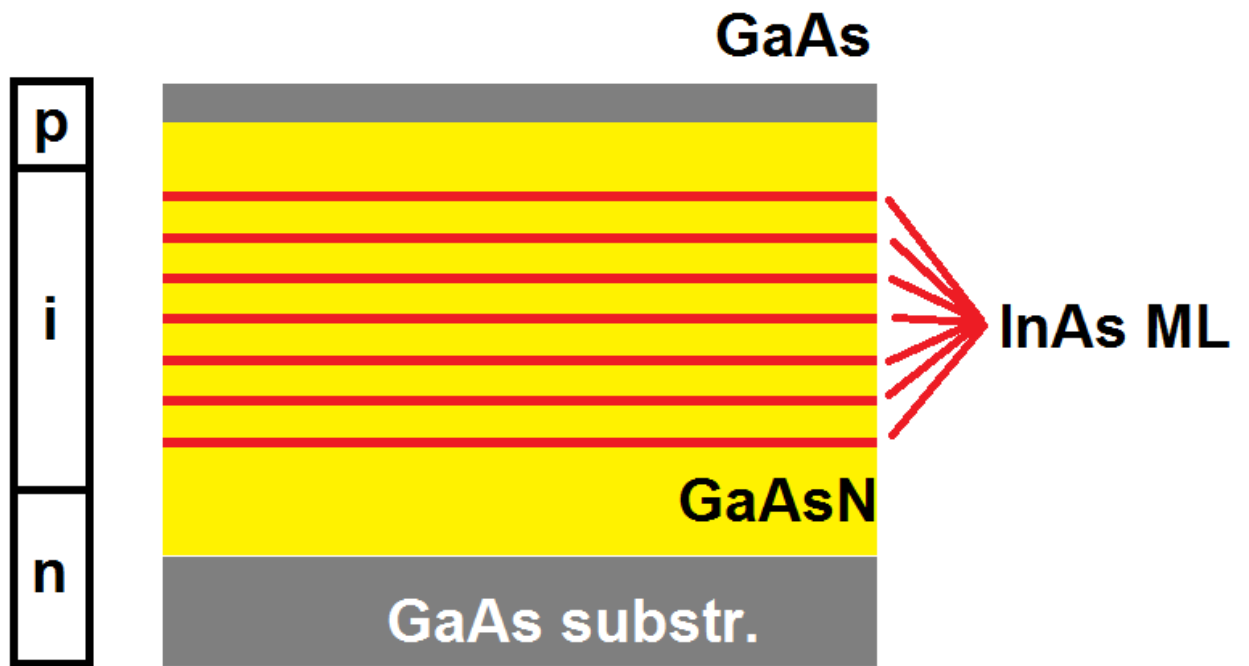


Рисунок 3.13. Схематическое изображение фотоэлектрического инфракрасного каскада на основе наногетероструктуры InAs/GaAsN на подложке GaAs.

На рис.3.14 представлен спектр фотолюминесценции наногетероструктуры InAs/GaAsN при комнатной температуре. Гетероструктура демонстрирует относительно интенсивную фотолюминесценцию при комнатной температуре в максимуме длине волны 1200 нм. Данный факт означает, что значение ширины запрещенной зоны наногетероструктуры InGaAsN равен 1.03 эВ. Исследование структур сканирующим электронным микроскопом (СЭМ) показывает относительно гладкую морфологию выращенной поверхности и резкие гетерограницы (рис. 3.15, а), что также подтверждается при исследовании образцов просвечивающим электронным микроскопом (ПЭМ) (рис. 3.15, б).

На рис. 3.16 представлены спектры квантовой эффективности без потерь на отражения ( $R$ ), которые были рассчитаны, исходя из измеренного значения спектра внешнего квантового выхода (EQE), как  $EQE / (1-R)$ . Спектр достигает максимального значения 0,76 отн. ед. на длине волны 940 нм при толщине  $i$ -слоя GaInNAs 0,9 мкм. Ток короткого замыкания достигает значения 26,58 мА/см<sup>2</sup> при интенсивности освещения AM1.5G. Уменьшение спектра квантовой эффективности в длинноволновой области (выше 940 нм) обусловлено потерями на пропускание (т.е. не полное поглощение).

Дополнительный отжига при 700 ° C приводит к сдвигу края поглощения в сторону коротковолновой области (рис. 3.16). На рис. 3.17а представлены кривые ВАХ тестовых солнечных элементов GaAs/GaInNAs без просветляющего покрытия при интенсивности освещения AM1.5G (100 мВт/см<sup>2</sup>).

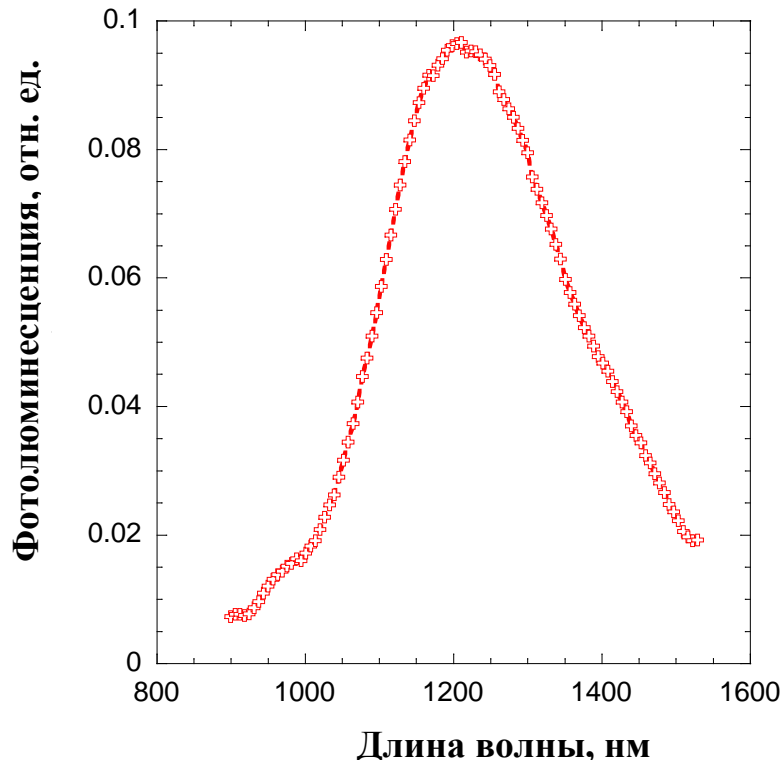


Рисунок 3.14. Спектр фотолюминесценции наногетероструктуры GaAsN/ InAs/GaAs при комнатной температуре.

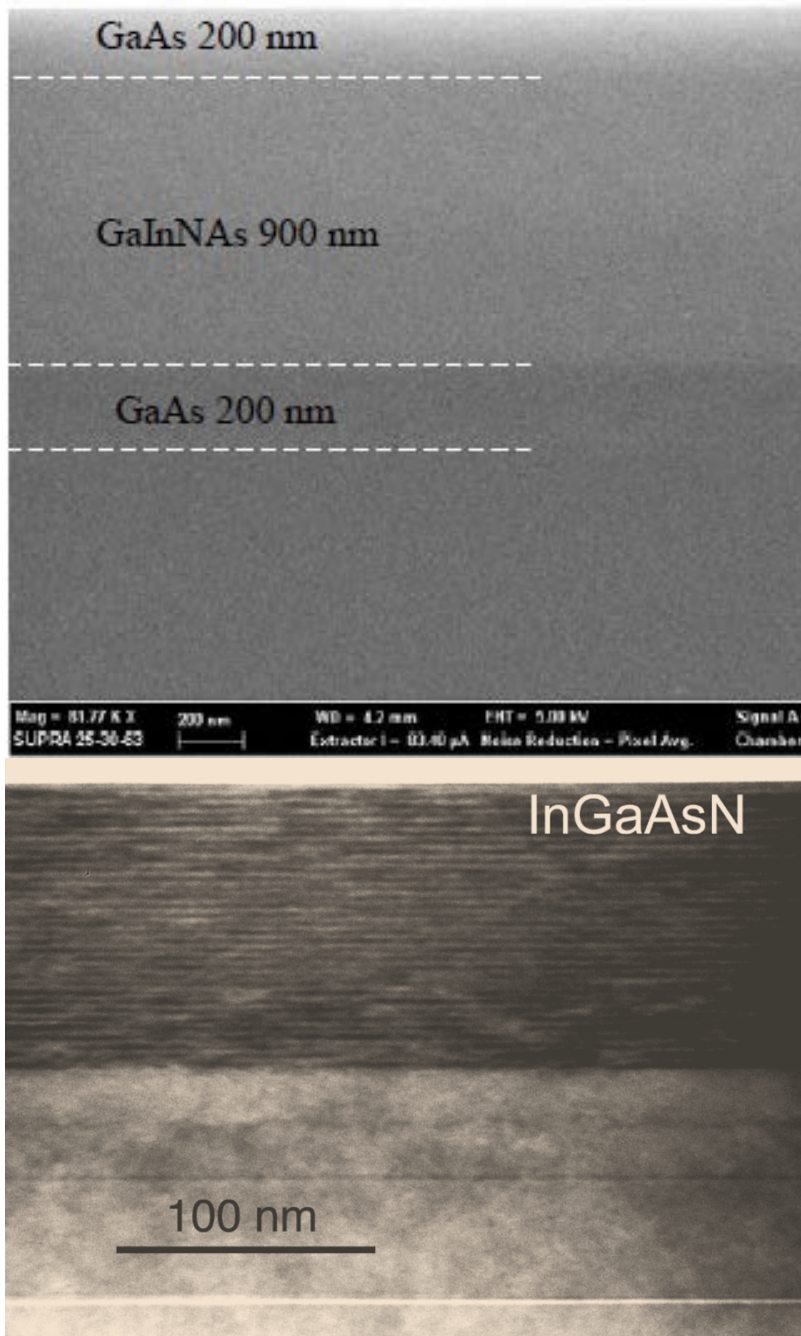


Рисунок 3.15. Изображение наногетероструктуры GaAsN/ InAs/GaAs, полученное сканирующим электронным микроскопом (а) и просвечивающим электронным микроскопом (б).

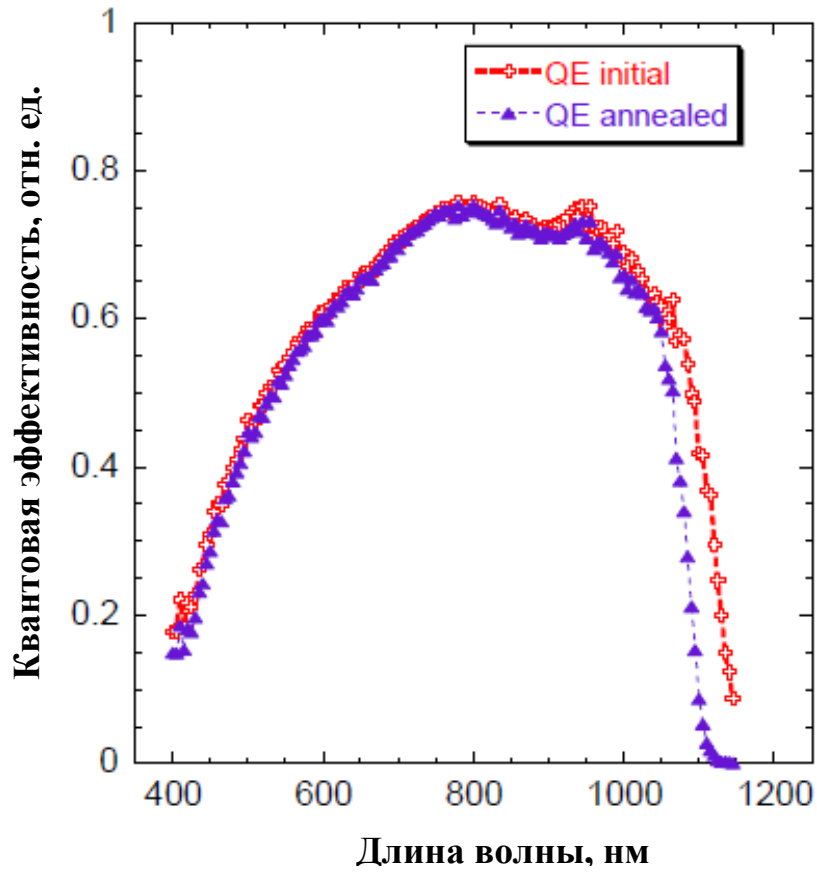


Рисунок 3.16. Спектры квантовой эффективности без потерь на отражения GaInNAs p-i-n гетероструктур с толщиной i-слоя 0,9 мкм до и после отжига.

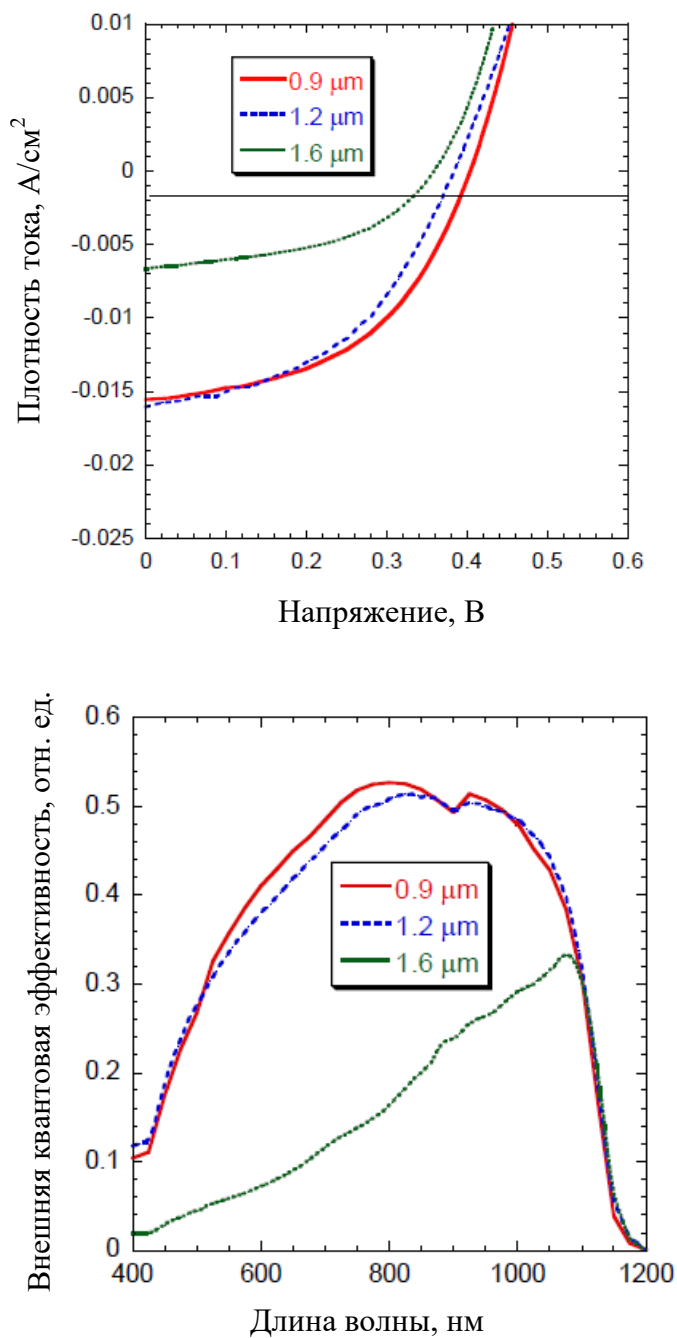


Рисунок 3.17. Вольт-амперная характеристика (а) и спектр внешнего квантового выхода (б) p-i-n гетероструктуры GaAs/GaInNAs с разной толщиной i-слоя при интенсивности освещения AM1.5G (100 мВт/см<sup>2</sup>).

Низкое значение фактора заполнения тестовых СЭ, связано с не оптимизированной контактной сеткой, что приводит к высоким потерям на отражение. Напряжение холостого хода достигает значения 0,4 В для структуры с толщиной  $i$ -слоя GaInNAs 0,9 мкм, что свидетельствует об относительно высоком потенциале выращенных гетероструктур. Увеличение толщины  $i$ -слоя GaInNAs до 1,2 мкм приводит к незначительному уменьшению напряжения холостого хода. Однако дальнейшее увеличение толщины  $i$ -слоя GaInNAs до 1,6 мкм приводит к резкому уменьшению тока короткого замыкания.

Из спектров внешнего квантового выхода  $p$ - $i$ - $n$  гетероструктур GaAs/GaInNAs с различной толщиной  $i$ -слоя (рис. 3.17б) видно, что квантовая эффективность падает в диапазоне коротких длин волн с увеличением толщины  $i$ -слоя. Таким образом, оптимальная толщина  $i$ -слоя GaInNAs должна быть около 1 мкм.

Было замечено, что спектр квантовой эффективности гетероструктур GaAs/GaInNAs демонстрируют два пика при 800 нм и 940 нм, а также плечо при 650 нм (рис. 3.18а). Измерения на отражение показывают, что спектр квантовой эффективности не связаны с интерференционными эффектами. Подобное поведение спектров квантовой эффективности с двумя пиками наблюдается в СЭ на основе гетероструктур GaPNAs. Рассчитанная по ВАС модели структура энергетических подзон зоны проводимости для соединения GaInNAs показана на рисунке рис.3.18б. 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. На рис.8б представлен спектр квантовой эффективности и переходы в зависимости



от энергии. 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 спектра 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  $E_c$ .

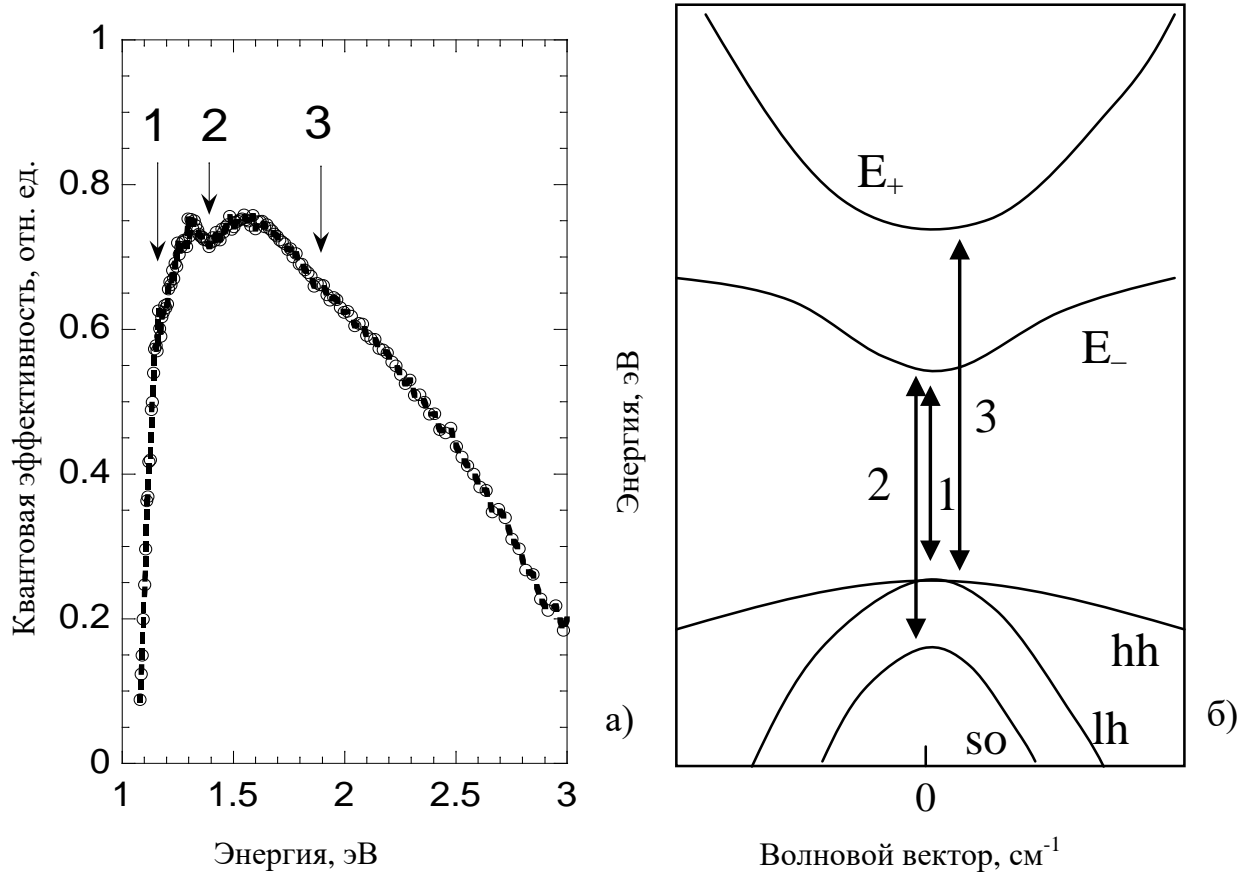


Рисунок 3.18. Спектр квантовой эффективности гетероструктуры GaAs/GaInNAs (а) и расчётная структура энергетических подзон зоны проводимости для соединения GaInNAs по ВАС модели.

### 3.3 Исследование свойств твердых растворов GaPN, GaPAsN на поверхности GaP

#### 3.3.1 Исследование четверных твердых растворов GaPAsN синтезированный на подложке GaP

Исследуемые четверные твердые растворы  $\text{GaN}_x\text{As}_y\text{P}_{1-x-y}$  были выращены на поверхности подложек GaP с кристаллографической ориентацией близкой (100). Структуры исследуемых твердых растворов состояли из буферных слоев GaP толщиной 0,4 мкм, слоев более узкозонного материала  $\text{GaN}_x\text{As}_y\text{P}_{1-x-y}$  с различными молярными долями азота и мышьяка,  $x$  и  $y$ , и покрывающих слоев GaP толщиной 0,2 мкм. В образце №1 покрывающий слой составлял 0,4 микрона. Слои более узкозонного материала имели следующие характеристики: №1 –  $\text{GaN}_{0.006}\text{P}$  толщиной 0,1 мкм, №2 –  $\text{GaN}_{0.006}\text{As}_{0.05}\text{P}$  толщиной 0,1 мкм, №3 –  $\text{GaN}_{0.006}\text{As}_{0.115}\text{P}$  толщиной 0,04 мкм, №4 –  $\text{GaN}_{0.006}\text{As}_{0.18}\text{P}$  толщиной 0,04 мкм, №5 –  $\text{GaN}_{0.009}\text{As}_{0.05}\text{P}$  толщиной 0,04 мкм, №6 –  $\text{GaN}_{0.012}\text{As}_{0.05}\text{P}$  толщиной 0,04 мкм. Данные экспериментальных образцов сведены в таблицу 3.2.

Композиционный состав тройных и четверных твердых растворов определялся методом рентгеноструктурного анализа. Метод позволяет достаточно просто и быстро получать информацию о структурном совершенстве исследуемого образца сразу после его выращивания и без какой-либо предварительной подготовки. Удобство, быстрота получения информации о совершенстве и составе исследуемой структуры делает рентгенодифракционные измерения хорошим диагностическим инструментом структур, выращенных эпитаксиальным методом. Кривые качания были сняты методом  $\Theta - 2\Theta$  сканирования излучения  $\text{Cu K}_{\alpha 1}$  ( $\lambda = 1,54063 \text{ \AA}$ ). Кривая качания около симметричного рефлекса (004) фосфида галлия для образца №1 –  $\text{GaN}_{0.006}\text{P}$  показана на рис.3.19. Исследования фотолюминесценции проводились при возбуждении He-Cd лазером (325 нм, 25 мВт/см<sup>2</sup>) в температурном диапазоне (20-300) К.

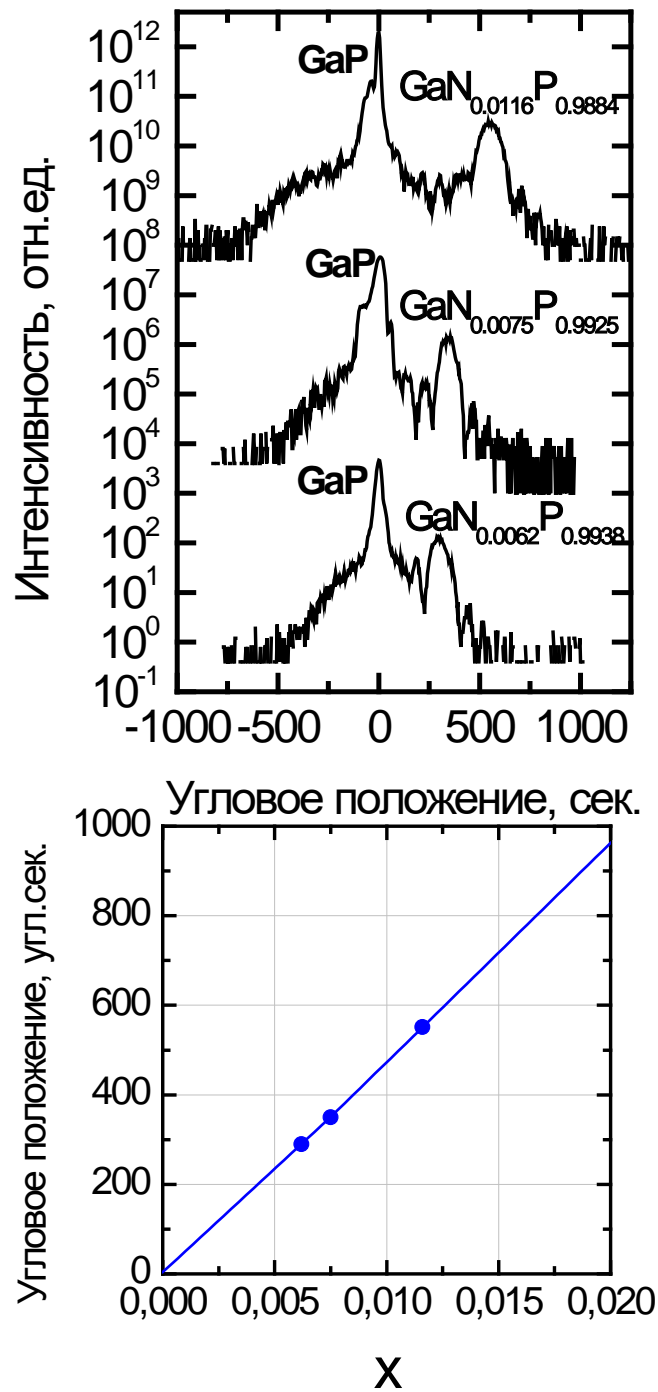


Рисунок 3.19. Рентгено-дифракционные кривые качания (вверху) около симметричного рефлекса GaP (004). Пик, расположенный справа от пика подложки GaP, соответствует слою упруго-растянутого слоя GaNP на поверхности GaP (100). Мольная доля азота в образцах показана на рисунке. Зависимость смещения пика кривой рентгеновского качания (внизу) от концентрации азота для образцов со слоями GaPN (100 нм), выращенных на подложке GaP (100).

Исследования возбуждения люминесценции проводились с помощью излучения ксеноновой лампы, пропущенного через монохроматор МДР6.

Таблица 3.2. Физические параметры экспериментальных образцов  $\text{GaN}_x\text{As}_y\text{P}_{1-x-y}$  при температуре 300 К.

№	$\text{GaN}_x\text{As}_y\text{P}_{1-x-y}$ Молярная доля, отн.ед.		Постоянная решетки, а Ангстрем	Максимум ФЛ нм	Энергия перехода эВ
	x	y			
1	0,006	0	5,445	598	2,074
2	0,006	0,05	5,455	608	2,039
3	0,006	0,115	5,468	632	1,962
4	0,006	0,18	5,481	642	1,931
5	0,009	0,05	5,452	625	1,984
6	0,012	0,05	5,449	633	1,959

На рис.3.20 представлены спектры ФЛ твердых растворов  $\text{GaNAsP}$  (экспериментальные образцы №1 и №4), зарегистрированные при температурах 300 К и 77 К. Для образца №1  $\text{GaN}_{0,006}\text{P}$  наблюдается достаточно интенсивная ФЛ с энергией примерно на 190 мэВ меньшей, чем ширина запрещенной зоны  $\text{GaP}$ , при комнатной температуре. При температуре жидкого азота наблюдалось существенное увеличение интенсивности сигнала ФЛ и весьма незначительный сдвиг положения максимума линии ФЛ в коротковолновую сторону.

Типичная полуширина пиков ФЛ составляет 150 мэВ при комнатной температуре и 100 мэВ при температуре жидкого азота. Для образца №4  $\text{GaN}_{0,006}\text{As}_{0,18}\text{P}$  наблюдались спектры ФЛ, подобные образцу №1.

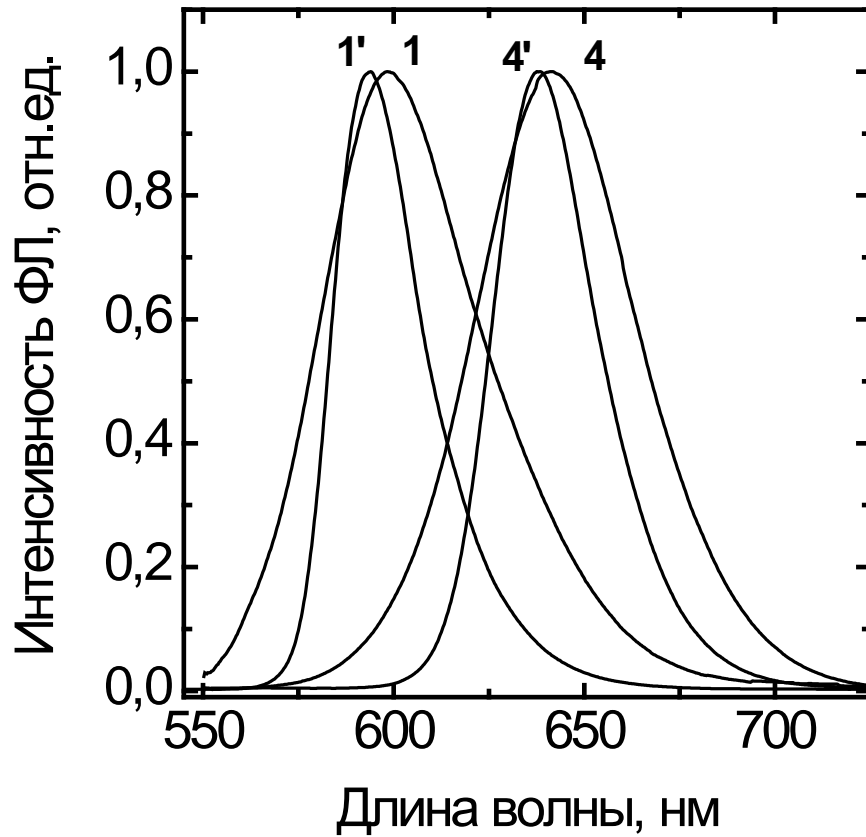


Рисунок 3.20. Спектры фотолюминесценции слоев твердых растворов GaNAsP (экспериментальные образцы №1 и №4), выращенных на поверхности подложки GaP(100), зарегистрированные при температуре 300 К и 77 К. Молярная доля азота в твердых растворах 0,006, доля мышьяка 0,0 и 0,18: 1 – GaN<sub>0,006</sub>P (300К); 1' – GaN<sub>0,006</sub>P (77К); 4– GaN<sub>0,006</sub>As<sub>0,18</sub>P (300К); 4'– GaN<sub>0,006</sub>As<sub>0,18</sub>P (77К).

Сравнение спектров для образцов №1 и №4 показывает, что замещение 0,18 молярной доли фосфора мышьяком приводит к длинноволновому сдвигу спектра, то есть к дальнейшему уменьшению ширины запрещенной зоны твердого раствора, на 140 мэВ при 300 К.

Подобные исследования выполнены для экспериментальных образцов с молярными долями азота в твердом растворе в диапазоне (0,006-0,012) и долями мышьяка в диапазоне (0,0-0,18). Список, параметры и результаты исследования образцов методом ФЛ приведены в таблице 3.2. Все образцы имеют схожие фотолюминесцентные свойства. Характерная значительная полуширина спектров ФЛ, 100 мэВ, при низкой температуре (77К), свидетельствует о существенной композиционной неоднородности полученного твердого раствора.

На рис.3.21 представлены спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) образца со слоем  $\text{GaN}_{0.009}\text{As}_{0.05}\text{P}$ , зарегистрированные при температуре 77 К. На СВЛ наблюдаются максимум, соответствующий поглощению слоя GaP (~2,3 эВ), и плечо (~2,12 эВ), спектральное положение которого не зависит от энергии детектирования. Возможно, это плечо на СВЛ связано с поглощением в слое  $\text{GaN}_{0.009}\text{As}_{0.05}\text{P}$ . При помощи линейной интерполяции краевого поглощения СВЛ к нулевому значению интенсивности люминесценции можно оценить край полосы поглощения слоя  $\text{GaN}_{0.009}\text{As}_{0.05}\text{P}$  соответствующий ширине запрещенной зоны четверного твердого раствора. Интерполяция дает значение 2,04 эВ (при 77 К). Энергетический зазор между этим значением и максимумом спектра ФЛ составляет 79 мэВ. Сильный сдвиг максимума ФЛ в область меньших энергий фотонов относительно края поглощения объясняется существенной композиционной неоднородностью твердого раствора  $\text{GaN}_{0.009}\text{As}_{0.05}\text{P}$ , приводящей к образованию локальных потенциальных минимумов для носителей заряда, через которые происходит излучательная рекомбинация при пониженных температурах. Спектр ФЛ определяется

излучением из этих минимумов, локализирующих носители, в то время как максимум поглощения соответствует энергии ширины запрещенной зоны твердого раствора среднего состава.

Зависимость ширины запрещенной зоны, соответствующая энергии оптических переходов ФЛ, слоев твердого раствора  $\text{GaN}_x\text{As}_y\text{P}_{1-x-y}$ , выращенного на поверхности подложки GaP(100), от постоянной кристаллической решетки при комнатной температуре приведена на рис.3.22. Экспериментальные значения ширины запрещенной зоны, определенные на основании результатов исследования образцов методом ФЛ, показаны круглыми символами. Линиями показан общий ход зависимостей, связанных с увеличением в твердом растворе молярных долей азота и мышьяка.

Для сравнения, на рисунке показана точка, соответствующая соединению GaP, и сплошные линии, соответствующие непрерывным рядам тройных твердых растворов GaNP и GaAsP. Постоянная кристаллической решетки твердых растворов  $\text{GaN}_x\text{As}_y\text{P}_{1-x-y}$  рассчитывалась на основе данных, полученных методом рентгеноструктурного анализа.

Для детального исследования оптических свойств выращенных слоев твердых растворов  $\text{GaN}_x\text{As}_y\text{P}_{1-x-y}$  проведена серия экспериментов по исследованию спектров ФЛ образцов №1,  $\text{GaN}_{0,006}\text{P}$ , №6,  $\text{GaN}_{0,009}\text{As}_{0,05}\text{P}$ , в температурном диапазоне (20-300) К. Результаты приведены на рис.3.23.

Температурные зависимости полуширины спектров фотолюминесценции показаны в верхней части рисунка, интегральной интенсивности фотолюминесценции - в середине и энергетическое положение максимума спектра фотолюминесценции - внизу. S-образные зависимости положения максимума спектра фотолюминесценции свидетельствуют о существенной композиционной неоднородности твердого раствора и о присутствии, по крайней мере, двух характерных локальных областей с различным композиционным составом.



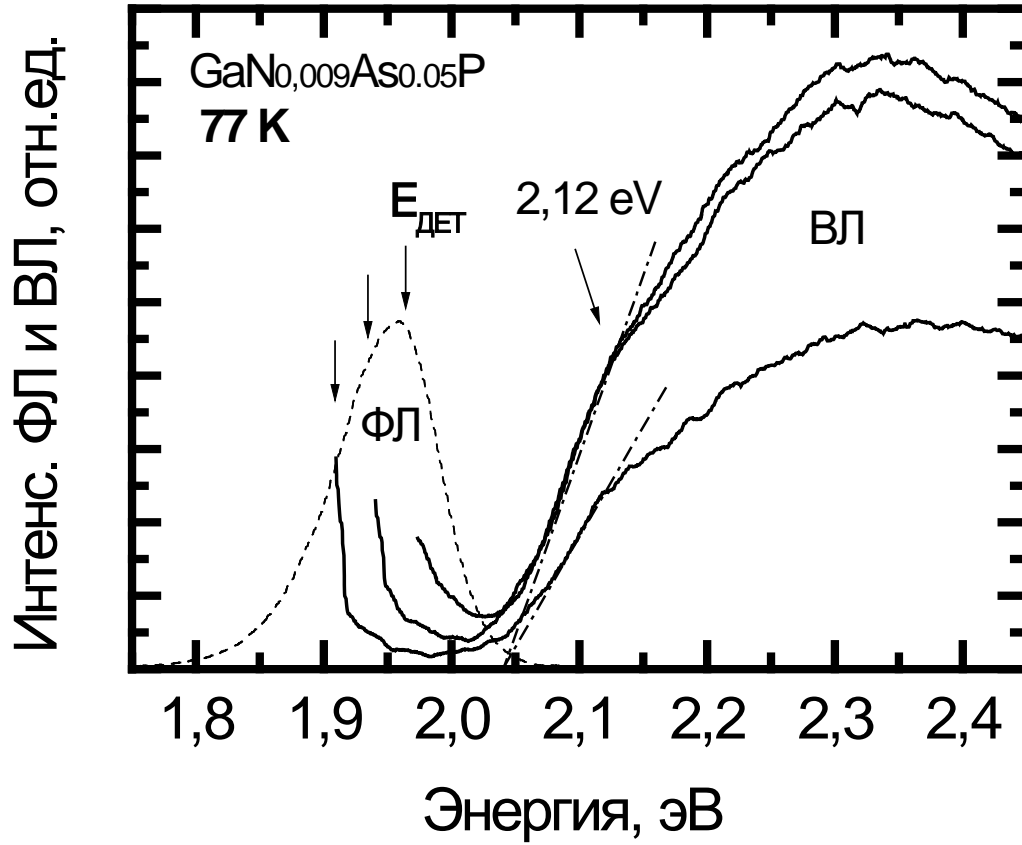


Рисунок 3.21. Спектры ФЛ (пунктир) и возбуждения люминесценции (сплошные линии) твердого раствора  $\text{GaN}_{0.009}\text{As}_{0.05}\text{P}$ , полученные при температуре 77 К (а). Стрелками указаны энергии детектирования, соответствующие различным спектрам возбуждения ФЛ.

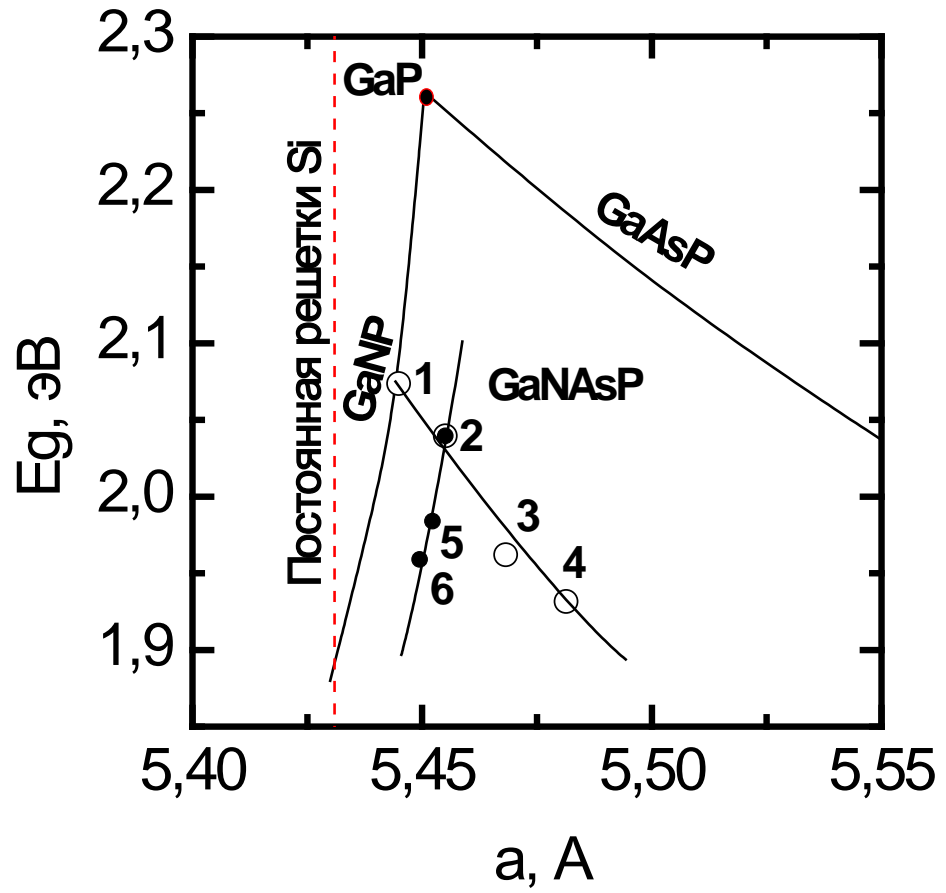


Рисунок 3.22. Постоянная кристаллической решетки и ширина запрещенной зоны слоев твердого раствора  $\text{GaN}_x\text{As}_y\text{P}_{1-x-y}$ , выращенного на поверхности подложки GaP(100), при комнатной температуре.

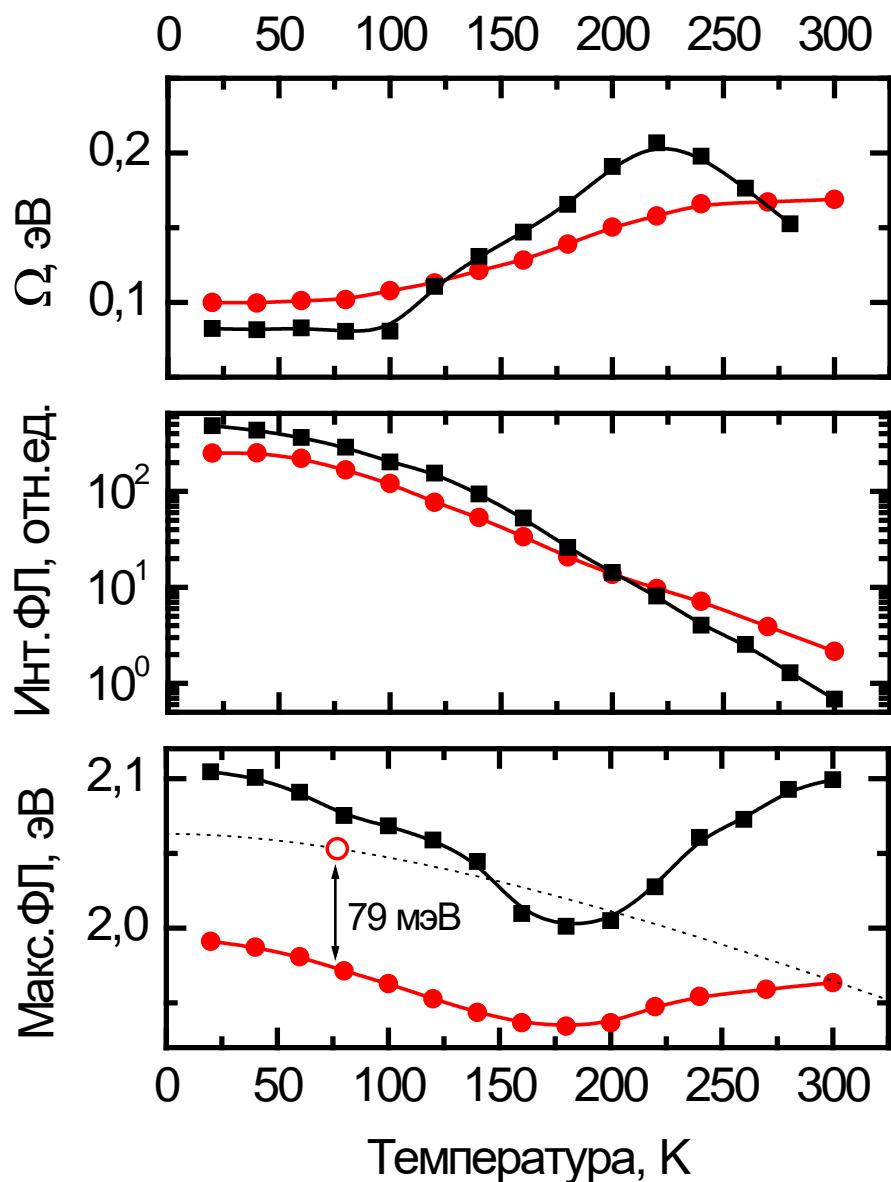


Рисунок 3.23. Влияние температуры наблюдения на фотолюминесцентные характеристики слоев твердых растворов  $\text{GaN}_{0,006}\text{P}$  (квадратные символы) и  $\text{GaN}_{0,009}\text{As}_{0,05}\text{P}$  (круглые символы). Полуширина спектров фотолюминесценции - вверху; Интегральная интенсивность фотолюминесценции - посередине; Энергетическое положение максимума спектра фотолюминесценции - внизу.

При высоких температурах в спектрах доминирует ФЛ областей с большим значением ширины запрещенной зоны, то есть с меньшей долей азота, при низких температурах начинает доминировать ФЛ из областей с большей локализацией носителей заряда, то есть с повышенной долей азота. В диапазоне (100-250) К наблюдается смешанная ФЛ, что приводит к уширению спектров. Это уширение наиболее отчетливо видно для образца №1.

При температуре 220 К наблюдается максимум на температурной зависимости полуширины спектров фотолюминесценции, что значительно отличается от свойств классических однородных твердых растворов, для которых характерно монотонное уменьшение полуширины линии ФЛ при уменьшении температуры наблюдения. Зависимость ширины запрещенной зоны однородных твердых растворов хорошо описывается выражением Варшни (Varshni):

$$E(T) = E(0) - \alpha T^2 / (T + \beta), \quad (2)$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  - подгоночные параметры.

Зависимость Варшни для твердого раствора  $\text{GaN}_{0,009}\text{As}_{0,05}\text{P}$ , пересекающая экспериментальную кривую при температуре 300 К и проходящая через точку, сдвинутую относительно максимума ФЛ при 77К на 79 мэВ (энергетический зазор между ФЛ и краевым поглощением СВЛ), с параметрами  $\alpha=7,1 \cdot 10^{-4}$  эВ/К и  $\beta=350$  К, приведена на рис.3.23 в виде пунктирной линии. На основании построенной зависимости увеличение ширины запрещенной зоны твердого раствора  $\text{GaN}_{0,009}\text{As}_{0,05}\text{P}$  при уменьшении температуры от 300 К к 77 К составляет примерно 85 мэВ, что является типичным значением, например для GaAs. Как можно заметить, наблюдается существенное отличие температурной зависимости положения максимума ФЛ от закономерности, описываемой выражением Варшни. Очевидно, это является следствием существенной композиционной неоднородности твердого раствора.

Для описания свойств твердых растворов GaPN и GaAsN применяется ВАС-модель. В ВАС-модели рассматривается взаимодействие локализованного азотного уровня с зоной проводимости, в результате которого происходит расщепление зоны проводимости на две подзоны  $E_+$  и  $E_-$ :

$$E_{\pm} = 0,5((E^C(k) + E^L) \pm ((E^C(k) - E^L)^2 + 4V^2x)^{0,5}) \quad (3),$$

где  $E^C(k)$  - дисперсия зона проводимости соединения, атомы которого замещаются,  $E^L$  - энергия локализованных состояний замещающих атомов (атомы азота).  $V$  - параметр гибридизации локализованных состояний и состояний зоны проводимости. Положение локализованных состояний азота относительно края зоны GaAs и GaP известно:  $E_N^{\text{GaAs}}=0,165$  эВ выше минимума Г-долины GaAs и  $E_N^{\text{GaP}}=0,03$  эВ ниже минимума X-долины GaP.

Для расчета ширины запрещенной зоны твердого раствора  $\text{GaP}_x\text{N}_y\text{As}_{1-x-y}$  мы воспользовались следующим приближенным выражением:

$$E_g^{\text{GaPNAs}}(x,y) = x E_g^{\text{GaP}(1-y)\text{N}(y)} + (1-x) E_g^{\text{GaAs}(1-y)\text{N}(y)} + x(x-1)b_{\text{GaAsP}}, \quad (4)$$

где  $b_{\text{GaAsP}}$  - параметр прогиба тройного твердого раствора GaPAs ( $b_{\text{GaPAs}} = -0,21$  эВ). Ширина запрещенной зоны GaPN и GaAsN вычислялись с использованием ВАС-модели, выражение (3).

Расчетные кривые приведены на рис.3.24. Наилучшее совпадение экспериментальных данных по ширине запрещенной зоны твердых растворов  $\text{GaP}_x\text{N}_y\text{As}_{1-x-y}$  с результатами проведенных расчетов достигается, если использовать следующие значения параметров гибридизации:  $V^{\text{GaAsN}}=2,58$  эВ и  $V^{\text{GaPN}}=3,8$  эВ. Оценочное значение параметра гибридизации для расчетов по ВАС-модели зонной диаграммы твердых растворов GaPN, определенное в настоящей работе, близко к среднему значению данных приведенных в литературе 3,05 эВ и 4,38 эВ. Полученные в результате этого расчета значения ширины запрещенной зоны для тройных твердых растворов  $\text{GaN}_{0,006}\text{As}_{0,994}$  и  $\text{GaN}_{0,009}\text{As}_{0,991}$  соответствуют литературным данным.

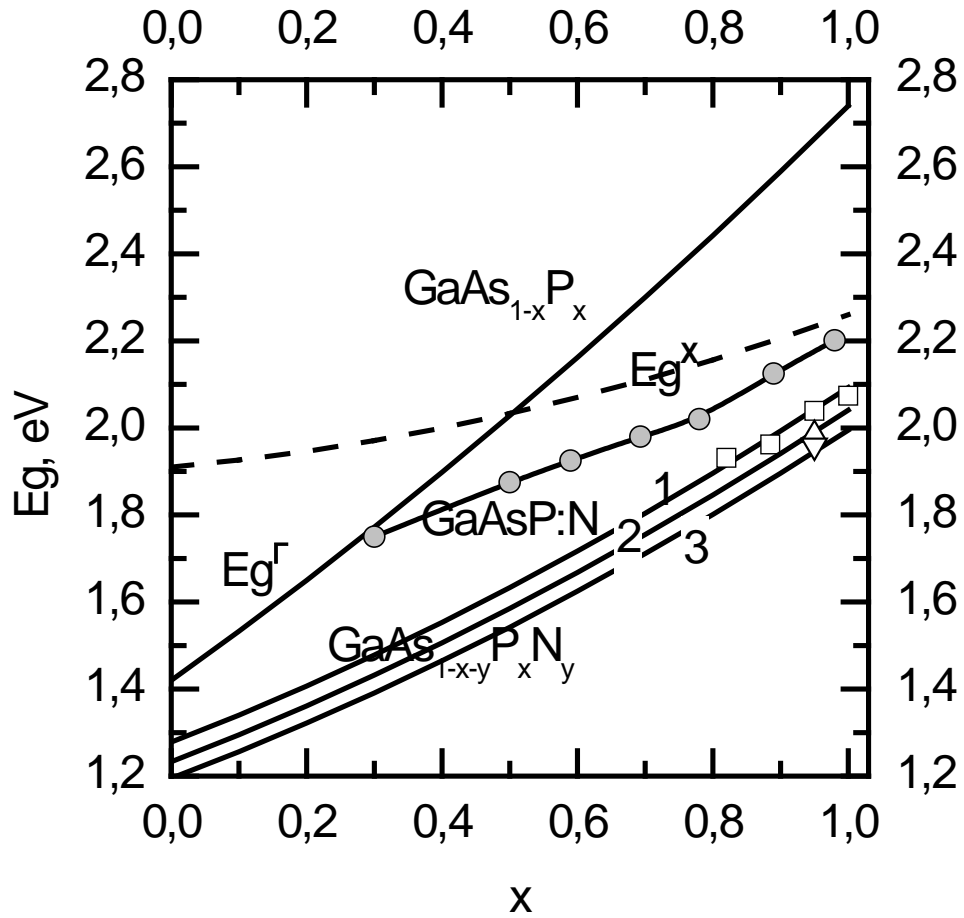


Рисунок 3.24. Зависимости ширины запрещенной зоны тройных твердых растворов  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  (показаны зависимости для  $\Gamma$  и X долин) и четверных твердых растворов  $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{P}_x\text{N}_y$ , полученные на основании расчетов (кривая 1 –  $y=0,006$ , кривая 2 –  $y=0,009$ , кривая 3 –  $y=0,012$ ). Экспериментально определенные значения ширины запрещенной зоны  $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{P}_x\text{N}_y$  показаны квадратными и треугольными символами. Энергия оптических переходов в тройных твердых растворах легированных азотом,  $\text{GaAsP:N}$ , показана круглыми символами, данные взяты из литературы.

Отметим, что четверные твердые растворы GaPNAs принципиально отличаются от тройных твердых растворов с изовалентным легированием азотом GaAsP:N. Значения энергии оптических переходов в тройных твердых растворах с изовалентным легированием азотом GaAsP:N намного больше ширины запрещенной зоны четверных твердых растворов GaPNAs (данные, взятые из литературы для GaAsP:N показана круглыми символами на рис.3.24.

На рис.3.25 представлена зонная диаграмма для твердого раствора GaP<sub>0.988</sub>N<sub>0.012</sub> вблизи минимума Г долины. Пунктирной линией представлена зона проводимости GaP, точечной линией – бездисперсионный уровень азота, сплошные линии показывают подзоны зоны проводимости E<sub>+</sub> и E и подзоны легкой и тяжелой дырок валентной зоны. Величина параметра гибридизации для расчета  $V^{\text{GaPN}} = 3,8$  эВ. Эффективная масса электрона, в области дна подзоны E, была оценена как 0,38m<sub>e</sub>.

Таким образом, в ходе выполнения работы проведены исследования оптических свойств четверных полупроводниковых твердых растворов GaN<sub>x</sub>As<sub>y</sub>P<sub>1-x-y</sub>, выращенных на поверхности подложки GaP(100), методами фотолюминесценции и возбуждения люминесценции в температурном диапазоне (20-300) К. Исследовались твердые растворы GaN<sub>x</sub>As<sub>y</sub>P<sub>1-x-y</sub> с величинами мольных долей азота, x, и мышьяка, y, в диапазонах 0,006-0,012 и 0,00-0,18, соответственно. Наблюдалась интенсивная фотолюминесценция в спектральном диапазоне (600-650) нм при комнатной температуре.

Проведен сравнительный анализ полученных данных и установлены зависимости энергетического положения максимума линии ФЛ от элементного состава четверного твердого раствора. Изменение спектрального положения линий ФЛ исследуемых твердых растворов при изменении температуры наблюдения существенно отличается от закономерности Варшни.

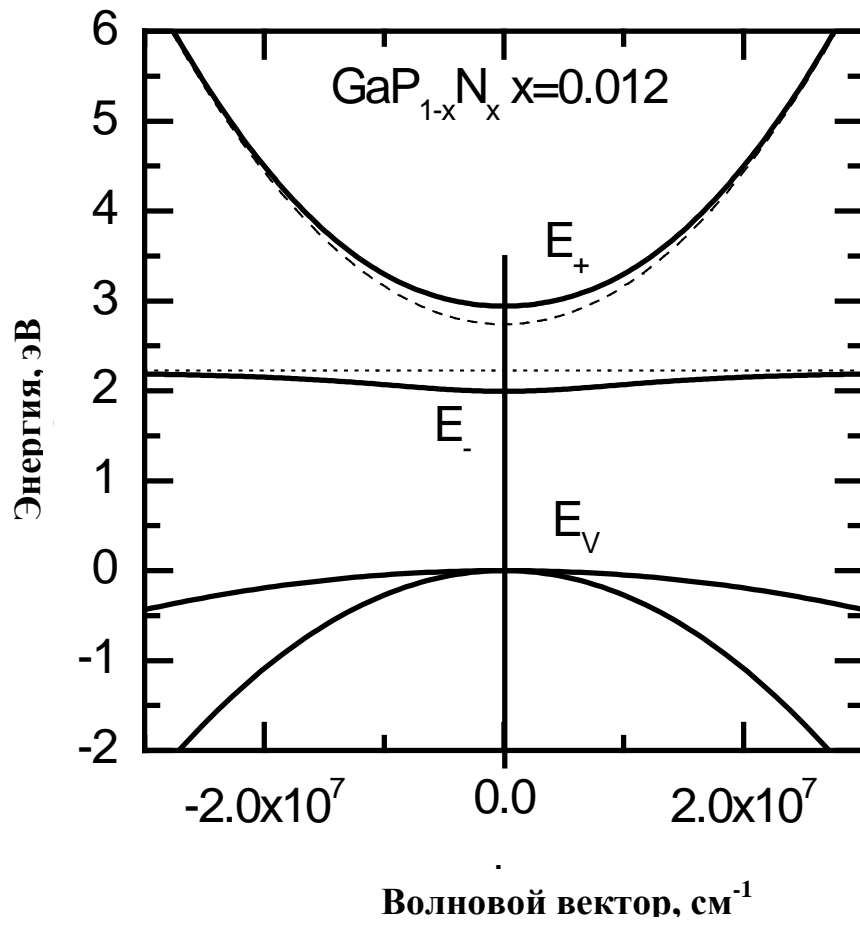


Рисунок 3.25. Зонная диаграмма GaN<sub>0.012</sub>P<sub>0.988</sub> вблизи минимума Г долины, рассчитанная согласно ВАС-модели. Величина параметра гибридизации, использованная для расчета, 3.8 эВ.



### 3.3.2 Исследование гетероструктур GaNAsP/ GaNP синтезированных на подложке GaP

Как и исследованные ранее слои твердых растворов  $\text{GaP}_x\text{N}_y\text{As}_{1-x-y}$ , гетероструктуры на их основе демонстрируют интенсивную фотолюминесценцию и при криогенной и при комнатной температурах.

Исследуемые гетероструктуры состояли из буферного слоя GaP толщиной 0,4 мкм, слоев КЯ  $\text{GaP}_{0.814}\text{N}_{0.006}\text{As}_{0.18}$  толщиной 5 нм, разделенных барьерными слоями GaP (структуры A1 и A2) или  $\text{GaP}_{0.997}\text{N}_{0.003}$  (структура A3) толщиной 5 нм и покрывающего слоя GaP толщиной 0,2 мкм. Для сравнения оптических свойств также исследовался эпитаксиальный слой  $\text{GaP}_{0.814}\text{N}_{0.006}\text{As}_{0.18}$  толщиной 0,1 мкм (структура A4). Характеристики структур сведены в таблицу 3.3. В структурах, обозначенных в таблице под номерами A1 и A2 количество слоев квантовых ям составило 10 и 25, соответственно. В образце A3 в качестве барьерных слоев использовался тройной твердый раствор  $\text{GaP}_{0.997}\text{N}_{0.003}$ , а число квантовых ям составило 10.

Таблица 3.3. Характеристики исследованных структур.

№	Материал слоя КЯ	Материал слоя барьера	Кол-во периодов	Максимум ФЛ при 300 К, нм	FWHM при 77К, мэВ
A1	$\text{GaP}_{0.814}\text{N}_{0.006}\text{As}_{0.18}$	GaP	10	633, 646	106
A2	$\text{GaP}_{0.814}\text{N}_{0.006}\text{As}_{0.18}$	GaP	25	633, 646	107
A3	$\text{GaP}_{0.814}\text{N}_{0.006}\text{As}_{0.18}$	$\text{GaP}_{0.997}\text{N}_{0.003}$	10	635	105
A4	$\text{GaP}_{0.814}\text{N}_{0.006}\text{As}_{0.18}$		-	641	93

На рис.3.26 представлены спектры ФЛ, полученные при комнатной температуре для гетероструктур A1, A2 и A4. При оптическом возбуждении наблюдается интенсивная фотолюминесценция в желто-оранжевом спектральном диапазоне, максимум интенсивности линии ФЛ всех исследованных структур находится вблизи длины волны 640 нм.

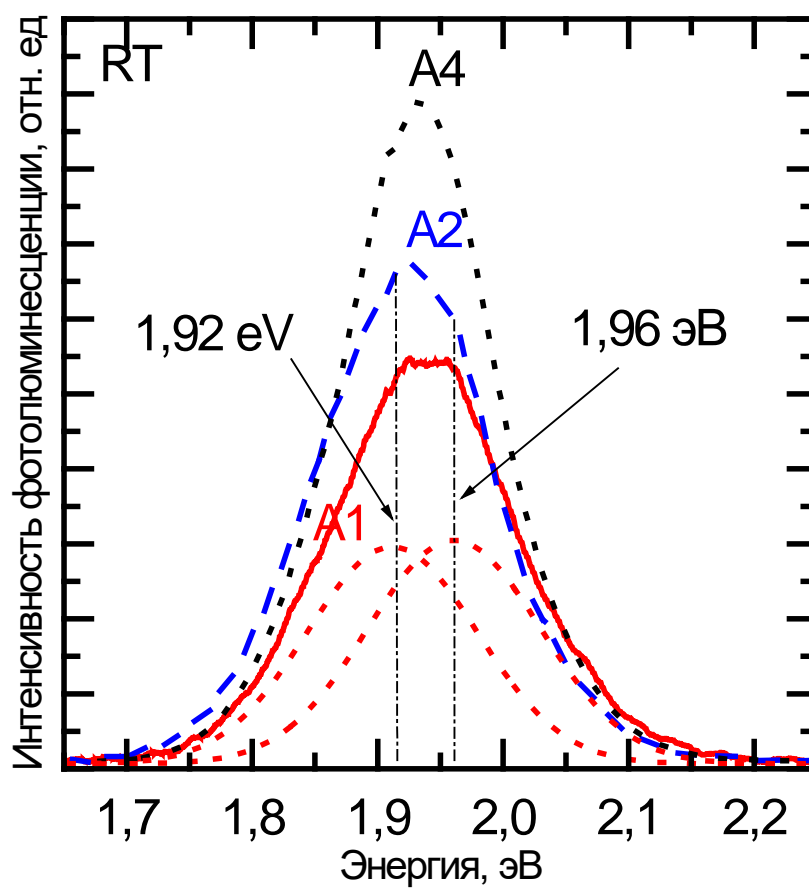


Рисунок 3.26. Спектры ФЛ гетероструктур A1, A2 и A4, зарегистрированные при температуре 300 К.

Спектральное положение линии ФЛ квантовых ям GaPNAs/GaP (A1, A2) практически совпадает с положением линии фотолюминесценции слоя GaPNAs (A4) того же элементного состава. Ожидаемое характерное увеличение энергии оптического перехода, обусловленное квантоворазмерными эффектами, не наблюдалось.

Мы полагаем, что отсутствие заметного сдвига энергии переходов, обусловленного эффектом размерного квантования для структур A1 и A2 по сравнению со структурой A4, частично можно объяснить именно чрезвычайно высоким значением эффективной массы электрона в подзоне E. ( $0,38m_e$  для  $\text{GaP}_{0,988}\text{N}_{0,012}$ ), что должно быть справедливым и для твердых растворов  $\text{GaP}_x\text{N}_y\text{As}_{1-x-y}$ . Кроме того, при эпитаксии возможно фоновое внедрение азота в барьерные слои, что в свою очередь может приводить к уменьшению ширины запрещенной зоны барьерных слоев и уменьшению энергии оптических переходов в гетероструктуре с квантовыми ямами.

Спектры ФЛ структур A1, A2 и A4 сильно уширены, величины ширины спектра на половине высоты (FWHM) превышают 100 мэВ (табл.3.3). Подобное уширение спектров излучения наблюдалось ранее для твердых растворов  $\text{InGaAsN}$ , в которых из-за образования обогащенных индием областей формировались потенциальные минимумы для носителей. Рекомбинация носителей через эти минимумы во много определяла и форму спектра излучения, и поведение спектра излучения при изменении температуры наблюдения. Мы полагаем, что в случае твердого раствора GaPNAs также происходит формирование областей, обогащенных азотом и мышьяком. По причине взаимной компенсации упругих напряжений в кристалле, вносимых атомами азота и мышьяка, можно предположить, что локальное возрастание концентрации одного элемента приводит к возрастанию концентрации другого элемента. Учитывая то, что добавление незначительного количества азота в GaP существенно меняет ширину запрещенной зоны, даже незначительная

локальная флуктуация концентрации азота в слое GaPNAs может привести к наблюдаемому уширению спектров ФЛ.

В спектрах гетероструктур A1 и A2 наблюдаются два перехода с энергиями 1,92 эВ и 1,96 эВ. Первый переход предположительно связан с рекомбинацией носителей в локальных областях, обогащенных азотом и мышьяком, второй переход, с более высокой энергией, связан с рекомбинацией носителей в областях квантовой ямы среднестатистического состава, окружающих локальные обогащенные области. По причине малой энергии локализации обогащенных областей относительно от областей среднестатистического состава (около 40 мэВ), рекомбинация носителей при комнатной температуре происходит одновременно в обеих областях. При увеличении числа квантовых ям с 10 (структура A1) до 25 (структура A2), рекомбинация в обогащенных областях начинает доминировать (спектр A2) вследствие увеличения количества обогащенных областей на площади с которой собирается сигнал ФЛ. Отметим, что увеличение количества квантовых ям не приводит к падению интенсивности ФЛ, что свидетельствует о сохранении псевдоморфного характера роста кристалла при осаждении большого количества квантоворазмерных слоев  $\text{GaP}_{0.814}\text{N}_{0.006}\text{As}_{0.18}$  на подложке GaP и возможности создания мощных оптоэлектронных приборов.

На рис.3.27 представлены спектры ФЛ гетероструктуры A1, полученные при различных температурах наблюдения (от 15 К до 300 К). По мере увеличения температуры наблюдения происходит достаточно сильное падение интенсивности ФЛ, обусловленное увеличением доли носителей, рекомбинация которых происходит на дефектах без испускания фотонов, сильное уширение спектров излучения и немонотонный сдвиг максимума ФЛ.

На рис.3.28, а представлена зависимость интегральной интенсивности ФЛ структур A1 и A3. Структура A3, отличается от структуры A1 материалом барьера, разграничивающего квантовые ямы, в структуре A3 барьером служил

слой  $\text{GaP}_{0.997}\text{N}_{0.003}$  (см. табл.3.3). Интенсивность ФЛ обеих структур при увеличении температуры от 15 К до 100 К практически не меняется, а с дальнейшим увеличением температуры до 300 К падает в  $\sim 60$  раз для структуры А1 и в  $\sim 90$  раз для структуры А3.

Это свидетельствует о высокой безизлучательной рекомбинации в обеих структурах и необходимости проведения дополнительных технологических операций, направленных на улучшение качества структур. Более сильное падение интенсивности ФЛ структуры А3 объясняется наличием барьеров  $\text{GaP}_{0.997}\text{N}_{0.003}$ . Зависимости положения максимума ФЛ от температуры для обеих структур А1 и А3 показана на рис. 3.28, б. Температурная зависимость энергии переходов в КЯ в соответствии с законом Варшни показана на рисунке сплошной линией:

$$E(T) = E(0) - \alpha T^2 / (T + \beta), \quad (5)$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  - подгоночные параметры. Для построения зависимости использовались следующие параметры:  $\alpha = 7,1 \cdot 10^{-4}$  эВ/К и  $\beta = 350$  К. В диапазоне от 15 К до 200 К энергия оптических переходов структур А1 и А3 уменьшается при увеличении температуры. Видно хорошее совпадение изменения максимума ФЛ с законом Варшни для структуры А1. Однако, дальнейшее увеличение температуры приводит к увеличению энергии оптических переходов. Такой ход зависимости характерен для структур с локализацией носителей на флуктуациях потенциала. В спектрах гетероструктуры А1 при комнатной температуре наблюдаются два перехода, один из которых предположительно связан с рекомбинацией носителей в локальных областях, обогащенных азотом и мышьяком (1,92 эВ), а второй связан с рекомбинацией носителей в областях квантовой ямы среднестатистического состава (1,96 эВ). При комнатной температуре рекомбинация носителей происходит одновременно в обеих областях.

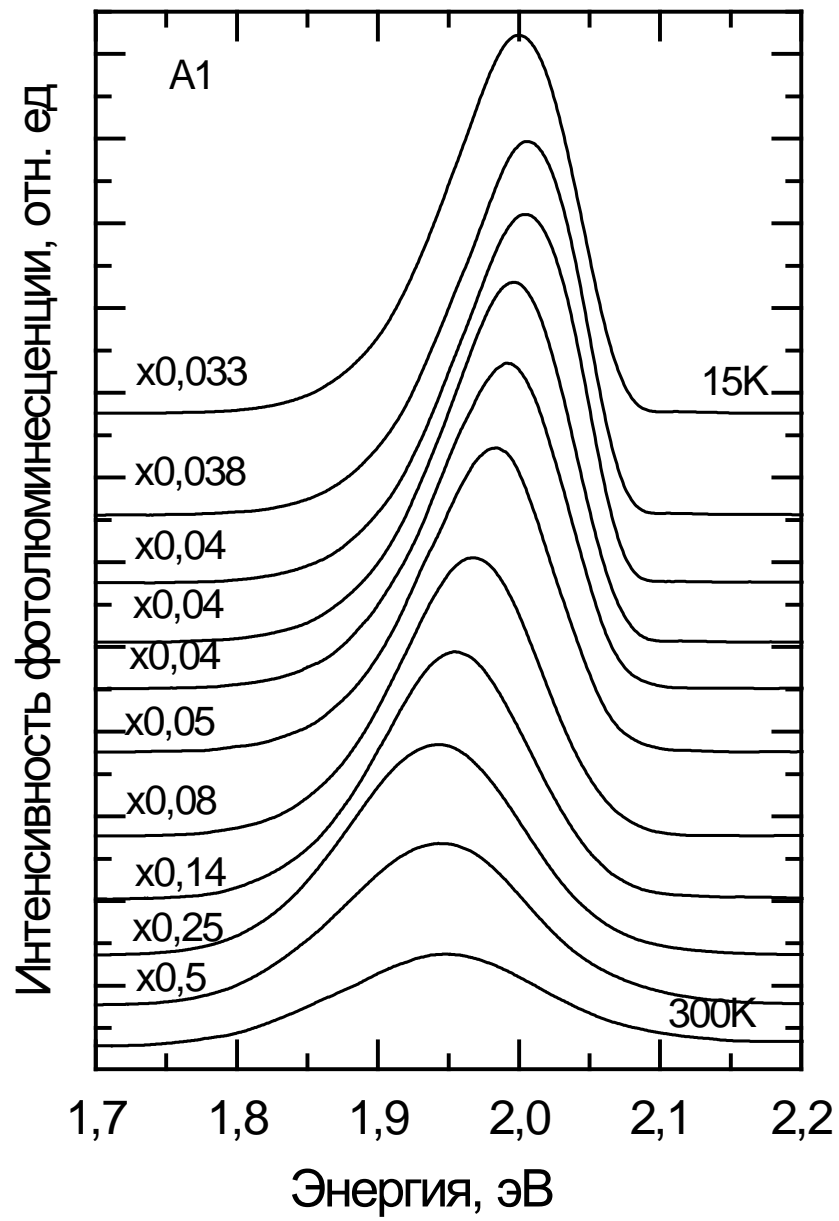


Рисунок 3.27. Спектры ФЛ гетероструктуры A1, полученные при различных температурах наблюдения (от 15 до 300К).

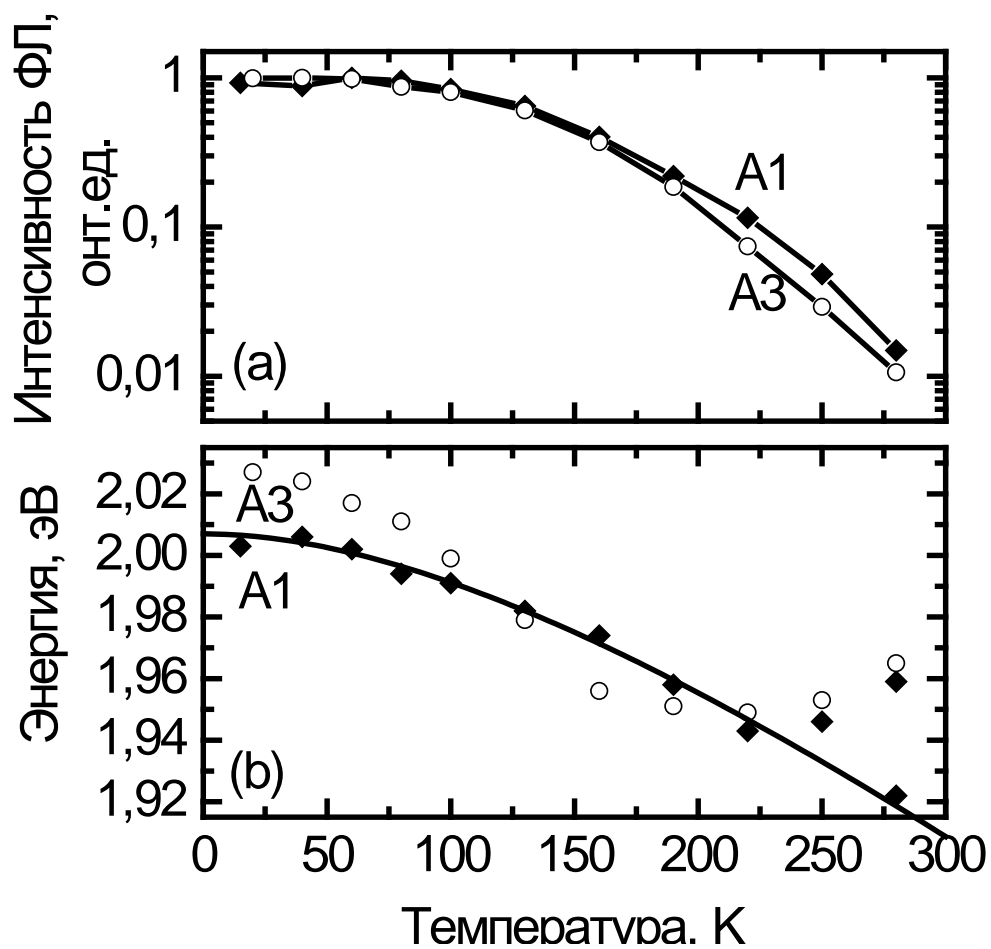


Рисунок 3.28. Зависимость интенсивности ФЛ (а) и зависимость положения максимума ФЛ (b) структур A1 и A3 от температуры. Температурная зависимость энергии переходов в обогащенных областях показана на рисунке сплошной линией, в соответствии с законом Варшни:  $E(T) = E(0) - \alpha T^2 / (T + \beta)$ .

При понижении температуры рекомбинация в областях локализации носителей доминирует и в спектрах наблюдается только одна линия. Для структуры А3 участок обратного смещения максимума ФЛ начинается при более низких температурах (~150 К) по сравнению со структурой А1 (~200 К). Мы полагаем, что использование барьеров  $\text{GaN}_{0.0032}\text{P}_{0.9978}$  приводит к усилению образования обогащенных слоев  $\text{GaP}_{0.814}\text{N}_{0.006}\text{As}_{0.18}$ , локализующих носители.

Таким образом, методом фотолюминесценции исследованы оптические свойства квантоворазмерных гетероструктур твердых растворов  $\text{GaP}_x\text{N}_y\text{As}_{1-x-y}$ , синтезированных на поверхности подложки GaP(100). При оптическом возбуждении наблюдается линия фотолюминесценции в спектральном диапазоне (620-650) нм. Установлено, что увеличение числа квантовых ям до 25 не приводит к деградации фотолюминесцентных свойств гетероструктур. Обнаружено, что спектральное положение линии фотолюминесценции квантовой ямы GaPNAs/GaP практически совпадает с положением линии фотолюминесценции слоя GaPNAs того же элементного состава. Выполненные расчеты ширины запрещенной зоны твердого раствора GaPNAs находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными и позволили оценить величину параметра гибридизации зоны проводимости GaP и локализованного уровня азота, а также величину эффективной массы в подзоне E. твердого раствора GaPN.

### ***3.3.3 Электролюминесценция наногетероструктур GaPNAs через прозрачный электрод, сформированный из CVD-графена***

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.

Графен представляет собой двумерную гексагональную структуру из атомов углерода. Впервые данный материал был получен в 2004 году и с этого момента научное сообщество практически каждый месяц открывает новые области применения данного материала. Благодаря своим механическим, электрическим и оптическим свойствам графен может применяться в качестве альтернативы обычным прозрачным электродам из иридий-оловянного оксида легированного титаном, (ITO), применяющегося в дисплеях, источниках света и солнечных батареях. Прозрачные электроды обеспечивают равномерное растекание тока по поверхности полупроводника и позволяют использовать всю поверхность полупроводниковых наногетероструктур для излучения света. Прозрачные электроды на основе ITO подвержены деградации по причинам электромиграции, термической и химической нестабильности. Графен, помимо высокой прозрачности, обладает рядом преимуществ по сравнению с ITO, такими, как гибкость, химическая стабильность, и более низкая цена. Большая теплопроводность графена, одновременно, позволяет решить проблему отвода тепла от светоизлучающего прибора.

Условия синтеза слоев CVD-графена аналогичны условиям, приведенным в [10]. На подложке Si толщиной создается окисел толщиной 500 нм, далее методом электронно-лучевого испарения был наносится слой никеля толщиной 300 нм. Образцы нагреваются в кварцевой трубке до 1000 °C, и за счет пропускания смеси газов  $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CH}_4$  производится диффузия атомов углерода в слой никеля. Путем быстрого охлаждения на поверхности никеля образуются слои углерода, в среднем 4 монослоя.

Процесс последующего переноса CVD-графена на поверхность полупроводника был проведен нами по технологии, описанной в [69]. Образцы со слоем графена, изготовленные по указанной выше технологии, были покрыты слоем раствора полиметилметакрилата (PMMA) толщиной 300 нм и затем отожжены при 420 К для удаления растворителя. Далее образцы были помещены в  $\text{FeCl}_3$  раствор с целью вытравливания нижележащего слоя никеля. В результате травления в течение 24 часов слои графен/PMMA были отделены от подложки. После промывки в деионизованной воде для удаления остатка  $\text{FeCl}_3$  слои графен/PMMA были перенесены на поверхность квадратного образца полупроводниковой наногетероструктуры GaPNAs/GaP с размерами  $4 \times 4 \text{ мм}^2$ . Конечный этап переноса состоял в растворении PMMA слоя с помощью ацетона. На этом процесс переноса графена на полупроводник был завершен. После формирования омического контакта между графеном и полупроводником и снижения контактного сопротивления был произведен последующий отжиг образцов в атмосфере азота. Вакуумное напыление на поверхность полупроводника сверхтонких прозрачных металлических слоев перед процессом переноса графена на полупроводник позволило уменьшить контактное сопротивление в 3 раза, практически не приводя к уменьшению прозрачности электрода.

Фотография электролюминесценции образца светодиодной гетероструктуры GaAsPN/GaP с прозрачным электродом, сформированным из графена показана на рис.3.29. Размеры образца  $4 \times 4 \text{ мм}$ . Графен нанесен практически на всю поверхность образца. Размеры токопроводящей площадки, созданной путем нанесения токопроводящего клея содержащего серебряную пудру на поверхность графена  $0.5 \times 0.5 \text{ мм}$ . 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  $1.3 \times 1.3 \text{ мм}$ . 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.

Вольт-амперная характеристика образца гетероструктуры GaPNAs/GaP размером  $4 \times 4 \text{ мм}^2$  с электродом из сверхтонких прозрачных металлических слоев и графена, сформированным на поверхности контактного слоя гетероструктуры с проводимостью р-типа приведена на рис.3.30. Специальная технология формирования прозрачного электрода посредством последовательного нанесения на поверхность полупроводника сверхтонких прозрачных металлических слоев и графена и последующего отжига позволила сформировать омический контакт к полупроводнику. Постепенный загиб прямой ветви вольт-амперной характеристики обусловлен разогревом образца поскольку характеристика зарегистрирована в условиях непрерывного пропускания тока. Напряжение пробоя диода превышает значение -8В.

Спектры электролюминесценции светодиодной гетероструктуры GaAsPN/GaP через прозрачный электрод, сформированный из графена при различных температурах теплоотвода показаны на рис.3.31, а. 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.

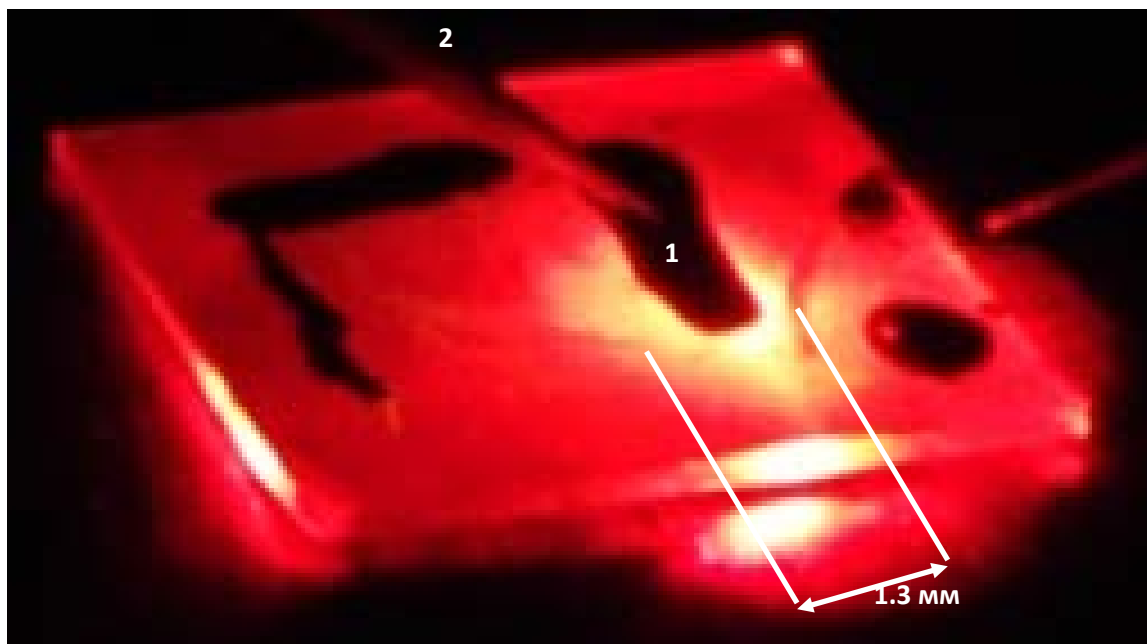


Рисунок 3.29. Фотография электролюминесценции образца светодиодной гетероструктуры GaAsPN/GaP с прозрачным электродом, сформированным из графена.

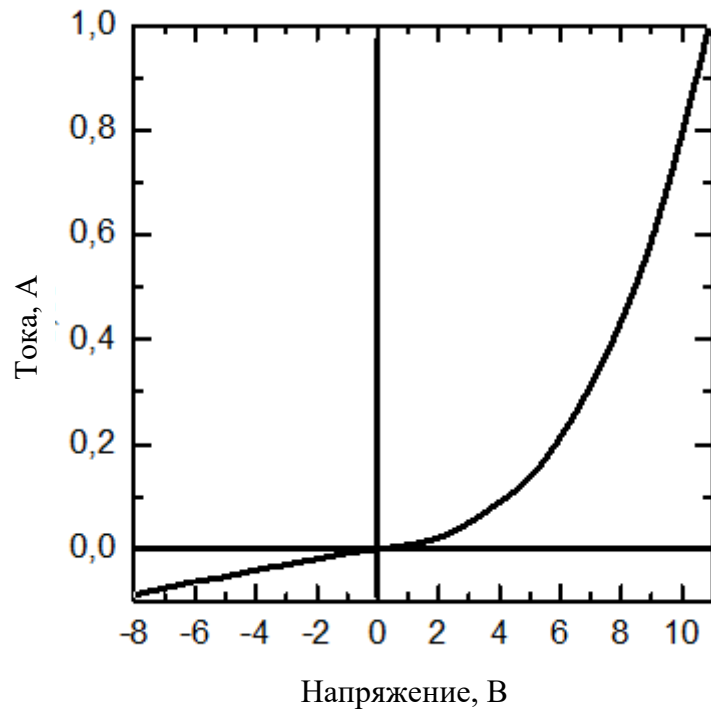


Рисунок 3.30. Вольт-амперная характеристика образца гетероструктуры GaPNAs/GaP с электродом из сверхтонких прозрачных металлических слоев и графена, сформированным на поверхности контактного слоя гетероструктуры с проводимостью p-типа.

Зависимость интегральной интенсивности электролюминесценции светодиодной гетероструктуры GaAsPN/GaP через прозрачный электрод, сформированный из графена, при токе накачки 0.1А и различных температурах теплоотвода, 12-60°C, приведена на рис.3.31, б.

В исследованном диапазоне температур наблюдается линейное падение интегральной интенсивности электролюминесценции при увеличении температуры. При увеличении температуры от 12 до 60°C интегральная интенсивность электролюминесценции уменьшается в три раза.

Спектры электролюминесценции светодиодной гетероструктуры GaAsPN/GaP через прозрачный электрод, сформированный из графена, при различных токах накачки показаны на рис.3.32, а. Спектры зарегистрированы при температуре теплоотвода 12°C и токах накачки, в диапазоне 0.2-0.9А. С увеличением тока накачки сначала наблюдается увеличение интенсивности люминесценции, однако при превышении значения тока 0.4А наблюдается уменьшение интенсивности люминесценции, при этом спектральное положение и полуширина линии электролюминесценции практически не изменяется. Зависимость интегральной интенсивности электролюминесценции (кривая 1) и спектрального положения максимума линии электролюминесценции (кривая 2) светодиодной гетероструктуры GaAsPN/GaP через прозрачный электрод, сформированный из графена, от тока накачки изображены на рис.3.32, б.

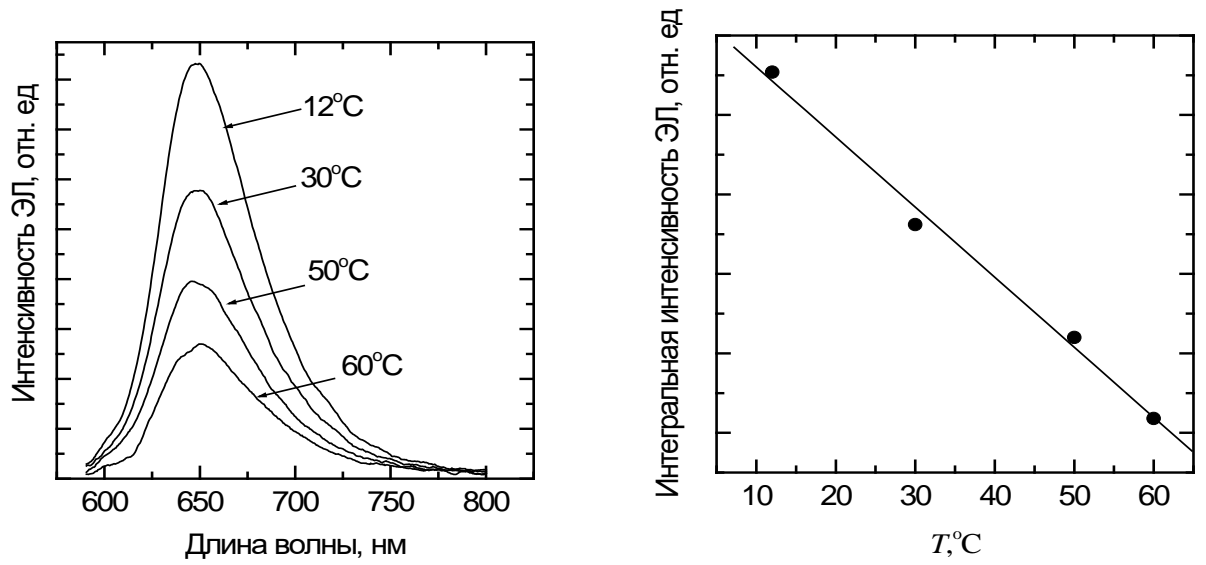


Рисунок 3.31. Спектры электролюминесценции светодиодной гетероструктуры GaAsPN/GaP через прозрачный электрод, сформированный из графена при различных температурах теплоотвода (а), зависимость интегральной интенсивности электролюминесценции от температуры теплоотвода (б).

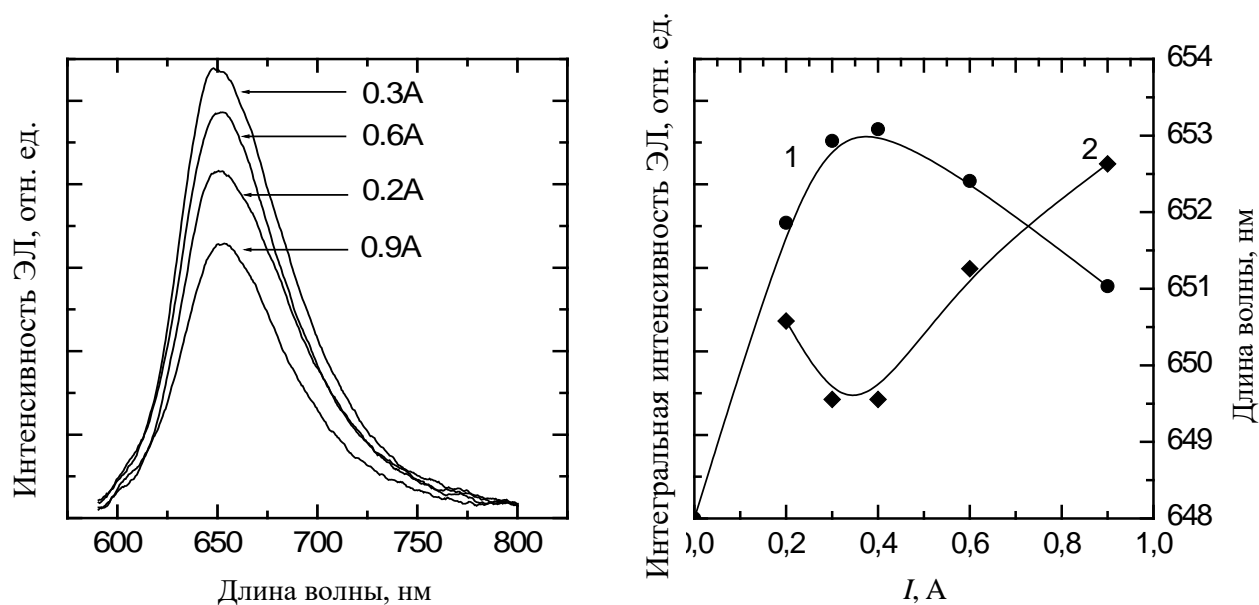


Рисунок 3.32. Спектры электролюминесценции светодиодной гетероструктуры GaAsPN/GaP через прозрачный электрод, сформированный из графена, при различных токах накачки (а), зависимость интегральной интенсивности электролюминесценции (кривая 1) и спектрального положения максимума линии электролюминесценции (кривая 2) от тока накачки (б).



При токах накачки в диапазоне 0.2-0.4А наблюдается увеличение интенсивности люминесценции и незначительный коротковолновый сдвиг максимума линии электролюминесценции, при токах накачки в диапазоне 0.4-0.9А наблюдается уменьшение интенсивности люминесценции и длинноволновый сдвиг максимума линии электролюминесценции. Коротковолновый сдвиг максимума линии электролюминесценции, очевидно, обусловлен заполнением вышележащих состояний активной области гетероструктуры при увеличении накачки, при этом интенсивность сигнала растет. Длинноволновый сдвиг, очевидно, обусловлен разогревом активной области, при этом интенсивность сигнала падает, что наблюдалось и ранее при исследовании влияния температуры образца на его электролюминесцентные свойства (рис.3.31). При высоких токах накачки последний механизм начинает доминировать. Тем не менее, максимальный сдвиг спектрального положения максимума линии электролюминесценции в диапазоне токов накачки 0.2-0.9А не превышает 3 нм. Для сравнения, коммерческие светодиоды на основе AlInGaP демонстрируют сдвиг положения максимума спектра электролюминесценции на 13 нм (с 590 до 603 нм), что при увеличении тока накачки с 10 до 60 мА. Оценочные расчеты, основанные на сопоставлении зависимостей, приведенных на рис.3.31а и 3.32а, дают значение температуры образца 80-90°С при токе накачки 0.9А.

Таким образом, исследованные образцы продемонстрировали повышенную стабильностью длины волны излучения при увеличении тока накачки и температуры, а использование прозрачного электрода на основе CVD-графена позволило существенно увеличить дистанцию растекания носителей заряда от края токопроводящей площадки.

## Глава 4 Исследование упругонапряжённых гетероструктур GaPNAs на поверхности кремния

### 4.1 Рост переходного зародышевого слоя фосфида галлия на поверхности кремниевой подложки

Интерес к твердым растворам GaPN(As) обусловлен тем, что они могут быть псевдоморфно или решеточно-согласованно выращены с высоким структурным качеством на подложке кремния [70]. Кроме того, замещение даже небольшого количества фосфора в GaP азотом (~0.5%), приводит к формированию прямой структуры зон и открывает возможность создания на его основе новых приборов оптоэлектроники. Таким образом, твердые растворы GaPN(As) с малой молярной долей азота имеют огромный потенциал для создания оптоэлектронных приборов, способных к интеграции с кремниевой электроникой, а именно создание монолитных оптоэлектронных интегральных схем и эффективных солнечных элементов.

При эпитаксии твердых растворов  $A^{III}B^V N$  непосредственно на кремниевую подложку возникает целый ряд технологических проблем, так как при осаждении азотосодержащих слоев на поверхности кремния мгновенно образуются островки нитрида кремния, и дальнейший рост совершенного кристалла  $A^{III}B^V N$  не представляется возможным. Создание на поверхности кремния тонкого буферного слоя  $A^{III}B^V$ , 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  $A^{III}B^V$  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  $4^\circ$  относительно поверхности (001)

по направлению [110] приводит к быстрой аннигиляции антифазных областей, что позволяет получить при дальнейшей эпитаксии малодислокационного кристалла.

Для исследования роли зародышевого слоя на структурное совершенство буферного слоя GaP, синтезированного методом МПЭ на подложке кремния, были выращены образцы с зародышевым слоем GaP и без него. Эпитаксиальный рост исследуемых образцов производился на установке МПЭ Veeco GEN III. Чтобы избавиться от проблемы образования антифазных областей в процессе роста соединений  $A^{III}B^V$  на кремнии, использовались вицинальные кремниевые подложки с разориентацией на  $4^\circ$  относительно поверхности (001) по направлению [110].

Перед эпитаксиальным ростом кремниевые подложки проходили цикл химической обработки по методу Ширази. [71] В процессе такой химической обработки с поверхности кремниевой пластины удаляется естественный глубокий окисел и формируется пассивирующий слой нестехиометрического  $SiO_2$ . Дальнейшая подготовка кремниевых подложек заключается в удалении с поверхности защитного пассивирующего слоя адсорбированных загрязнений и последующем удалении с поверхности самого защитного слоя  $SiO_2$  вместе с оставшимися следами посторонних химических соединений. Для этого подложки сначала нагреваются в высоком вакууме до температуры  $350 \pm 50^\circ C$  в камере подготовки установки МПЭ, а затем до температуры  $850 \pm 50^\circ C$  в эпитаксиальном реакторе установки МПЭ.

Для формирования качественного зародышевого слоя GaP на подложке Si была использована методика «эпитаксия с повышенной миграцией». [72]. Методика «эпитаксия с повышенной миграцией» представляет собой поочередное периодическое взаимодействие поверхности подложки с потоком молекул галлия и потоком молекул фосфора. Временное отсутствие фосфора на эпитаксиальной поверхности позволяет адсорбированным на поверхность

атомам Ga более длительное время мигрировать по поверхности полупроводника без образования химической связи. На практике, использование такой методики приводит к подавлению трехмерного островкового роста и формированию кристалла с гладкой поверхностью. Во время открытия заслонки источника Ga происходит накопление Ga на эпитаксиальной поверхности. Когда заслонка Ga закрывается, а заслонка P открывается, накопившийся Ga расходуется на рост пленки GaP. В каждом цикле значительную часть времени пленка GaP растет в металл-обогащенных условиях. Время выдержки поверхности под потоком P выбирается таким образом, чтобы весь накопленный галлий прореагировал с фосфором. После того, когда весь металл расходуется на образование GaP, поверхность переходит в фосфор-стабилизированное состояние, и каждый новый цикл начинается с осаждения галлия на фосфор-стабилизированную поверхность.

Характерные картины дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО) во время выращивания зародышевого слоя показаны на рис.2. Линейчато-штриховая структура картины ДБЭО (рис. 4.1 а-в), с одной стороны, показывает, что в процессе выращивания всего зародышевого слоя GaP перехода к трехмерному островковому росту не наблюдается, но с другой стороны, свидетельствует о том, что на поверхности присутствует микрорельеф. В начале цикла, при осаждении Ga наблюдалась структура ДБЭО (1x1) (рис.4.1а), которая постепенно трансформировалась в структуру (2x4) (рис. 4.1б). Затем, после открытия заслонки P формировалась структура (2x2) (рис. 4.1в), которая сохранялась во время прерывания роста.

После формирования зародышевого слоя GaP, на поверхности подложки формировался буферный слой GaP стандартным методом молекулярно-пучковой эпитаксии. Состояние поверхности во время эпитаксии контролировалась методом ДБЭО. Во время выращивания буферного слоя GaP температура подложки постепенно поднимается до температуры  $575 \pm 25^\circ\text{C}$ . По

мере роста буферного слоя GaP происходит выглаживание поверхности GaP, и структура картины ДБЭО изменяется от линейчато-штриховой к линейчатой.

В результате проведенных исследований была выбрана оптимальная конструкция переходного зародышевого слоя GaP на подложке Si(100)-4° методом МЭЭ (таблица 4.1).

Таблица 4.1. Конструкция переходного зародышевого слоя GaP на подложке Si(100)-4° методом МЭЭ

Si(100)-4° (подложка)				Температура подложки
МЭЭ	Ga	8 сек	x45 (~325Å)	(380-420) °C
	пауза	1 сек		
	P	15 сек		
	пауза	5 сек		

На рисунке 4.2 показаны полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) изображения поперечного скола и поверхности образцов, содержащих эпитаксиальный слой GaP, выращенного без зародышевого слоя (рис. 4.2, а) и образца с зародышевым и буферным слоем GaP (рис. 4.2, б), выращенных на подложке кремния. Высокая плотность прорастающих дислокаций в слое GaP, выращенного без специального зародышевого слоя (рис. 4.2, а), возникает в результате образования антифазных областей на границе материалов GaP и кремния. Несмотря на то, что картина ДБЭО от слоя имеет линейчатую структуру (рис. 4.1), на поверхности четко виден волнообразный микрорельеф (рис. 4.2, б). На поперечном сколе образца (рис. 4.2, б) хорошо видны дислокационные конусы, связанные с аннигиляцией антифазных областей, формируемые на гетерогранице Si/GaP и проникающие в слой GaP на глубину до 100 нм. В верхней части буферного слоя GaP антифазные границы не наблюдаются.

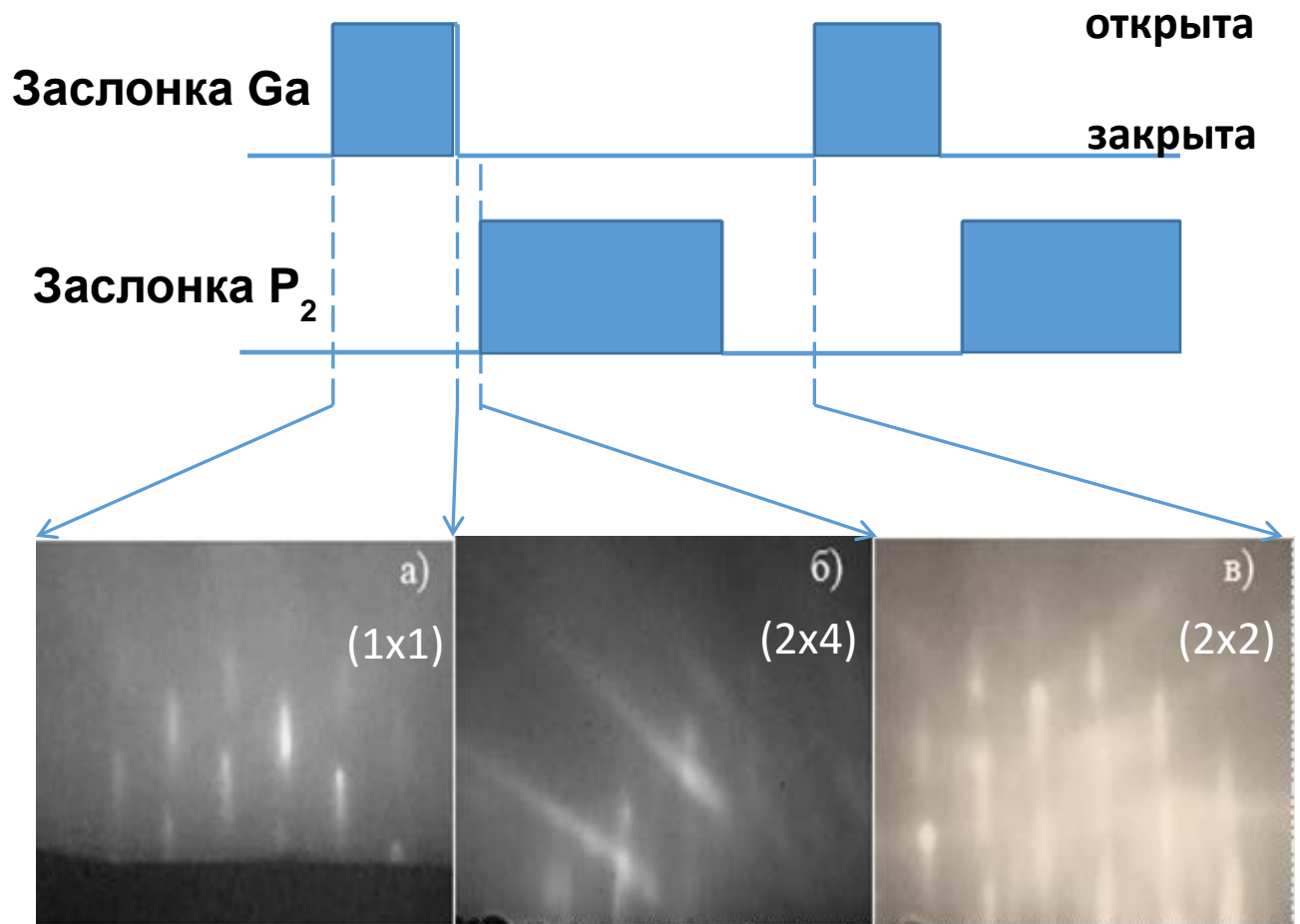


Рисунок 4.1. Последовательность открытия заслонок источников Ga и P<sub>2</sub> и картина ДБЭО в процессе роста зародышевого слоя GaP на поверхности вицинальной подложки Si(100).

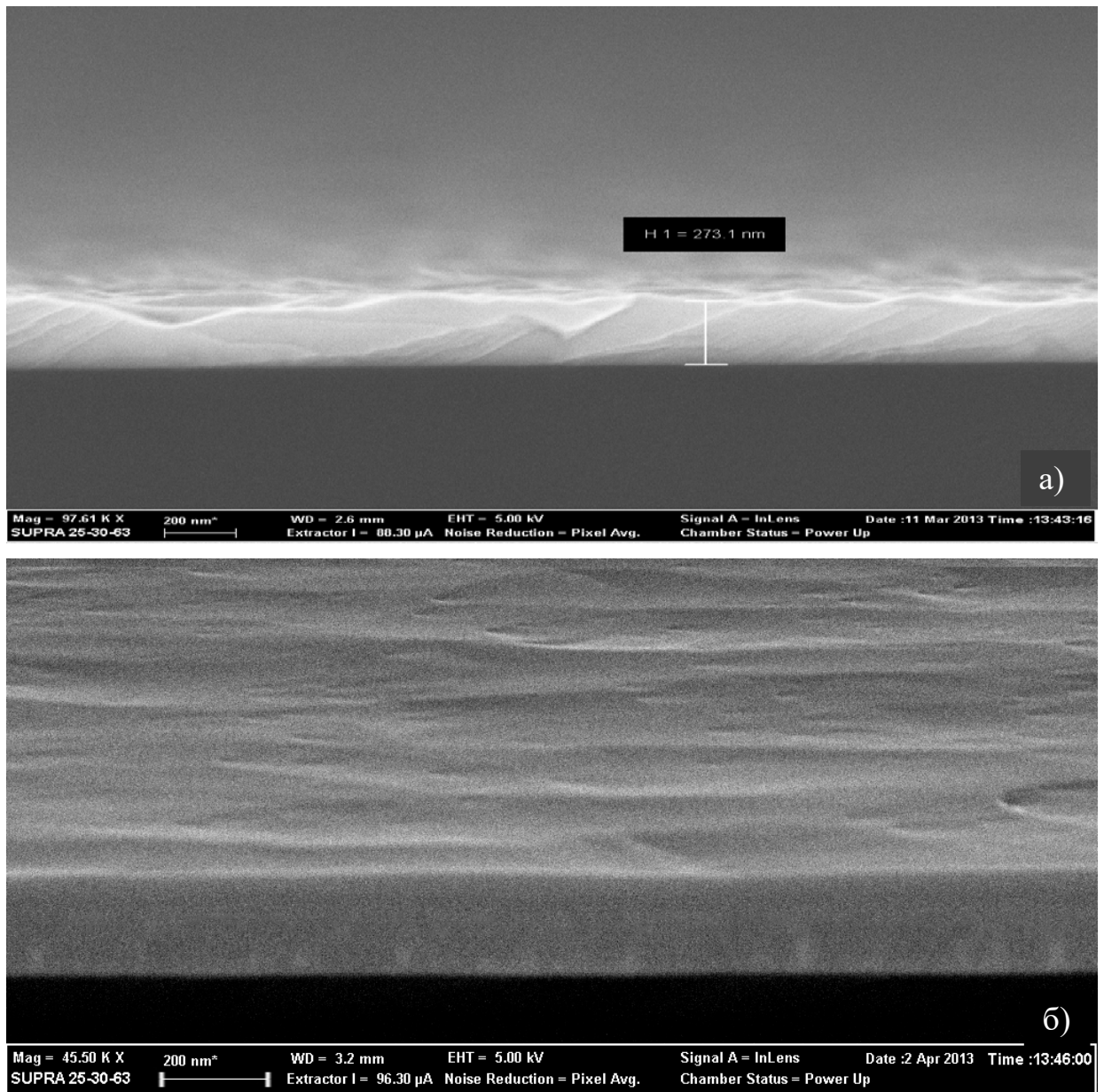


Рисунок 4.2. СЭМ изображение слоя GaP на кремниевой подложке без зародышевого слоя (а) и изображение слоя GaP на поверхности Si(001) выращенного методом МПЭ, с использованием методики «эпитаксия с повышенной миграцией» на стадии формирования зародышевого слоя (б).

На рисунке 4.3 представлены экспериментальные и расчетные рентгенодифракционные кривые качания: экспериментально полученная кривая качания (1) около симметричного рефлекса Si (004) эпитаксиального образца с зародышевым и буферным слоем GaP на подложке кремния; расчетная кривая качания (2) около симметричного рефлекса Si (004) псевдоморфного слоя GaP на поверхности кремния (001); кривая (3) – механически ненапряженный слой GaP. По положению пиков дифракционных кривых, соответствующих слоям GaP, можно сделать вывод, что эпитаксиальный слой GaP на подложке кремния не является псевдоморфным. Возникновение дислокаций вследствие образования антифазных областей на начальных стадиях эпитаксии, вероятно, приводит к частичной релаксации упругих напряжений эпитаксиального слоя. В результате, постоянная решетки эпитаксиального слоя GaP приближается к постоянной решетки механически ненапряженного слоя GaP.

Формирование малодислокационного буферного слоя GaP на Si позволяет в дальнейшем перейти к выращиванию гетероструктур твердых растворов GaPN(As) на его поверхности.

Кроме того, было замечено, что при формировании слоя GaP на подложке кремния p-типа, в подложке естественным образом создается p-n переход между подложкой Si p-типа и приповерхностным слоем Si n-типа, который возникает в результате диффузии атомов фосфора в подложку в процессе эпитаксиального роста GaP. Используя данный p-n переход, может быть сформирован фотоэлектрический преобразователь Si/GaP, с p-n переходом в кремнии и широкозонным окном GaP n-типа. Для изучения этого p-n перехода был выращен образец на кремниевой подложке p-типа, состоящий из зародышевого слоя GaP и слоя GaP n-типа, толщиной 200 нм.



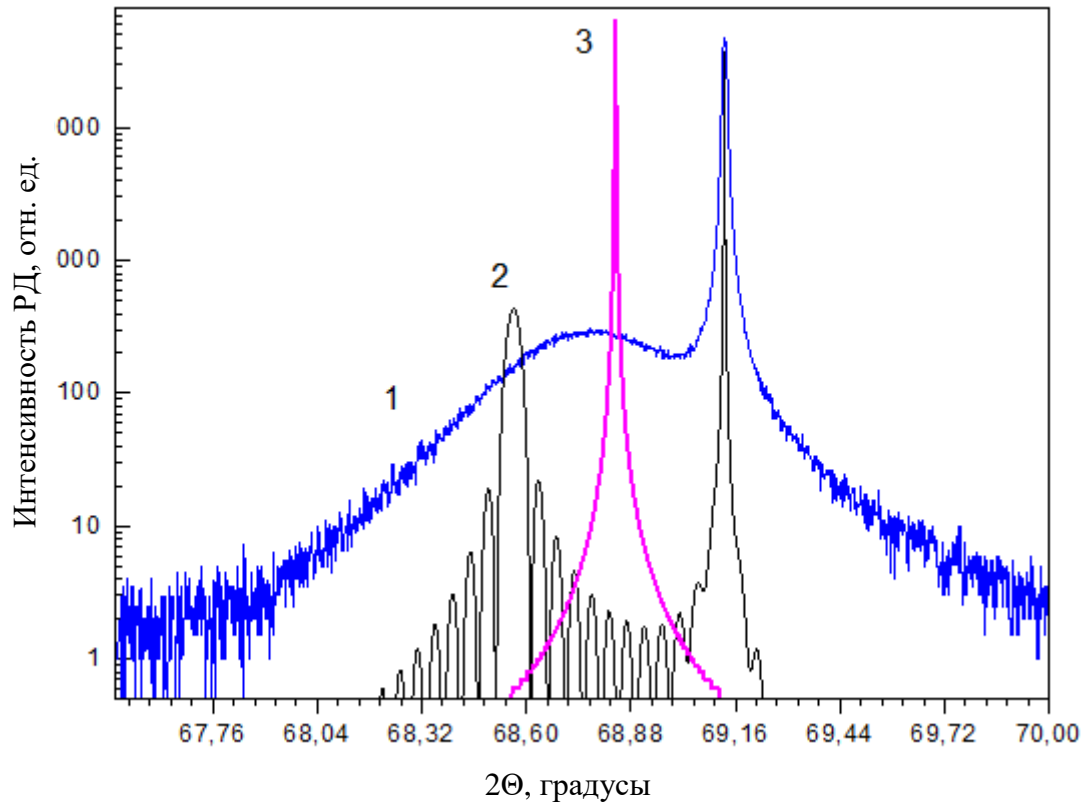


Рисунок 4.3. Характерная рентгенодифракционная кривая качания около симметричного рефлекса Si (004) эпитаксиального образца с зародышевым и буферным слоем GaP на подложке кремния (1), расчетная кривая псевдоморфного слоя GaP на подложке кремния (2), рентгенодифракционная кривая качания GaP (3).

Вольтамперная характеристика гетероструктуры такого фотоэлектрического преобразователя Si/GaP с нанесенными индиевыми контактами, без просветляющего покрытия при освещенности AM1.5, приведена на рисунке 4.4, а.

Спектральная характеристика фотоэлектрического преобразователя Si/GaP без просветляющего покрытия показана на рисунке 4.4, б. Максимальное значение внешней квантовой эффективности изготовленного преобразователя достигает 72 %.

Относительно высокие значения напряжения холостого хода и тока короткого замыкания свидетельствуют о высоком структурном качестве полученного перехода и возможности использования такого перехода Si/GaP в качестве первого перехода многопереходного фотоэлектрического преобразователя на основе кремния, например, Si/GaP/GaPAsN/GaPN.

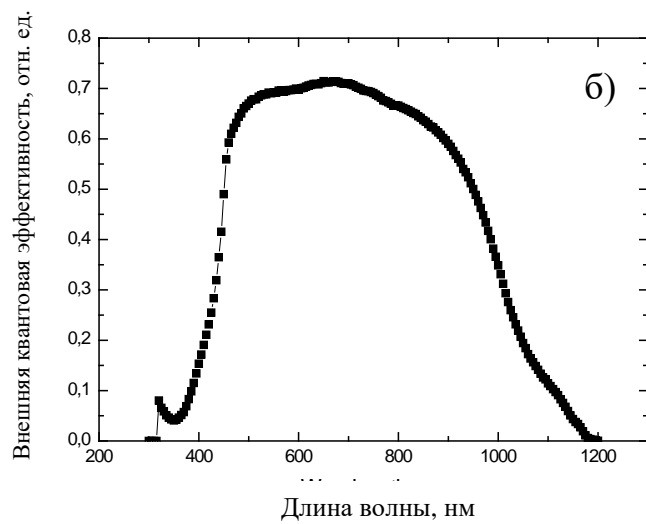
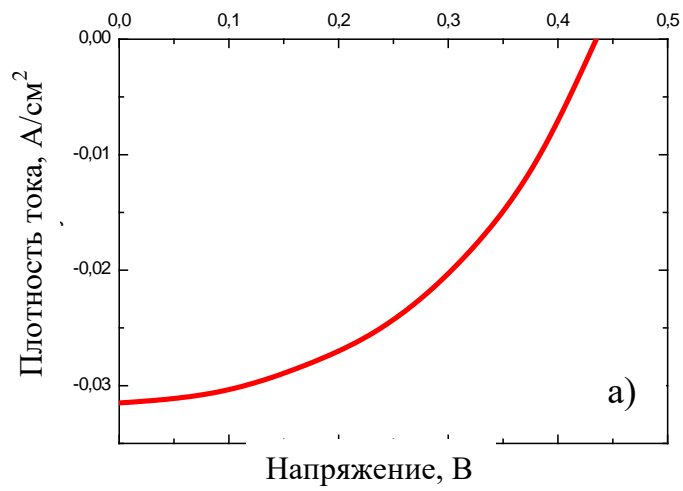


Рисунок 4.4. Вольт-амперная характеристика структуры фотоэлемента (а), спектральная характеристика фотоэлемента (б) на основе Si/GaP, с нанесенным просветляющим покрытием.

## 4.2 Светоизлучающие диоды на основе твердых растворов $GaP_{1-x}N_x(As)$ на подложках кремния.

### 4.2.1. Конструкция гетероструктуры светоизлучающего диода $GaP_{1-x}N_x(As)$ на подложке кремния.

Конструкция гетероструктуры светоизлучающего диода приведена в таблице 4.2. Гетероструктура диода состоит из:

- зародышевого слоя №13 на поверхности пластины кремния;
- гетероструктуры буферной области, слои № 7-12;
- гетероструктуры активной области светодиода, слои № 2-6;
- верхнего контактного слоя № 1.

В качестве буферной области диода используется короткопериодная сверхрешетка, 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.

Последний слой № 2 активной области и верхний контактный слой легируются примесью n-типа. Суммарная толщина буферной области с зародышевым слоем 455 нм. Суммарная толщина активной области 560 нм. Полная суммарная толщина гетероструктуры 1115 нм.

Таблица 4.2. Конструкция гетероструктуры светоизлучающего диода GaP<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>(As)/Si.

№	Материал слоя	Толщина слоя	Примечание	P %	N %	As %	Легирование P-тип (Be)	Легирование N-тип (Si)
1	GaP	100 нм		100	0,0	0.0	нет	5e18 см <sup>-3</sup>
2	GaP	100 нм		100	0,0	0.0	нет	3e18 см <sup>-3</sup>
3	GaPN	100 нм		98,2	1,8	0.0	нет	нет
4.1	GaPAsN	7 нм	Сверх-решетка x15 раз в 210 нм в сумме	83,2	1,8	15.0	нет	нет
4.2	GaPN	7 нм		98,2	1,8	0.0	нет	нет
4.1	GaPAsN	7 нм		83,2	1,8	15.0	нет	нет
4.2	GaPN	7 нм		98,2	1,8	0.0	нет	нет
4.1	GaPAsN	7 нм		83,2	1,8	15.0	нет	нет
5	GaPN	100 нм			98,2	1,8	0.0	нет
6	GaP	50 нм		100		0.0	8e17 см <sup>-3</sup>	нет
7.1	GaPN	7 нм	Сверх-решетка x10 раз в 100 нм в сумме	98.2	1,8	0.0	9e17 см <sup>-3</sup>	нет
7.2	GaP	3 нм		100	0.0	0.0	1e18 см <sup>-3</sup>	нет
7.1	GaPN	7 нм		98,2	1,8	0.0	2e18 см <sup>-3</sup>	нет
7.2	GaP	3 нм		100	0,0	0.0	3e18 см <sup>-3</sup>	нет
7.1	GaPN	7 нм		98,2	1,8	0.0	4e18 см <sup>-3</sup>	нет
7.2	GaP	3 нм		100	0,0	0.0	5e18 см <sup>-3</sup>	нет
8	GaPN	100 нм		99,0	1,0	0.0	5e18 см <sup>-3</sup>	нет
9	GaP	70 нм		100	0,0	0.0	5e18 см <sup>-3</sup>	нет
11	GaP	80 нм		100	0,0	0.0	1e19 см <sup>-3</sup>	нет
12	GaP	70 нм		100	0,0	0.0	нет	5e18 см <sup>-3</sup>
13	GaP	35 нм	МЭЭ	100	0,0	0.0	нет	нет
14	Si(100) Подл.							1e16 см <sup>-3</sup>

#### 4.2.2 Исследование гетероструктуры светоизлучающего диода

##### *GaP<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>(As) на подложке кремния.*

Эпитаксиальная гетероструктура была подвергнута исследованиям методом электролюминесценции.

Перед исследованием электролюминесценции были сформированы индиевые контакты. На поверхность гетероструктуры при помощи паяльника были нанесены точечные контакты. Обратная сторона пластины была полностью залужена индием с помощью паяльника при температуре 400 °С.

Пластина была помещена на проводящую поверхность, к которой был подведен игольчатый электрод. Второй игольчатый электрод подводился к точечному контакту на поверхности пластины. При прямом смещении подводимого от источника постоянного тока через светодиод начинал протекать ток, возникала рекомбинация носителей заряда и наблюдалась электролюминесценция. Гетероструктура излучала красный свет в области вокруг точечного контакта. Момент исследования электролюминесценции показан на рисунке 4.5.

Поскольку размер точечных контактов варьировался в диапазоне (0,5-1,0) мм, вольт-амперные характеристики, приведенные на рисунке 4.6, а, отличаются, в силу отличия последовательного сопротивления диода. Однако все кривые имеют одно и то же напряжение отсечки диода, 5 В.

Спектральные характеристики точечных светодиодов, зарегистрированные при помощи монохроматора при комнатной температуре, показаны на рис. 4.6, б. Все диоды излучали на длине волны 642 нм. Полуширина спектральной полосы составляла 100 нм.



Рисунок 4.5. Электролюминесценции светодиодной структуры  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x(\text{As})/\text{Si}$  с индиевыми контактами при комнатной температуре.

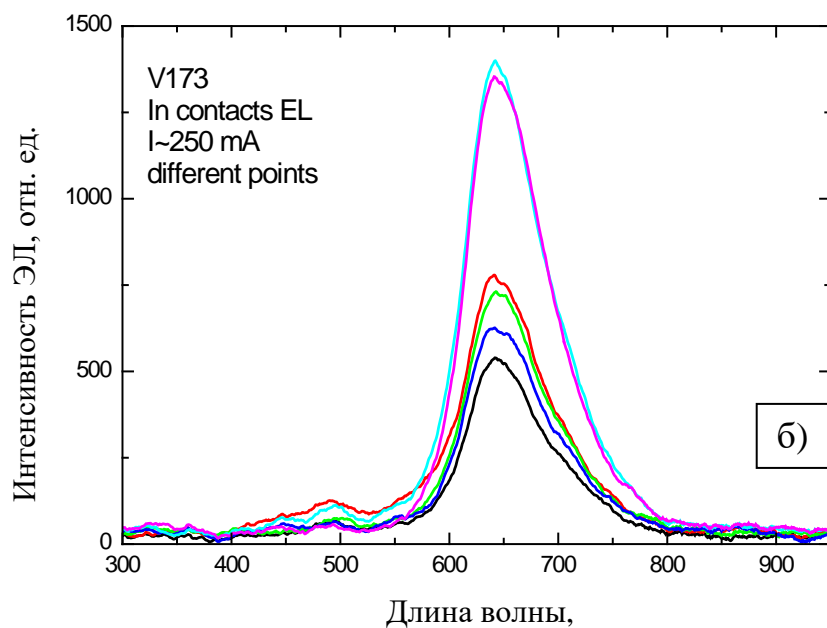
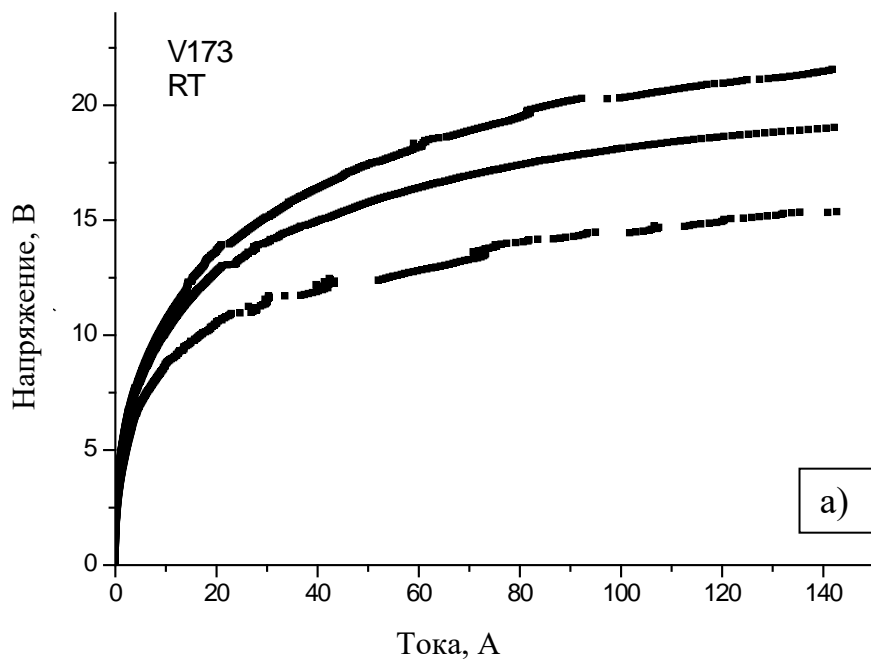


Рисунок 4.6. Вольт-амперные характеристики точечных светодиодов  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x(\text{As})/\text{Si}$  (а), спектр электролюминесценции точечных светодиодов, сформированных из гетероструктуры  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x(\text{As})/\text{Si}$  с индиевыми контактами, при токе 250 мА (б).



### 4.2.3 Исследование характеристик светодиодов $GaP_{1-x}N_x(As)$ на подложке кремния.

Электролюминесценция трехсекционного диода  $GaP_{1-x}N_x(As)$  на подложке кремния представлена на рис.4.7, а. В качестве фотоприемника излучения при исследовании светодиода использовался кремниевый фотодиод BPW21R с линейной характеристикой тока короткого замыкания от. Диапазон спектральной чувствительности фотодиода BPW21R от 420 нм до 675 нм, площадь светочувствительной области фотодиода  $7,5 \text{ мм}^2$ . Были исследованы спектральные характеристики: спектральный состав излучения при различных значениях тока, пропущенного через светодиод (50 мА, 100 мА и 160 мА). Результаты исследований представлены на рис.4.7, б.

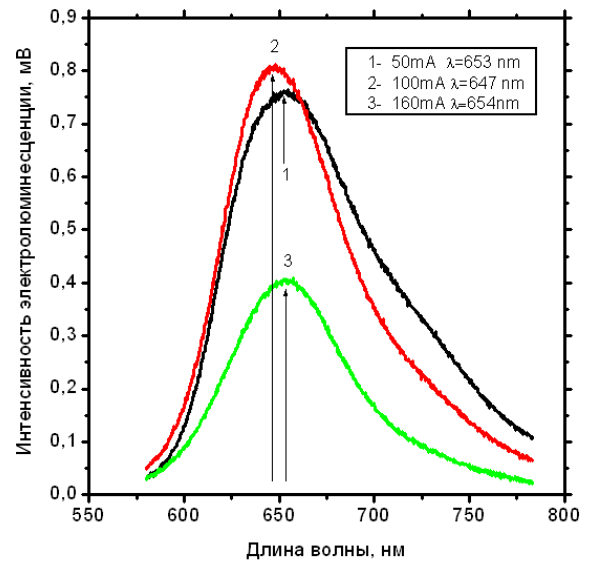
Эффективность светодиода измеряется соотношением мощности светового излучения и количеством потребляемой им энергии и характеризуется квантовой эффективностью (внутренняя и внешняя), электроэффективностью (КПД).

*Внутренняя квантовая эффективность ( $\eta_{int}$ )* – это отношение числа образующихся фотонов к общему числу инжектированных зарядов, которые объединяются с образованием экситонов. Внутренняя квантовая эффективность определяет, сколько нужно фотонов для образования электронно-дырочных пар и зависит в большей степени от качества эпитаксиального слоя. Эта характеристика имеет отношение к квантовому выходу фотолюминесценции ( $\Phi_{PL}$ ) и доле электрон-дырочных пар, которые рекомбинируют для того, чтобы заселить излучающие возбужденные уровни молекул.

Не все фотоны, образующиеся в СИД, выходят из него, поэтому лучшей характеристикой эффективности излучения является *внешняя квантовая эффективность*, которая определяется, как отношение числа «полезных» фотонов к числу электронов, инжектированных в структуру СИД.



а)



б)

Рисунок 4.7. Электролюминесценция трехсекционного диода (а), спектральные характеристики светодиода с тремя секциями при значениях тока, пропущенного через светодиод, 50, 100 и 160 мА, длина волны излучения 653, 647 и 654 нм, соответственно (б).

*КПД светодиода (%)* – это отношение мощности потока излучения в видимой области электромагнитного спектра на единицу мощности электрической энергии. Измерение этой величины проводится с использованием интеграционной сферы.

Вольт-амперные характеристики интегрированного кремниевого диода-фотоприемника в диапазоне значений тока, пропускаемого через светодиод, от 0 мА до 130 мА, представлены на рис. 4.8. Интегрированный кремниевый диод-фотоприемник возникает в результате диффузии фосфора в легированную подложку n-типа вблизи гетероперехода GaP/Si, на стадии образования зародышевого слоя GaP, формируя тем самым диод обратного направления. Для исследований интегрированного кремниевого диода был сформирован In-контакт на обратной стороне подложки (к кремнию) и использован Au-контакт к слою GaP p-типа (ближайший к кремнию контактный слой с лицевой стороны подложки). Например, при токе 130 мА через светодиод ток короткого замыкания кремниевого фотоприемника 0,46 мА (при напряжении на фотодиоде 0 В).

Внешнюю квантовую эффективность и КПД светодиода GaPAsN вычисляли на основании измерений вольт-амперных характеристик Si-диода-фотоприемника при различных значениях тока через светодиод GaPAsN (см. рис.4.8). При пропускании тока через светодиод GaPAsN полученное излучение распространяется во все стороны, при этом часть света уходит в кремний, а часть наверх и в стороны, т.е. доля излучения, попадающего в кремний, неизвестна. По нашей оценке, примерно от трети до половины света уходит в кремниевую подложку, а остальная часть - наверх и в стороны, таким образом, доля излучения, попадающего в кремний, составляет от 0,33 до 0,50.

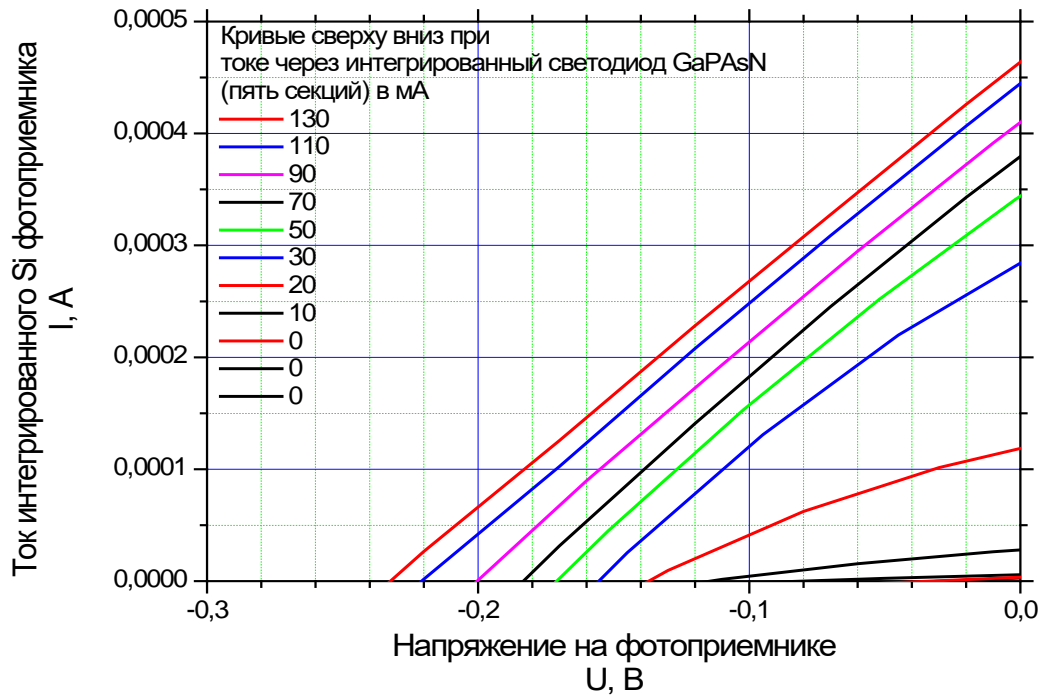


Рисунок 4.8. Вольтамперные характеристики интегрированного кремниевого диода-фотоприемника при различных значениях тока, пропущенного через светодиод GaPAsN.

$$КПД = \frac{P_{\text{ФП}} \cdot 100}{P_{\text{СД}}} = \frac{I_{\text{ФП}} \cdot K_{\text{ФП}} \cdot 100}{I_{\text{СД}} \cdot U_{\text{СД}}},$$

где  $K_{\text{ФП}}$  – чувствительность Si-диода-фотоприемника, определенная при исследованиях  $K_{\text{ФП}}=0,171$  мА/мВт;  $I_{\text{ФП}}$  – ток Si-диода-фотоприемника;  $I_{\text{СД}}$  – ток, пропускаемый через светодиод GaPAsN;  $U_{\text{СД}}$  – напряжение на светодиоде GaPAsN.

Внешний квантовый выход светодиода GaPAsN может быть вычислен как отношение тока Si-диода-фотоприемника к току через светодиод GaPAsN, с учетом максимальной квантовой эффективности Si-фотодиодов 80 % на длине волны 650 нм, в предположении, что весь свет, излучаемый светодиодом GaPAsN, попадает в Si-диод-фотоприемник (на самом деле квантовый выход светодиода GaPAsN выше, поскольку только часть света, не более 50 %, попадает в Si-диод-фотоприемник, а часть света излучается наружу):

$$\eta = \frac{I_{\text{ФП}} \cdot 100}{I_{\text{СД}} \cdot 0,8},$$

где  $I_{\text{ФП}}$  – ток Si-диода-фотоприемника;  $I_{\text{СД}}$  – ток, пропускаемый через светодиод GaPAsN.

Согласно измерениям и оценочным расчетам максимальный КПД светодиода GaPAsN составляет 1,1 %, а максимальный квантовый выход - 1,2 % при токе через светодиод 30 мА.

Значения КПД и внешнего квантового выхода светодиода GaPAsN при различных токах приведены в таблице 4.3: КПД и внешний квантовый выход светодиода вычислены в предположении, что весь свет, излучаемый светодиодом, попадает в фотоприемник (на самом деле квантовый выход светодиода выше, поскольку только часть света попадает в фотоприемник, а часть света излучается наружу).

Таблица 4.3. КПД и внешний квантовый выход разработанного светодиода GaPAsN/Si

Ток светодиода	Напряжение на светодиоде	Мощность, подводимая к светодиоду	Ток Si-фотоприемника	Чувствительность Si-фотоприемника	Мощность света, излучаемая светодиодом и принимаемая фотоприемником	КПД светодиода	Внешний квантовый выход светодиода
мА	В	мВт	мА	мА/мВт	мВт	%	%
0	0	0	0	0,171	0	0	0
10	3	30	0,03	0,171	0,175	0,58	0,38
20	4	80	0,12	0,171	0,702	0,88	0,75
30	5	150	0,28	0,171	1,637	1,09	1,17
50	6	300	0,34	0,171	1,988	0,66	0,85
70	7	490	0,38	0,171	2,222	0,45	0,68
90	8	720	0,41	0,171	2,398	0,33	0,57
110	9	990	0,44	0,171	2,573	0,26	0,50
130	10	1300	0,46	0,171	2,690	0,21	0,44

### 4.3 Исследование свойств многопереходных GaPNAs/Si солнечных элементов

#### 4.3.1 Особенности измерения спектральных характеристик GaPNAs/Si многопереходных солнечных элементов

При измерении спектральных характеристик необходимо иметь возможность дифференцированно подойти к оценке величины оптических и рекомбинационных потерь, а, следовательно, иметь возможность исследовать не только спектральные зависимости внешней квантовой эффективности, но и спектральные зависимости коэффициента отражения, а в некоторых случаях и коэффициента пропускания. Оценка величины оптических и рекомбинационных потерь является необходимой на этапе разработки и совершенствования структуры и конструкции любых СЭ для правильного определения способов повышения их энергетической эффективности (КПД).

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.

Рассмотрим основные закономерности формообразования вольтамперной характеристики двухпереходного GaPNAs/Si СЭ с точки зрения влияния каждого из переходов на форму общей световой ВАХ и для определения требований к условиям измерения их спектральных характеристик.

Для избирательного воздействия на каждый из p-n переходов двухпереходного СЭ необходимо создавать световое смещение в требуемом спектральном диапазоне. В частности, при определении  $Q_{внешн}(\lambda)$  разрабатываемых СЭ на основе GaPNAs/Si (рисунок 4.9) необходимо обеспечивать световое смещение в следующих диапазонах длин волн: 400-500 нм при измерении  $Q_{внешн}(\lambda)$  нижнего Si элемента и 800-950 нм при измерении  $Q_{внешн}(\lambda)$  верхнего GaPNAs элемента. При освещении СЭ слабоинтенсивным монохроматическим излучением в диапазоне длин волн, соответствующих чувствительности GaPNAs или Si элемента, возникает режим ограничения по фототоку этим p-n переходом, что позволяет создать условия для измерения его спектральной зависимости внешней квантовой эффективности.

Для исследования спектральной зависимости внешней квантовой эффективности трехпереходного GaPNAs(2 эВ)/GaPNAs (1.5 эВ)/Si СЭ требуется обеспечивать световое смещение в спектральных диапазонах (400-500) нм, 700 нм и (870-950) нм (рисунок 4.9).

Для выделения токового сигнала от исследуемого перехода следует прикладывать дополнительное смещение по напряжению, переводящее исследуемый переход в режим тока короткого замыкания ( $U=0$ ). При настройке возможно практически бесконечное количество комбинаций параметров «интенсивность светового смещения от каждого из источников – напряжение смещения», что и является основной трудностью на пути получения истинной спектральной характеристики многопереходного СЭ.

Метод, делающий этот процесс управляемым и минимизирующий нежелательные вклады от нерассматриваемых переходов в измеряемый сигнал, состоит в следующем. При измерении спектрального отклика от GaPNAs перехода не должно быть сигнала на длине волны 900 нм, так как в этой области излучение поглощается GaPNAs верхним элементом. Ток GaPNAs перехода отсутствует и его ВАХ смещается вниз к  $I_{k3}=0$ .



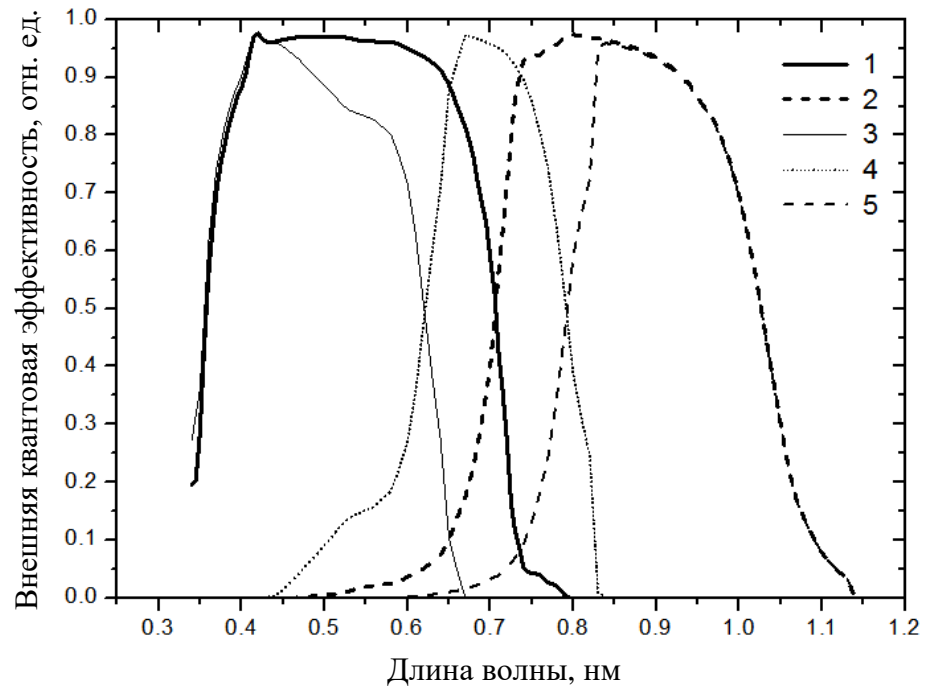


Рисунок 4.9. Расчетные спектры внешней квантовой эффективности для двух- и трехпереходного СЭ. Для двухпереходного СЭ спектр верхнего перехода – (1), нижнего перехода – (2). Для трехпереходного СЭ спектр верхнего перехода – (3), среднего перехода – (4), нижнего перехода – (5)

Однако, если ВАХ GaPNAs перехода по какой-либо причине имеет достаточно крутую характеристику при обратном смещении по напряжению, то при  $U=0$  будет иметь место протекание фототока от не исследуемого Si перехода. Прикладывая напряжение смещения, можно уменьшить или исключить нежелательный вклад от Si элемента в сигнал GaPNAs. Аналогично должна производиться настройка при измерении Si для исключения «паразитного» сигнала от GaPNAs перехода на длинах волн (400-500) нм.

#### ***4.3.2. Исследование свойств двухпереходных солнечных элементов***

На рисунке 4.10,а представлены спектры внешней квантовой эффективности гетероструктуры двухпереходного солнечного элемента без просветляющего покрытия. Низкий уровень внешней квантовой эффективности верхнего перехода на основе GaPNAs обусловлен малой толщиной активного слоя в этом переходе. 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. ВАХ гетероструктуры двухпереходного СЭ приведена на рисунке 4.10, б. Видно, что ВАХ имеет очень малое значение FF (60 %), обусловленное большим значением обратного темнового тока верхнего перехода. Плотность тока короткого замыкания составляет величину порядка  $2 \text{ мА/см}^2$ , а напряжение холостого хода – 1.5 В.

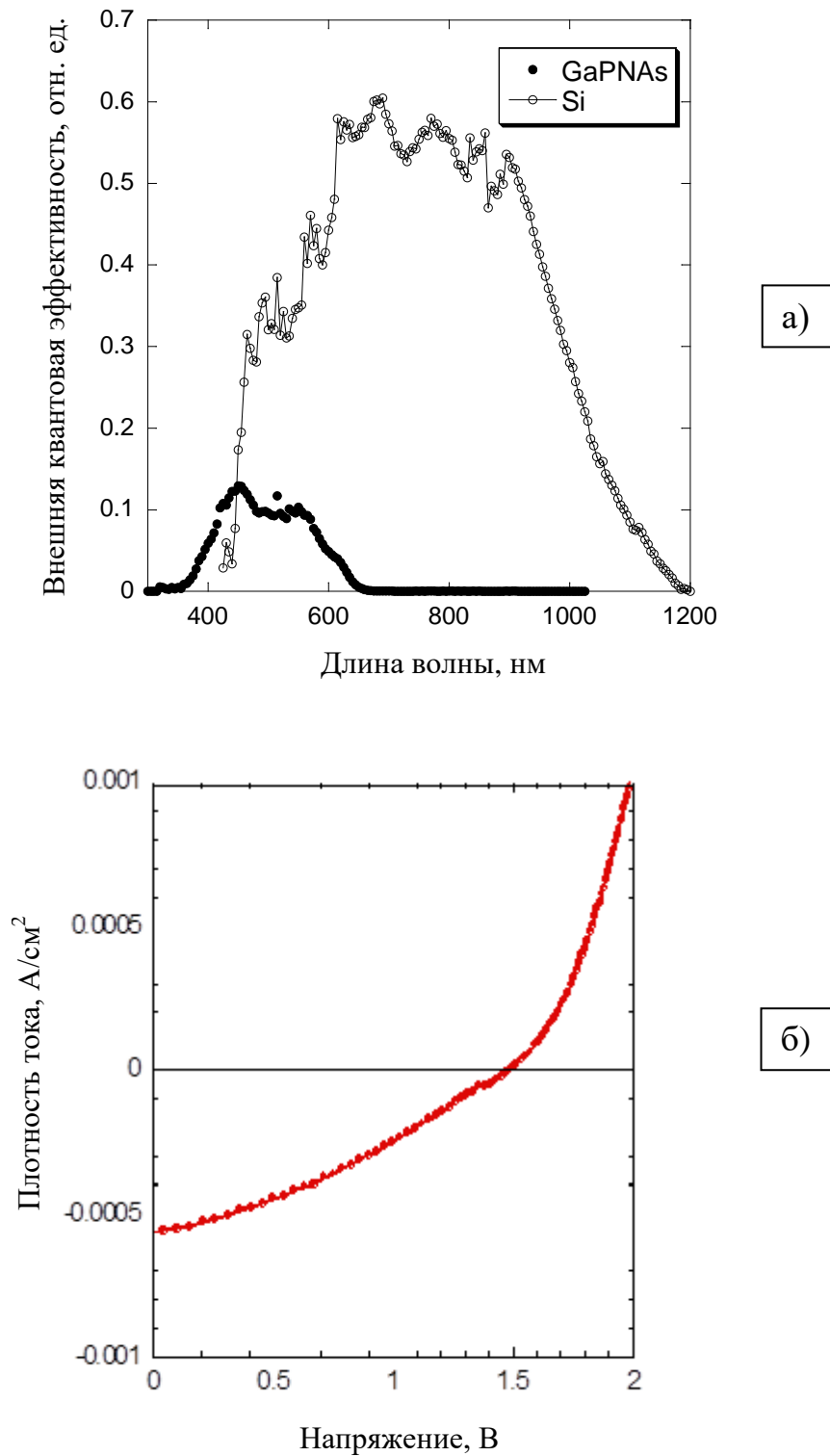


Рисунок 4.10. Типичные спектры внешней квантовой эффективности двухпереходного солнечного элемента (а), типичная ВАХ двухпереходного солнечного элемента при освещении AM1.5G 100 мВт/см<sup>2</sup> (б).

### ***4.3.3. Исследование свойств трехпереходных солнечных элементов***

На рисунке 4.11,а представлены типичные спектры внутреннего квантового выхода трехпереходного солнечного элемента. Видно, что область спектральной чувствительности находится в диапазоне (350-1200) нм. Максимальное значение внутреннего квантового выхода достигает 0,93 отн.ед. На рисунке 4.11, б представлена типичная ВАХ трехпереходного GaPN/GaPNAs/Si солнечного элемента при освещении AM1,5G 100 мВт/см<sup>2</sup>. ВАХ трехпереходного СЭ имеет нормальный вид без перегибов и прочих особенностей, что свидетельствует об отсутствии паразитных потенциальных барьеров и нормальной работе туннельных диодов. Достигнутое значение напряжения холостого хода 2.2 В значительно превосходит расчетное значение (1,6 В), что свидетельствует о высоком качестве гетероструктур. Величина плотности тока короткого замыкания соответствует расчетному значению (1,6 мА/см<sup>2</sup>) и потенциально может быть повышена за счет увеличения толщины нелегированной области. Величина коэффициента заполнения FF может быть повышена за счет оптимизации контактной сетки.

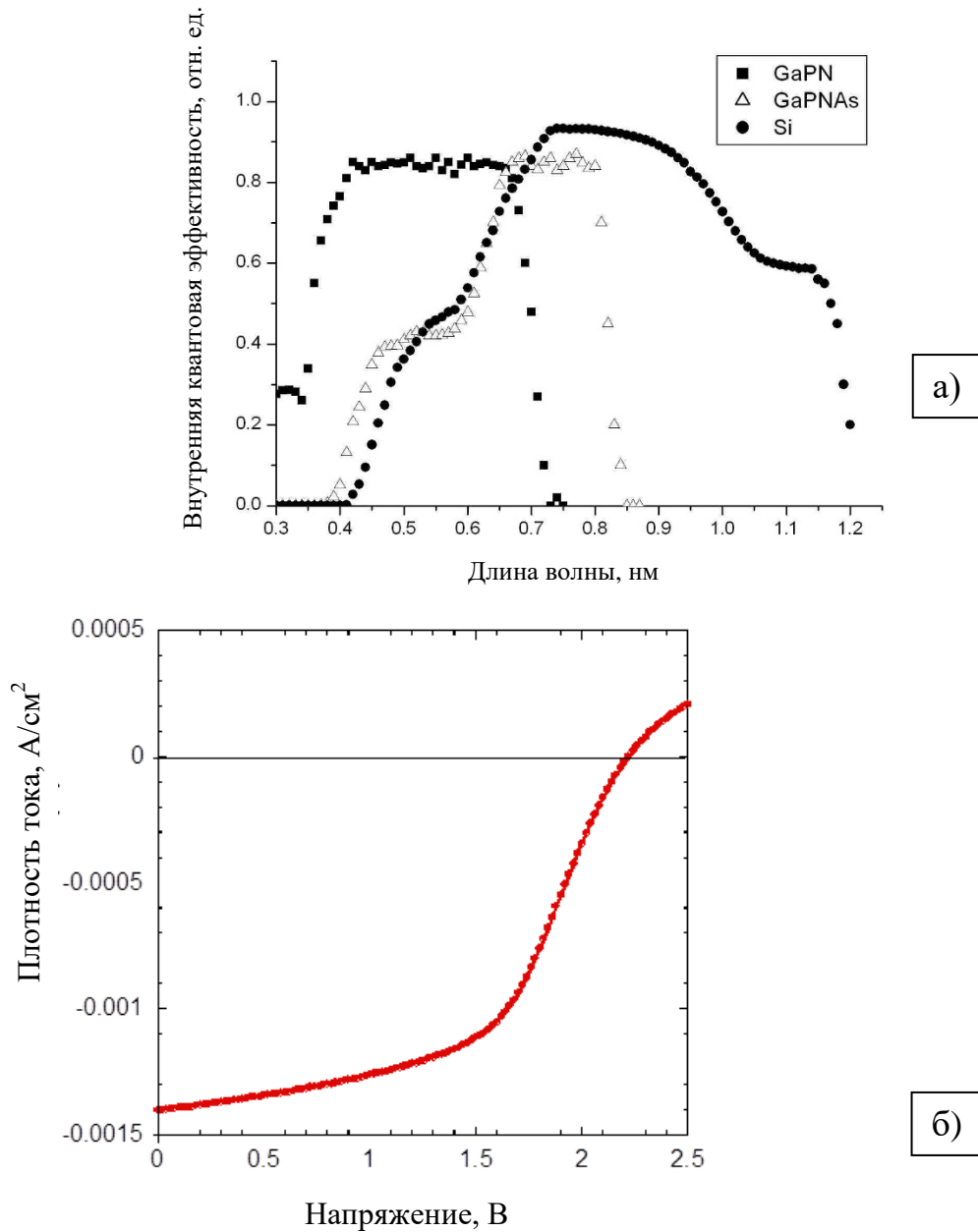


Рисунок 4.11. Типичные спектры внутренней квантовой эффективности трехпереходного солнечного элемента (а), типичная ВАХ трехпереходного солнечного элемента при освещении AM1,5G 100 мВт/см<sup>2</sup> (б).

#### **4.3.4. Исследование фотоэлектрических характеристик многопереходных солнечных элементов**

Для определения фотоэлектрических и электрофизических свойств солнечных элементов на основе раствора GaNAsP с помощью метода молекулярно-пучковой эпитаксии были выращены тестовые фотопреобразовательные гетероструктуры двух типов: p-n и p-i-n на подложках фосфида галлия. На рисунке 4.12а показана конструкция p-n структуры с шириной запрещённой зоны слоя GaNAsP 1,9 эВ и концентрацией доноров  $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Конструкция p-i-n структуры показана на рисунке 4.12б, где в качестве активной области используется нелегированный слой GaNAsP, находящийся между p- и n-областями. Основной особенностью тестовых структур являлось большая толщина широкозонного окна GaP и отсутствие просветляющего покрытия.

Спектральные характеристики обеих структур в диапазоне длин волн от 300 до 800 нм представлены на рисунке 4.13. Внешняя квантовая эффективность p-i-n структуры существенно выше, по сравнению с p-n структурой, значение которой в максимуме достигает 35 %. Кроме того, заметно смещение в длинноволновую область на величину порядка 100 нм и увеличение квантового выхода в ней, что, с одной стороны, может быть вызвано изменяемой шириной запрещённой зоны в варизонной структуре за поглощения при более низких энергиях кванта света, а с другой стороны, может быть обусловлено меньшими рекомбинационными потерями в объеме i-слоя за счет тянущего поля. Для обоих образцов можно различить два пика на кривых, что может являться признаком существования двух механизмов образования электронно-дырочных пар с разными энергиями.

	In
P+ GaP $10^{19}$ 0.1 мкм	P+ GaP $10^{19}$ 0.1 мкм
p-GaP $5 \cdot 10^{18}$ 0.1 мкм	p-GaP $5 \cdot 10^{18}$ 0.1 мкм
n-GaN <sub>0.02</sub> As <sub>0.15</sub> P <sub>0.83</sub> $5 \cdot 10^{17}$ 1 мкм	p-GaNAsP $5 \cdot 10^{17}$ 0,2 мкм
n-GaP $5 \cdot 10^{18}$ 0.2 мкм	i-GaNAsP 0.3 мкм
n-GaP $3 \cdot 10^{18}$ 200 мкм	n-GaNAsP $5 \cdot 10^{17}$ 0,2 мкм
In	n-GaP $5 \cdot 10^{18}$ 0.2 мкм
	n-GaP $3 \cdot 10^{18}$ 200 мкм
	Ti

(a)

(б)

Рисунок 4.12 - Конструкция структур p-n (а) и p-i-n (б)

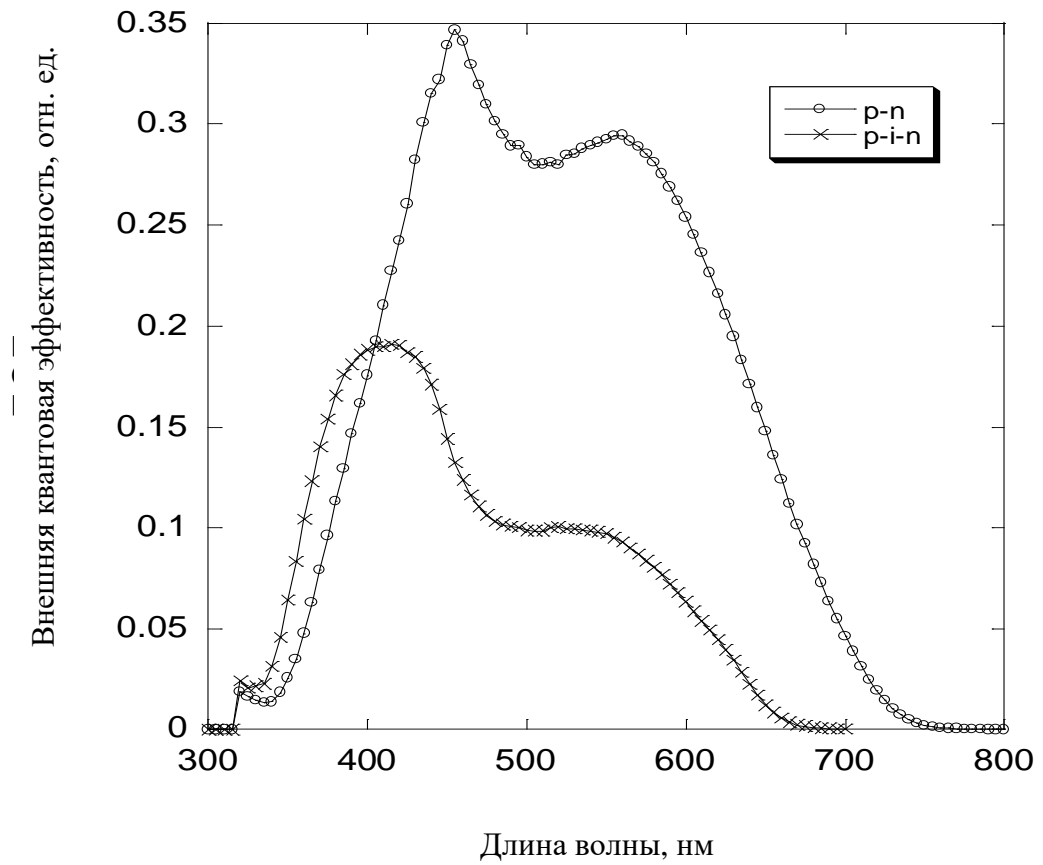


Рисунок 4.13 – Спектральная зависимость внешней квантовой эффективности р-п и р-і-п структур



Наблюдаемые особенности спектральных характеристик могут быть связаны со спецификой зонной структуры, характерной для разбавленных нитридов. Как показано на рисунке 4.14 для GaNAsP характерно наличие двух зон проводимости  $E_-$  и  $E_+$ . Для анализа спектральных характеристик необходимо сначала определить положение дна нижней зоны проводимости ( $E_-$ ) относительно потолка валентной зоны. Эта величина была определена для образца с p-n структурой, так как он наиболее корректно подходит для решения задачи. Слой  $\text{GaN}_{0,02}\text{As}_{0,15}\text{P}_{0,83}$  в структуре имеет толщину 1 мкм с постоянным составом, что позволяет сделать эксперимент более чистым и результаты более однозначными. По спектральной характеристике p-n структуры (рис. 4.13) был найден край поглощения, который составил 650 нм, что соответствует энергии перехода в материале 1,90 эВ.

Также было проведено измерение спектра пропускания p-n структуры, который представлен на рисунке 4.15а. По спектру пропускания была определена спектральная зависимость коэффициента поглощения. Далее, используя следующую зависимость коэффициента поглощения для прямозонных полупроводников от энергии кванта падающего света:

$$(\alpha h\nu)^2 = A^2 \cdot (h\nu - E_g)$$

где  $A$  - константа,  $E_g$  - ширина запрещённой зоны в эВ,  $\alpha$  - коэффициент поглощения,  $h\nu$  - энергия кванта поглощаемого света, была построена зависимость  $(\alpha h\nu)^2$  от  $h\nu$ , представленная на рисунке 4.15б, и по ней определен край поглощения равный 1,95 эВ.

Экспериментальные результаты, полученные различными методами, показывают схожие значения ширины запрещённой зоны слоя  $\text{GaN}_{0,02}\text{As}_{0,15}\text{P}_{0,83}$ , находящейся в районе 1,9 эВ.

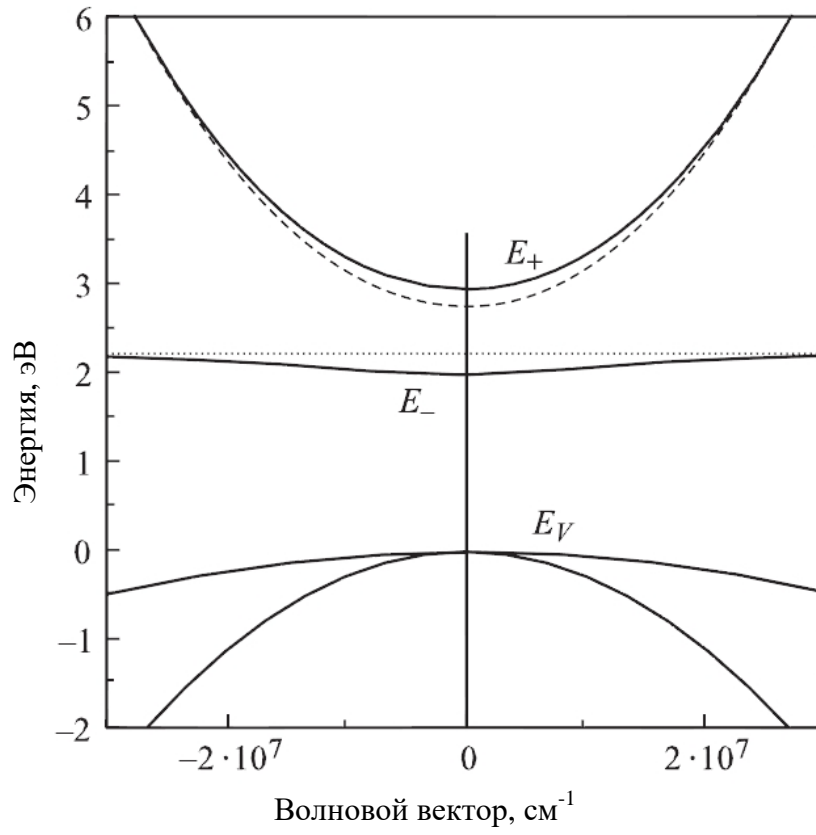


Рисунок 4.14 - Зонная диаграмма GaNP

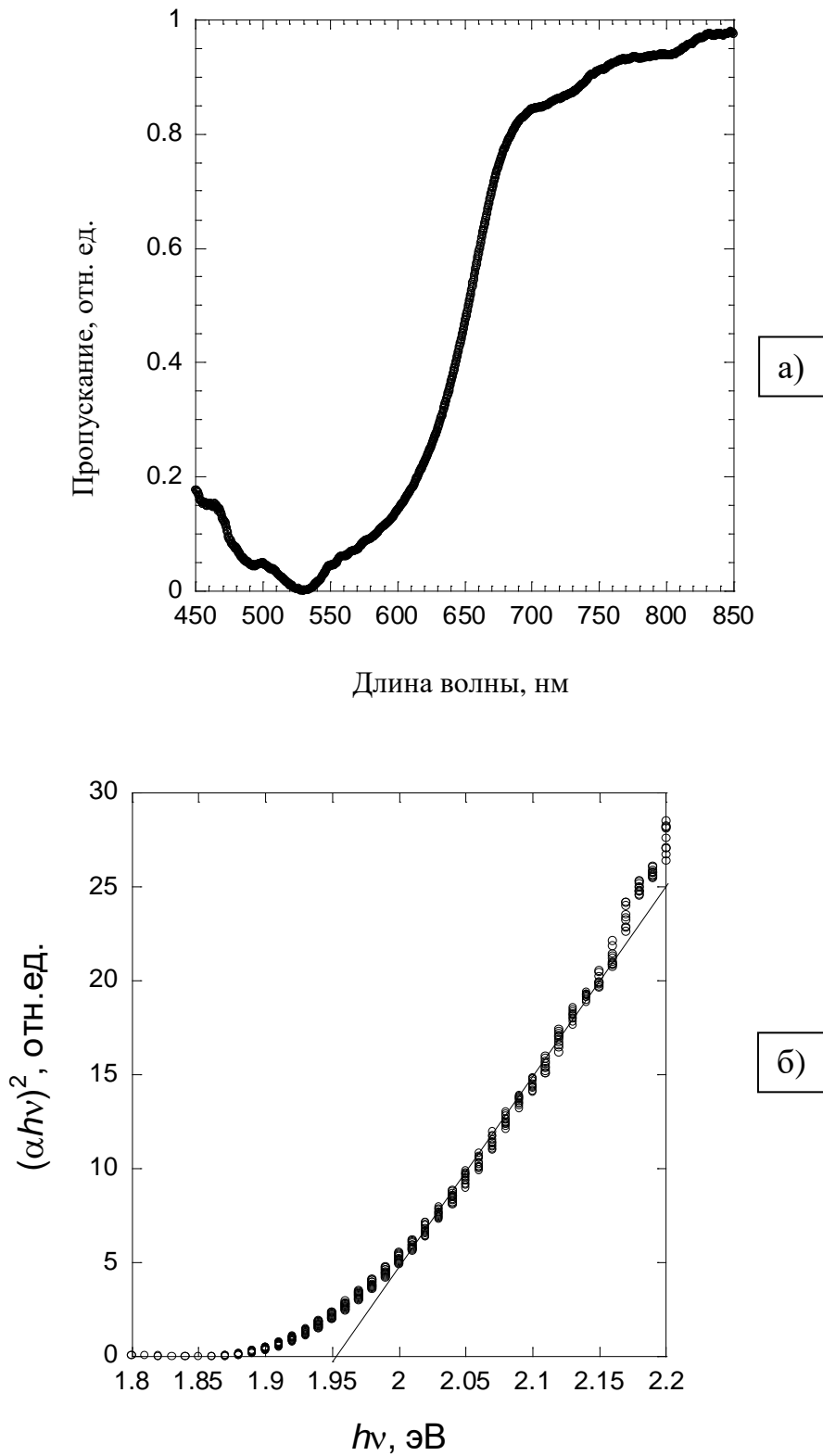


Рисунок 4.15 - Спектр пропускания р-п структуры – (а), зависимость  $(\alpha h\nu)^2$  от  $h\nu$  для  $\text{GaN}_{0,02}\text{As}_{0,15}\text{P}_{0,83}$  – (б).

Для этого состава были рассчитаны уровни энергии для дна обеих зон проводимости относительно потолка валентной зоны, используя формулу:

$$E_{\pm} = 0.5 \{ [E_C(k) + E_L] \pm [(E_C(k) - E_L)^2 + 4V^2x]^{0.5} \}$$

где  $E_C(k)$  - дисперсия зоны проводимости соединения, атомы которого замещаются,  $E_L$  - энергия локализованных состояний замещающих атомов (атомы азота).  $V$  - параметр гибридизации локализованных состояний и состояний зоны проводимости.

Полученные значения составили:  $E_+ = 2,86$  эВ и  $E_- = 1,88$  эВ. Эти данные хорошо согласуются с экспериментальными результатами, исходя из чего можно сделать вывод о том, что переход с энергией 1,9 эВ отвечает за переход свободных носителей из валентной зоны в нижнюю зону проводимости  $E_-$ . Как видно из рисунка 4.16 этот переход определяет длинноволновый край фоточувствительности гетероструктур на основе GaPNAs. 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 4.16 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.

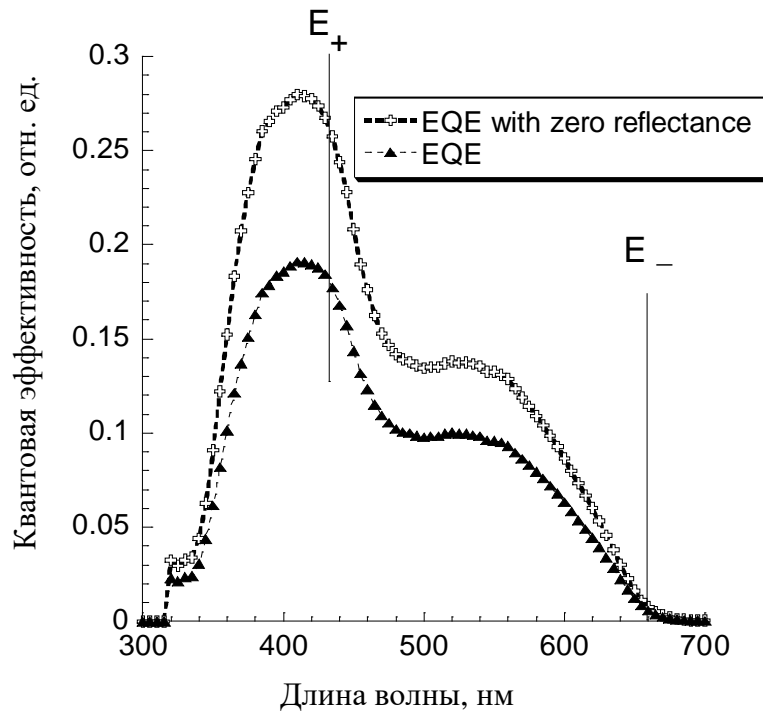


Рисунок 4.16 - Спектры квантовой эффективности р-п структуры с учетом и без учета отражения. Также показаны расчетные значения положения зон проводимости  $E_+$  и  $E_-$ .

## Заключение

В ходе диссертационной работы были получены следующие основные результаты:

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  $3.15 \text{ см}^2$  и подвижностью носителей заряда  $8800 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{сек}$ ;
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  $5.653 \text{ \AA}$  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 упругонапряжённых 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 упругонапряжённых гетероструктур  $\text{GaPNAs/Si}$  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  $\text{InGaAsN}$  и  $\text{GaPAsN}$  свидетельствует о многозонной структуре таких материалах.

**В заключении** мне хочется выразить глубокую признательность тем, без кого данная работа была бы невозможна. Прежде всего, *моего научного руководителя* Егорова Антона Юрьевича, а так же всех, чье участие, помощь и поддержка способствовали реализации этой программы исследований и написанию диссертационной работы - *моих коллег*, без совместных напряженных усилий которых эта работа была бы невозможна: Екатерины Никитиной, Александра Гудовских, Дмитрия Денисова, Николая Полякова, Евгения Пирогова, Андрея Мизерова, Александры Лазаренко и других сотрудников лабораторий Санкт-Петербургского национального исследовательского Академического университета Российской академии наук.



### Список литературы

- [1] Y. Sato, T. Kita, S. Gozu, S. Yamada / Large spontaneous spin splitting in gate-controlled two-dimensional electron gases at normal  $\text{In}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{As}/\text{In}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{As}$  heterojunctions // J. Appl. Phys. -2001. -V.89. -P. 8017;
- [2] F. Capotondi, G. Biasiol, I. Vobornik, L. Sorba, F. Giazotto, A. Cavallini, B. Fraboni / Two-dimensional electron gas formation in undoped  $\text{In}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{As}/\text{In}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{As}$  quantum wells/ J. Vac. Sci. Technol. -2004. –B. 22. –P. 702;
- [3] S. Gozu, K. Tsuboki, M. Hayashi, C. L. Hong, S. Yamada// J. Cryst. Growth 201. -1999. –P. 749;
- [4] M. Matloubian et al., /  $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}/\text{InP}$  HEMTs with novel  $\text{GaP}_{0.35}\text{Sb}_{0.65}$  Schottky Layers Grown by MOVPE // Device Research Conference Charlottesville, Virginia - 1998, P. 32-33;
- [5] Naoki Hara, Naoya Okamoto, Kenji Imanishi, Tsuyoshi Takahashi, and Kozo Makiyama / Improvement in Reliability of InP-Based HEMTs by Suppressing Impact Ionization // Electronics and Communications in Japan, Part 2. -2007. -V. 90. -No. 5;
- [6] K.Hetzer, W.E. Hoke, P.J. Lemonias, J.J. Mosca. /High indium metamorphic HEMT on a GaAs substrate // J.Vac.Sci. Technol. -1999. –B. 17(3). –P. 1131;
- [7] M. Zaknounge, B. Bonte, C. Gaquiere. [Text] // IEEE Electron Device Lett. – 1998. –V. 9(9). –P. 345;
- [8] Guanwu Wang, Youngkai Chen, William J.Scha. [Text] // IEEE Trans. Electron Devices. -1988. –V. 35(7). –P. 818;
- [9] M. Behet, K.Van der Zanden, G.Borghs. [Text] // Appl.Phys.Lett. –1998. –V. 73. –P. 2760;
- [10] T. Mishima, K. Higuchi, M. Mori. [Text] // J.Crystal Growth. -1995. –P. 150;
- [11] Behet M, van der Zanden K, Borghs G, et al. [Text] // Appl. Phys. Lett. –1998. –V. 73. –P. 2760;
- [12] Полупроводниковая метаморфная наногетероструктура  $\text{InAlAs}/\text{InGaAs}$ : пат. 111352 U1 Российская Федерация: МПК7 H01L29/737, B82B1/00 / Г. Б. Галиев, И. С. Васильевский, Е.А. Климов, С.С. Пушкарев, О.А. Рубан;

заявитель и патентообладатель Учреждение Российской академии наук Институт сверхвысокочастотной полупроводниковой электроники РАН. – № 2011125642/28; заявл. 23.06.2011; опубл. 10.12.2011.

[13] Полупроводниковая наногетероструктура InAlAs/InGaAs с метаморфным буфером: пат. 111353 U1 Российская Федерация: МПК7 H01L29/737, B82B1/00 / Г. Б. Галиев, И. С. Васильевский, Е.А. Климов, С.С. Пушкарёв, О.А. Рубан; заявитель и патентообладатель Учреждение Российской академии наук Институт сверхвысокочастотной полупроводниковой электроники РАН. – № 2011132973/28; заявл. 08.08.2011; опубл. 10.12.2011.

[14] D. G. Thomas at all. [Text] // Phys. Rev. Lett. –1965. –V. 15. –P.857;

[15] D. G. Thomas at all. [Text] // Phys. Rev. –1966. –V. 150. –P. 680;

[16] J.F. Geisz. [Text] // Semicond. Sci. Technol. – 2002. –V. 17. –P. 769-777;

[17] Kent, P. R. C. [Text] / P. R. C. Kent and Alex Zunger. // Phys. Rev.B. 2001. –V. 64 (11). –P. 115-208;

[18] H. Yonezu. /Elemental Devices and Circuits for Monolithic Optoelectronic-Integrated Circuit Fabricated in Dislocation-Free Si/III–V-N Alloy Layers Grown on Si Substrate [Text] // Dilute Nitride Semiconductors. – 2008. – V.105, -P. 405-418;

[19] Liu, Zhengxin [Text] / Zhengxin Liu, Hitoshi Kawanami, and Isao Sakata // Phys. Status Solidi C 8. - 2011. -No. 2. –P. 285–287;

[20] M. Henini [Text] // Dilute Nitride Semiconductors. – 2005. - Elsevier, New York

[21] Shan, W. [Text] / W. Shan, W. Walukiewicz, J.W. Ager, E.E. Haller, J.F. Geisz, D.J. Friedman, J.M. Olson, S.R. Kurtz // Phys. Rev. Lett. – 1999. –V. 82. –P. 1221;

[22] 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;

[23] Kunert, B. [Text] / B. Kunert, K. Volz, W. Stolz. // Phys. Status Solidi B. – 2007. –V. 244. –P. 2730;

- [24] W. Walukiewicz [Text] // Proc. of the 26<sup>th</sup> international Conference on Physics of semiconductors, Edinburg 29 July-2 August 2002. – 2002: Conference Series number 171. –P. 109;
- [25] K. M. Yu et al [Text] // Appl.Phys.Lett. – 2006. –V. 88. –P. 92-110;
- [26] H. Yonezu, in Dilute Nitride Semiconductors, ed. by M. Henini. (Elsevier, Oxford, 2005) –P. 451;
- [27] Kunert, B. [Text] / Kunert, S. Reinhard, J. Koch, M. Lampalzer, K. Volz, and W. Stolz. // Phys. stat. sol. – 2006. -No. 3. -P. 614–618;
- [28] H. Yonez. [Text] // Semicond. Sci. Technol. – 2002. –V. 17. –P. 762;
- [29] Furukawa, Yuzo. Monolithic integration of light-emitting devices and silicon transistors [Text] / Yuzo Furukawa, Hiroo Yonezu and Akihiro Wakahara. // <http://spie.org/x17555.xml?ArticleID=x17555>. – 19.11.2007, SPIE Newsroom.
- [30] Y. Furukawa et al. [Text] // Journal of Crystal Growth. – 2007. –V. 300. -P. 172–176;
- [31] H. Yonezu et al. [Text] // Journal of Crystal Growth. 2008. –V. 310. –P. 4757–4762;
- [32] H. Yonezu // Semicond. Sci. Tehnol 17. -2002. -P. 762-768;
- [33] S. Y. Moon, H. Yonezu, Y. Furukawa, Y. Morisaki, S. Yamada, and A. Wakahara // phys. stat. sol. (a) 204. -2007. -No. 6. –P. 2082–2086
- [34] S. Y. Moon, A. Utsumi, H. Yonezu, Y. Furukawa, T. Ikeda, and A. Wakahara // phys. stat. sol. (a) 201. -2004. –P. 2695;
- [35] Ohlsson et al. [Text] // applied physics letters. – 2002. - V. 80 (24). –P. 4546-4548;
- [36] M. Henini. Dilute Nitride Semiconductors (Elsevier B.V., 2005) ch. 14.
- [37] Kaneko, M. [Text] / M. Kaneko, T. Hashizume, V.A. Odnoblyudov, C.W. Tu. // J. Appl. Phys. – 2007. –V. 101. –P. 103-107;
- [38] Takagi, Y. [Text] / Takagi Y, Yonezu H, Kawai T, Hayashida K, Samonji K, Ohshimma N and Pak K. // J. Cryst. Growth. – 1995. –V. 150. –P. 677;
- [39] Hiroo Yonezu. [Text] // Semicond. Sci. Technol. – 2002. –V. 17. –P. 762–768;

- [40] 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;
- [41] J. T. Woo, J. H. Kim, T. W. Kim, J. D. Song and Y. J. Park // *Phys. Rev.* -2005. -B. 72. -P. 205-320;
- [42] P. Offermans, P. M. Koenraad, J. H. Wolter, M. Beck, T. Aellen and J. Faist // *Appl. Phys. Lett.* -2003. -V. 83. -P. 4131;
- [43] S. V. Ivanov, O. V. Nekrutkina, S. V. Sorokin, V. A. Kaygorodov, T. V. Shubina, A. A. Toropov, P. S. Kop'ev, G. Reuscher, V. Wagner, J. Geurts, A. Waag and G. Landwehr // *Appl. Phys. Lett.* -2001. -V. 78. -P. 404;
- [44] M. G. Peters, B. J. Thibeault, D. B. Young, J. W. Scott, F. H. Peters, A. C. Gossard and L. A. Coldren // *Appl. Phys. Lett.* -1993. -V. 63. -P. 3411;
- [45] E. Plis, P. Rotella, S. Raghavan, L. R. Dawson, S. Krishna, D. Le and C. P. Morath // *Appl. Phys. Lett.* -2003. -V. 82. -P. 1658;
- [46] D. C. Heo, J. D. Song, I. K. Han, J. I. Lee, J. C. Jeong, J. M. Kim and Y. T. Lee // *J. Korean Phys. Soc.* -2003. -V. 43. -P. 51;
- [47] J. J. Lee, Y. Cui, J. H. Song, A. J. Freeman, J. B. Ketterson and S. L. Cho // *Appl. Phys. Lett.* -2004. -V. 85. -P. 3169;
- [48] J. H. Song, Y. Cui, J. J. Lee, Yunki Kim, J. B. Ketterson and Sunglae Cho // *J. Appl. Phys.* -2004. -V. 95. -P. 7288;
- [49] K.-I. Min, J.-R. Lim, J.-S. Kim, H. Rho, J. R. Hahn, J. D. Song, W. J. Choi, J. M. Kim and Y. T. Lee // *J. Korean Phys. Soc.* -2006. -V. 48. -P. 293;
- [50] J.-R. Lim, H. Rho, J. D. Song, W. J. Choi, J. M. Kim and Y. T. Lee // *J. Korean Phys. Soc.* -2006. -V. 48. -P. 1374;
- [51] Jin Soak Kim, Eun Kyu Kim, Jin Dong Song, Jung Il Lee // *Journal of the Korean Physical Society.* -2007. -V. 50. -P. 1912-1915;
- [52] A. Kikuchi, M. Yoshizawa, M. Mori, N. Fujita, K. Kushi, H. Sasamoto, K. Kishino/ Shutter control method for control of Al contents in AlGaN quasi-ternary compounds grown by RF-MBE // *J. Cryst. Growth.* -1998. -V. 189/190. -P. 109-113;

- [53] I.A. Buyanova, W.M. Chen, B. Monemar // MRS Internet J. Nitride Semicond. - 2001. –R. 6. –P. 2;
- [54] M. Weyers, M. Sato // Jpn. J. Appl. Phys. -1992. –V. 31. –P. 853;
- [55] S. Sakai, Y. Ueta, Y. Terauchi // Jpn. J. Appl. Phys. -1993. –V. 32. –P. 4413;
- [56] W. Shan, W. Walukiewicz, K.M. Yu, J.W. Ager III, E.E. Haller, J.F. Geisz, D.J. Friedman, J.M. Olson, S.R. Kurz, X.P. Xin, C.W. Tu // Phys. Rev. Lett. -1999. –V. 82. –P. 1221;
- [57] M.P.C.M. Krijn // Semicond. Sci. Technol. -1991. –V. 6. –P. 27;
- [58] A.Yu. Egorov, V.A. Odnobludov, V.V. Mamutin, A.E. Zhukov, A.F. Tsatsul'nikov, N.V. Kryzhanovskaya, V.M. Ustinov, Y.G. Hong, C.W. Tu // J. Cryst. Growth. -2003. –V. 251. –P. 417;
- [59] M.H. Ya, W.Z. Cheng, Y.F. Chen, T.Y. Lin // Appl. Phys. Lett. -2002. –V. 81. –P. 3386;
- [60] A. Lindsay, E.P. O'Reilly // Sol. St. Commum. -1999. –V. 112. –P. 443;
- [61] A.Yu. Egorov, V.K. Kalevich, M.M. Afanasiev, A.Yu. Shiryaev, V.M. Ustinov, M. Ikezawa, Y. Masumoto // J. Appl. Phys. -2005. –V. 98. –P. 539;
- [62] S. Sakai, Y. Ueta, Y. Terauchi // Jpn. J. Appl. Phys. -1993. –V. 32. –P. 4413;
- [63] L. Bellaiche, S.-H. Wei, A. Zunger // Phys. Rev B. -1996. –V. 54 (17). –P. 568;
- [64] K. Uesugi, N. Morooka, I. Suemune // J. Cryst. Growth. -1999. –V. 201. –P. 335;
- [65] J.W. Matthews, A.E. Blakeslee // J. Cryst. Growth. -1974. –V. 27. –P. 118;
- [66] Y. Zhang, A. Mascarenhas, H.P. Xin, C.W. Tu // Phys. Rev. B. -2000. -V.61 (7). –P. 4433;
- [67] W. Li, M. Pessa, J. Likonen // Appl. Phys. Lett. -2001. –V. 78. –P. 2864;
- [68] S.Z. Wang, S.F. Yoon, W.J. Fan, W.K. Loke, T.K. Ng, S.Z. Wang // J. Appl. Phys. -2004. –V. 96. –P. 2010;
- [69] X. Li, Y. Zhu, W. Cai, M. Borysiak, B. Han, D. Chen, R. D. Piner, L. Colombo, R. S. Ruoff // Nano Lett. -2009. –V. 9 (12). –P. 4359;
- [70] H. Yonezu, Y. Furukawa, A. Wakahara // Journal of Crystal Growth. -2008. –V. 310. –P. 4757–4762;

[71] A.Ishizaka, Y.Shiraki // J. Electrochem. Soc. -1986. –V. 133. –P. 666;

[72] Y. Horikoshi, H. Yamaguchi, T. Sudersena Rao, S. Ramesh, N. Kobayashi // AIP Conference Proceedings. -1991. –V. 227. –P. 29.

### **Основные работы, включенные в диссертацию**

1. Егоров, А.Ю. Оптические свойства квантоворазмерных гетероструктур на основе твердых растворов  $GaP_xNyAs_{1-x-y}$  [текст] / А.Ю. Егоров, Н.В. Крыжановская, М.С. Соболев // ФТП. –2011. –Т. 45. – С. 1209-1213;

2. Егоров, А.Ю. Оптические свойства четверных полупроводниковых твердых растворов  $GaN_xAs_yP_{1-x-y}$  [текст] / А.Ю. Егоров, Н.В. Крыжановская, Е.В. Пирогов, М.С. Соболев // «Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования». –2011. –Т. 6. –С. 19;

3. Бабичев А.В. Электролюминесценция наногетероструктур  $GaP_xNyAs_{1-x-y}$  через прозрачный электрод, сформированный из CVD-графена [текст] / А.В. Бабичев, В.Ю. Бутко, М.С. Соболев, 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. Соболев, 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. Соболев, 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. Соболев, А.Ю. Егоров // ФТП. –2014. –Т. 48. – С. 518-522;

7. Лазаренко А.А. Фотолюминесценция гетероструктур со слоями  $GaP_{1-x}N_x$  и  $GaP_{1-x}N_xAs_y$ , выращенных на подложках GaP и Si методом молекулярно-

- пучковой эпитаксии [текст] / А.А. Лазаренко, Е.В. Никитина, М.С. Соболев, Е.В. Пирогов, Д.В. Денисов, А.Ю. Егоров // ФТП. –2015. –Т. 49. – С. 489-493;
8. Соболев М.С. Молекулярно-пучковая эпитаксия GaP на подложке Si [текст] / М.С. Соболев, 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. Соболев, Е.В. Никитина // ФТП. –2015. –Т. 49. – С. 1448-1452;
10. Егоров А.Ю. Оптические свойства четверных полупроводниковых твердых растворов  $GaN_xAs_yP_{1-x-y}$  [текст] / А.Ю. Егоров, Н.В. Крыжановская, Е.В. Пирогов, М.С. Соболев // Труды XV международного симпозиума «Нанопизика и наноэлектроника» – Нижний Новгород, 2011. –С. 494-495;
11. Бабичев А.В. Электролюминесценция наногетероструктур  $GaP_xNyAs_{1-x-y}$  через прозрачный электрод, сформированный из CVD-графена [текст] / А.В. Бабичев, В.Ю. Бутко, М.С. Соболев, 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] / А.А. 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 (Пост 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.