

на правах рукописи



ГАГИС Галина Сергеевна

**Новые полупроводниковые материалы  
на основе соединений АЗВ5  
для оптоэлектронных устройств на длины волн 3 - 5 мкм**

Специальность  
01.04.10 - физика полупроводников

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург  
2011

Работа выполнена в Учреждении Российской Академии Наук  
Физико-техническом институте им. А.Ф.Иоффе РАН

**Научный руководитель:**

Доктор физико-математических наук                      Кучинский Владимир Ильич  
(ФТИ им. А. Ф. Иоффе)

**Официальные оппоненты:**

Доктор физико-математических наук                      Мынбаев Карим Джафарович  
(ФТИ им. А. Ф. Иоффе)

Кандидат физико-математических наук                      Данильченко Валерий Григорьевич  
(СПбГТИ)

**Ведущая организация** - Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский  
государственный политехнический университет» (СПбГПУ)

Защита состоится « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ в \_\_\_\_\_ часов  
на заседании диссертационного совета Д 002.205.02 при Учреждении  
Российской академии наук Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе  
РАН по адресу: 194021, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Учреждения Российской  
академии наук Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН.

Отзывы об автореферате в двух экземплярах, заверенные печатью, просим  
высылать по указанному адресу ученому секретарю диссертационного совета.

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
доктор физико-математических наук



Л. М. Сорокин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы:

Оптоэлектронные устройства для диапазона длин волн 1.6 – 5 мкм необходимы в таких областях науки и техники, как коммуникации и газовый анализ. В этот диапазон попадают линии поглощения многих токсичных и промышленных газов, окна прозрачности атмосферы и оптических волокон нового поколения на основе флюоридных стёкол. Перспективными материалами для изготовления таких устройств видятся полупроводниковые твёрдые растворы (ТР)  $A^3B^5$ , содержащие сурьму и изопериодичные с подложками GaSb и InAs. В настоящее время достаточно успешно изготавливаются оптоэлектронные приборы для спектрального диапазона 1.7 – 3.2 мкм. Диапазон 3.2 – 5 мкм остаётся проблемным. Это связано с физическими свойствами узкозонных материалов, в которых, во-первых, существенно возрастает роль безызлучательных процессов, во-вторых, к ним труднее подбирать барьерные слои, создающие достаточное ограничение для носителей заряда.

В настоящее время в качестве узкозонных активных областей устройств спектрального диапазона 3 – 5 мкм используются квантовые ямы GaInAsSb, изопериодичные с GaSb; сверхрешётки чередующихся тонких напряжённых слоёв бинарных соединений AlSb, InAs и тройных твёрдых растворов InGaSb, InAsSb; бинарное соединение InAs; и InAsSb. Использование в качестве активных областей других типов материалов, таких как GaInAsPSb, в настоящее время не рассматривалось.

Основная цель диссертационной работы заключалась в поиске, получении и исследовании новых типов материалов  $A^3B^5$  на основе пятерных твёрдых растворов GaInAsPSb, подходящих для изготовления оптоэлектронных устройств спектрального диапазона 3 – 5 мкм.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

- Расчёт зависимостей состав-свойство для пятерных твёрдых растворов (ПТР) GaInAsPSb и AlGaInAsSb;
- Получение и исследование ПТР GaInAsPSb, изопериодичных с подложками InAs и GaSb;
- Исследование условий получения методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (ГФЭМОС) ТР для активных областей и ТР AlInAsSb для ограничивающих слоёв источников излучения спектрального диапазона 3 – 5 мкм;

- Сравнение люминесцентных характеристик узкозонных материалов InAsSb, GaInAsSb и GaInAsPSb, полученных на подложках GaSb и InAs;
- Изготовление светоизлучающих структур на основе материалов GaInAsPSb, сравнение их излучательных характеристик с таковыми у структур на основе InAsSb.

**Научная новизна** полученных в работе результатов состоит в следующем:

- При температурах от 4 до 300 К экспериментально исследованы люминесцентные характеристики материалов GaInAsPSb, изопериодичных с подложками InAs и GaSb и излучающих в спектральном диапазоне длин волн 3 – 4.3 мкм;
- Исследованы условия получения методом ГФЭМОС изопериодичных с InAs TP InAsSb и GaInAsSb, обладающих высокими излучательными характеристиками и подходящих для изготовления активных областей оптоэлектронных устройств для спектрального диапазона 3 – 4 мкм;
- Исследована электролюминесценция (ЭЛ) изопериодичных с GaSb твёрдых растворов GaInAsPSb, излучающих при комнатной температуре на длине волны 4.3 мкм, проведено сравнение с ЭЛ InAsSb.
- У твёрдых растворов  $\text{InAs}_y\text{Sb}_{1-y}$ ,  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  и  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{P}_z\text{Sb}_{1-y-z}$ , изопериодичные с InAs и имеющих составы  $0.95 < x < 1$ ;  $0.77 < y < 0.97$ ;  $0 < z < 0.11$  в диапазоне длин волн 3.4 – 4.3 мкм наблюдалась интенсивная фотолюминесценция (ФЛ) при комнатной температуре.

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

1. При жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) пятерных твёрдых растворов GaInAsPSb из растворов-расплавов на основе сурьмы на образцах с малыми величинами несоответствия параметра решётки (НПР)  $|f_{\perp}| < 10^{-3}$  в некоторых случаях наблюдались массивы упорядоченных прямоугольных образований (микрористаллитов) размерами от 1 мкм × 2 мкм до 4 мкм × 8 мкм, микрористаллиты являлись твёрдыми растворами, состав которых существенно отличался от состава основной матрицы;
2. Твёрдые растворы  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{P}_z\text{Sb}_{1-y-z}$  изопериодичные с GaSb, демонстрируют при 300 К интенсивную ФЛ на длинах волн 3 – 4.3 мкм, дифференциальная эффективность ЭЛ материалов  $\text{Ga}_{0.03}\text{In}_{0.97}\text{As}_{0.81}\text{P}_{0.05}\text{Sb}_{0.14}$ , изопериодичных с GaSb и излучающих на длине волны 4.3 мкм в 3 раза превосходит таковую у InAsSb, изопериодичных с GaSb и излучающих на той же длине волны;

3. Экспериментально показано, что величина спин-орбитального отщепления  $\text{Ga}_{0.04}\text{In}_{0.96}\text{As}_{0.82}\text{P}_{0.03}\text{Sb}_{0.15}$  при 15 К составляет 0.46 эВ и превышает величину его прямого энергетического зазора (0.34 эВ), что обеспечивает высокие излучательные характеристики данного твёрдого раствора;
4. При ГФЭМОС твёрдых растворов  $\text{InAsPSb}$  на подложках  $\text{InAs}$  (давление в реакторе 0.1 атм, температура 600 °С) зависимость содержания фосфора в твёрдой фазе от парциального давления фосфина в реакторе при фиксированных парциальных давлениях других веществ асимптотически приближается к горизонтальной прямой.

**Практическая ценность** результатов работы состоит в том, что, в результате исследований:

- Рассчитаны зависимости состав-свойство для твёрдых растворов  $\text{AlGaInAsSb}$ ,  $\text{GaInAsPSb}$ , предложены возможные варианты гетероструктур для изготовления светоизлучающих устройств спектрального диапазона  $3 \div 4.5$  мкм;
- Впервые получены методом ЖФЭ из растворов-расплавов на основе сурьмы твёрдые растворы  $\text{GaInAsPSb}$ , изопериодичные с  $\text{GaSb}$  и  $\text{InAs}$ , излучающие при 300 К на длинах волн  $3 - 4.3$  мкм;
- Проанализирована температурная зависимость спектров ФЛ ТР  $\text{GaInAsPSb}$ ,  $\text{GaInAsSb}$ ,  $\text{InAsSb}$  излучающих на длинах волн  $3 - 4.3$  мкм и показано, что при близких длинах волн излучения лучшими люминесцентными характеристиками обладают материалы, полученные на подложках  $\text{InAs}$ ;
- Впервые на основе твёрдых растворов  $\text{GaInAsPSb}$  изготовлен p-i-n светодиод, излучающий на длине волны 4.3 мкм при комнатной температуре в квазинепрерывном режиме (1 кГц, коэффициент заполнения 50%, рабочий ток 300 мА), мощность излучения составляет 5 мВт, что превосходит типичные аналоги, излучающие на длине волны 4.25 мкм (менее 1 мВт в импульсном режиме).
- Определены особенности вхождения As в тройные твёрдые растворы  $\text{InAsSb}$  при использовании метода ГФЭМОС при соотношении потоков V/III  $2.2 \div 3.6$  и 22; на основе этих данных исследованы условия получения на подложках  $\text{InAs}$  качественных эпитаксиальных слоёв  $\text{GaInAsSb}$ , излучающих на длинах волн  $3.6 - 3.8$  мкм при 300 К и  $\text{Al}_u\text{In}_{1-u}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ , имеющих составы  $0.08 \leq u \leq 0.11$ ,  $0.88 \leq y \leq 0.92$ ;

**Апробация результатов работы.** Материалы диссертации представлялись для обсуждения Российскому и международному научным сообществам на следующих конференциях, симпозиумах и семинарах:

- Второй всероссийской молодёжной конференции по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике (Санкт-Петербург, Россия, 4 - 8 декабря, 2000 г);
- 4-th Int. Conf. on Mid-infrared Optoelectronics. Materials&Devices (Montpellier, France, 1-4 April, 2001);
- International Conference on Physics of Condensed Systems (Dushanbe, Tajikistan, 11-12 October, 2001);
- 11-th Int. Conf. on Solid Films and Surfaces (Marseille, France, 8-12 July 2002);
- 1-ой Украинской Научной Конференции по Физике Полупроводников (Одесса, Украина, 10-14 сентября 2002);
- Пятой всероссийской молодёжной конференции по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике (Санкт-Петербург, Россия, 1 - 5 декабря 2003 г);
- Шестой всероссийской молодёжной конференции по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике (Санкт-Петербург, Россия, 6 - 10 декабря 2004 г);
- Seventh International Conference Mid-infrared Optoelectronic Materials and Devices (Lancaster, UK, 12-14 Sep. 2005);
- 8th International Workshop on Expert Evaluation & Control of Compound Semiconductor Materials & Technologies - EXMATEC'06 (Cadiz, Spain, 14-17 May 2006);
- 33rd International Symposium on Compound Semiconductors.(Vancouver, Canada, 13-17 Aug. 2006);
- 15th International Workshop on Heterostructure Technology (Manchester, UK, 2-4 October 2006);
- Optoelectronics 2007: Quantum Sensing and Nanophotonic Devices IV, conference 6479. (22-25 January 2007);
- SIOE 2007 conference (Cardiff, Wales, 2 - 4 April 2007);
- 8-th International Conference Mid-infrared Optoelectronics: Materials and Devices (Bad Ischl, Austria, 14-16 May 2007);
- 13-th International Conference on Narrow Gap Semiconductors. (Univ. of Surrey, UK, 8-12 July 2007);
- Итоговом Семинаре по Физике и Астрономии по результатам конкурса грантов 2007 года для молодых учёных Санкт-Петербурга. (Санкт-Петербург, Россия, 29 ноября 2007);

- Девятой всероссийской молодёжной конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике (Санкт-Петербург, Россия, 3 - 7 декабря 2007);
- Международном семинаре по опто- и наноэлектронике (ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия, 27 октября 2008);
- Симпозиуме "Полупроводниковые лазеры: физика и технология" (Санкт-Петербург, Россия, 5-7 ноября 2008);
- Десятой всероссийской молодёжной конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике (Санкт-Петербург, Россия, 1 - 5 декабря 2008);
- International Conference on "PHYSICS-2010" (ICP 2010) (Institute of Physics, Baku, Azerbaijan, 30 June – 2 July, 2010);
- 17th International Conference on Ternary and Multinary Compounds (Institute of Physics, Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku, Azerbaijan. 27-30 Sep. 2010).

**Публикации.** Основные результаты диссертации опубликованы в 7 работах, библиографический список публикаций приведён в конце диссертации в заключении.

**Структура и объём диссертации.** Диссертация состоит из введения, 4 глав и заключения, содержащего основные результаты, списка основных работ автора по теме диссертации, списка цитируемой литературы. Общий объём диссертации – 156 страниц, включая 66 рисунков и 20 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 132 наименования.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, определена цель работы, показаны ее научная новизна и практическая ценность, приведены выносимые на защиту научные положения и кратко изложено содержание диссертации.

**Первая глава** носит обзорный характер и посвящена описанию современных технологий оптоэлектронных устройств спектрального диапазона 1.7 – 5 мкм на основе материалов  $A^3B^5$ .

В § 1.1 даётся обзор основных направлений применения оптоэлектронных устройств диапазона длин волн 1.7 – 5 мкм: это коммуникации через атмосферу и линии волоконно-оптической связи нового поколения на основе флюоридных стёкол, газовый анализ, термо-фотоэлектрическое преобразование энергии.

В § 1.2 рассматриваются материалы  $A^3B^5$  для приборных гетероструктур диапазона 2 – 5 мкм. Это твёрдые растворы (ТР), содержащие сурьму и изопериодичные с подложками InAs и GaSb. Комплексный обзор физических параметров материалов  $A^3B^5$  представлен в [1]. Во многих материалах, соответствующих спектральному диапазону длин волн 3 – 5 мкм преобладают безызлучательные Оже-процессы с переходом тяжёлой дырки в спин-орбитально отщеплённую зону. Роль этих процессов возрастает при температурах, близких к комнатной и выше. Разрывы зон на гетеропереходе могут быть рассчитаны на основе методики, изложенной в [2]. Модель расчёта показателя преломления может быть найдена в работе Sadao Adachi [3].

В § 1.3 рассматриваются современные способы получения полупроводниковых ТР  $A^3B^5$ : метод молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ), метод ЖФЭ, метод ГФЭ МОС.

В § 1.4 даётся обзор полупроводниковых гетероструктур для спектрального диапазона 2 – 4.5 мкм. Источники излучения спектрального диапазона 2 – 3.3 мкм изготавливают на подложках GaSb, с ограничивающими слоями AlGaAsSb, квантовыми ямами GaInAsSb и барьерами в активной области. Для структуры, излучающей на длине волны 2.05 мкм удалось достичь низкого порогового тока и мощности 1 мВт в непрерывном режиме при 300 К [4]. Рекордные характеристики достигнуты для структуры 3 мкм: мощность 300 мВт в непрерывном режиме при 300 К, пороговый ток  $100 \text{ А/см}^2$  на квантовую яму [5]. Структура на длину волны 4.5 мкм работала в импульсном режиме при температурах до 85 К, пороговый ток составлял  $350 \text{ А/см}^2$  [6].

Для подавления безызлучательных процессов используются структуры с тонкими квантовыми ямами, w-образного профиля и квантово-каскадные лазеры. Подобные структуры работают в импульсном режиме. Лазер на 3.2 мкм работал при температурах до 350 К, мощность при 300 К составляла 270 мВт [7]. На длине волны 3.9 мкм была достигнута мощность до 500 мВт на фасет при 80 К, рабочая температура достигала 170 К [8].

Мощные (порядка 1 Вт в импульсном режиме) низкотемпературные (до 80 К) лазеры спектрального диапазона 3.5 – 4 мкм получают на подложках InAs с активными областями InAs, InAsSb, сверхрешётки чередующихся InAsSb и InAsP и ограничивающими слоями InAsPSb, AlAsSb [9]. За счёт создания резонаторов галереи шепчущих мод (whispering mode gallery – WGM) удалось получить подобные лазеры, дающие в непрерывном режиме мощность 10 мВт [10].



Инфракрасные светодиоды работают при комнатной температуре, но имеют очень малые мощности. На длинах волн 1.7 – 2 мкм удаётся достичь мощности до 4.6 мВт в непрерывном режиме и 190 мВт в импульсном. В диапазоне длин волн 3 – 5 мкм светодиоды работают в импульсном режиме, и их выходная мощность ниже: 1.33 мВт (3.3 мкм) [11], 1.2 мВт (3.45 мкм) при токе 1.3 А, 0.3 мВт (4.25 мкм), 0.1 мВт (4.5 мкм) [12]. За счёт оптимизации конструкции, мощность светодиодов на длину волны 3.3 мкм (с активной областью InAs) была повышена до значения 0.14 мВт в непрерывном и 5.5 мВт в импульсном режиме [13].

Фотоприёмники спектрального диапазона 1.5 – 5 мкм успешно изготавливаются на основе материалов HgCdTe, но такие устройства требуют охлаждения до температуры около 200 К. Изготовлены неохлаждаемые фотодиода на диапазон длин волн 1 – 4.8 на основе материалов  $A^3B^5$  [14, 15]. Термофотоэлектрические (ТФЭ) преобразователи для излучения нагретых до 1500 – 2000 °С тел предложены на основе твёрдых растворов InAsPSb, изопериодичных с InAs [16].

**Вторая глава** посвящена моделям расчёта зависимости свойств твёрдых растворов от их состава.

В § 2.1 рассматриваются формулы и модели для описания свойств бинарных соединений с помощью выражений и параметров, предложенных в работе [1], приводятся все необходимые выражения и параметры модели Sadao Adachi [3] для расчёта дисперсии показателя преломления, даются выражения и параметры модели [4] для расчёта положений потолка валентной зоны и дна зоны проводимости.

§ 2.2 посвящён интерполяции свойств твёрдых растворов с использованием параметров бинарных соединений. Для изготовления активных областей подходят ТР GaInAsSb, изопериодичные с InAs и GaSb, однако, недостаток этих материалов – то, что у InAs и GaSb величины прямого энергетического зазора  $\Gamma$  и спин-орбитального отщепления  $\Delta$  близки, при том  $\Gamma > \Delta$ , что неблагоприятно с точки

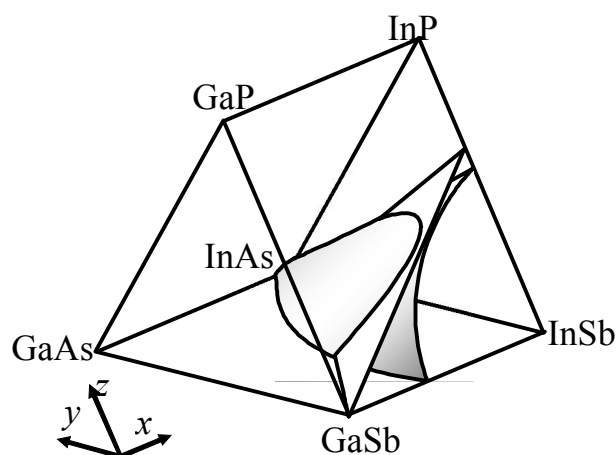


Рис. 1. Изопериодическая и изоэнергетическая поверхности в концентрационной призме пятерных твёрдых растворов  $Ga_{1-x}In_xAs_yP_zSb_{1-y-z}$  [A1].

зрения излучательных характеристик. Вдоль линий изопериодических составов тенденция  $\Gamma > \Delta$  сохраняется. Поэтому интересны пятерные твёрдые растворы  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{P}_z\text{Sb}_{1-y-z}$ , поскольку они имеют три степени свободы и позволяют варьировать величину  $\Delta$  при неизменной величине  $\Gamma$ , а так же они доступнее для синтеза методом ЖФЭ [17]. Составам, на которых свойства остаются постоянными, соответствуют поверхности в концентрационной призме (рис. 1). Удобно строить проекции на какой-либо из концентрационных квадратов линий пересечения изопериодической поверхности с поверхностями, на которых интересующие нас свойства остаются постоянными (рис. 2).

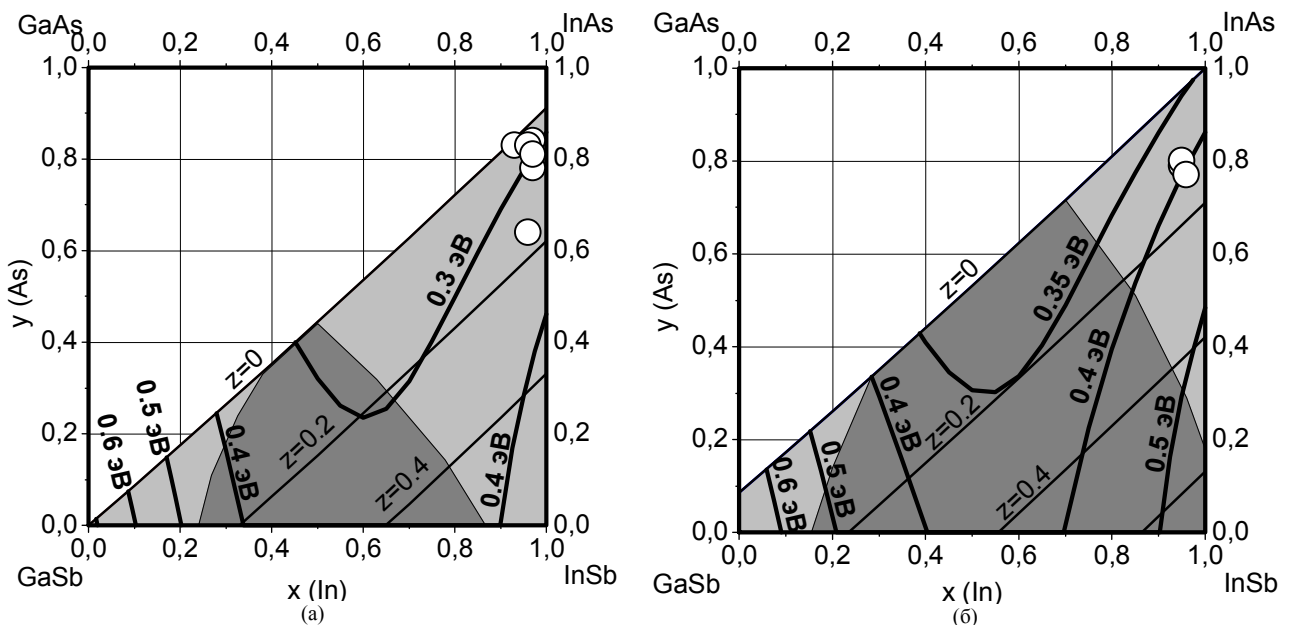


Рис. 2. Изоэнергетические линии для твёрдых растворов  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{P}_z\text{Sb}_{1-y-z}$ , изопериодических с подложками GaSb (а) и InAs (б). Светло-серым показаны области составов, изопериодических с подложками, тёмно-серым - область спиновального распада, белыми кругами – экспериментальные точки.

В § 2.3 Рассматриваются свойства материалов GaInAsPSb и AlGaInAsSb, которые могут быть получены на подложках GaSb и InAs. Обосновывается выбор слоёв для лазерной гетероструктуры. Согласно расчётам, для активных областей подходят материалы  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{P}_z\text{Sb}_{1-y-z}$  в диапазоне составов  $0.45 < x < 1$ ,  $0.5 < y < 1$ ,  $0 < z < 0.3$ . В качестве барьерных слоёв к таким активным областям подходят материалы AlInAsSb, дающие с ними гетеропереход 1-го типа.

Сравнение показателей преломления узкозонных материалов для активных областей и материалов для ограничивающих слоёв указывает на перспективность создания эффективного волноводного ограничения в светоизлучающих структурах.

**В третьей главе** рассматривается методика эксперимента и приводятся параметры полученных слоёв.

В § 3.1 описываются методики исследования полученных эпитаксиальных слоёв: измерение несоответствия параметра решётки (НПР) методом рентгеновской дифракции и выражения, необходимые для интерпретации результатов измерения; описываются методы измерения состава; установка для измерения фотолюминесценции (ФЛ).

В § 3.2 описываются твёрдые растворы  $Ga_{1-x}In_xAs_yP_zSb_{1-y-z}$ , полученные методом ЖФЭ в диапазоне составов  $0.9 \leq x \leq 1$ ,  $0.74 \leq y \leq 0.85$ ,  $0 \leq z \leq 0.1$  на подложках GaSb и InAs из растворов-расплавов на основе Sb [18,19] (рис. 2).

Для лучших образцов полуширина пиков на кривых рентгеновского дифракционного отражения (КДО) составляла 20-40'' [A2, A5].

У некоторых образцов с небольшими величинами НПР ( $|f_{\perp}| < 10^{-3}$ ) на поверхности наблюдались массивы прямоугольных упорядоченных образований (микрористаллиты), размерами 1 - 2 мкм  $\times$  2 - 4 мкм [20, A6] (рис. 3), а иногда размеры достигали 4 мкм  $\times$  8 мкм [A7].

Измерения методом рентгеновского микроанализа показали, что состав микрористаллитов существенно отличается от состава основной матрицы. Так, для твёрдого раствора  $Ga_{0.03}In_{0.97}As_{0.78}P_{0.08}Sb_{0.14}$  он варьировался в пределах:  $0.43 < x < 0.99$ ;  $0.20 < y < 0.42$ ;  $0.02 < z < 0.04$ . Такое существенное различие в составе может быть связано с явлением бинодального распада. Поскольку ТР осаждается на подложке, она оказывает влияние на процессы распада, в том числе на состав основной матрицы, на форму микрористаллитов и на стабильность образовавшихся фаз.

У лучших образцов наблюдалась фотолюминесценция (ФЛ) при комнатной температуре. Интенсивность зависела как от состава твёрдых растворов, так и от величины НПР, у более согласованных образцов она была выше. У GaInAsPSb ФЛ при 300 К наблюдалась в широком диапазоне НПР (до  $4 \cdot 10^{-3}$ ). Полуширины пиков КДО полученных слоёв так же во многом зависели от рассогласования, и при величинах НПР порядка  $1 \cdot 10^{-3}$  составляли 15-20'', а при НПР =  $4 \cdot 10^{-3}$  – достигали 60 – 100''.

В § 3.3 описывается методика ГФЭМОС на эпитаксиальной установке AIX200. В ходе эпитаксиальных процессов выращивались твёрдые растворы InAsSb, GaInAsSb, InAsPSb, AlInAsSb. Все эпитаксиальные процессы проводилась при температуре 600 °С и давлении 0.1 атмосферы. Суммарный поток газа через реактор составлял 5.5 л/мин. Для эпитаксии использовались следующие вещества: триметилалюминий (ТМАl), триэтилгаллий (ТЕGa),

триметилиндий (TMIn), разбавленный до 10% арсин (AsH<sub>3</sub>), фосфин (PH<sub>3</sub>), триметилсурьма (TMSb). Скорости осаждения эпитаксиальных слоёв составляли 2 – 4 мкм/час.

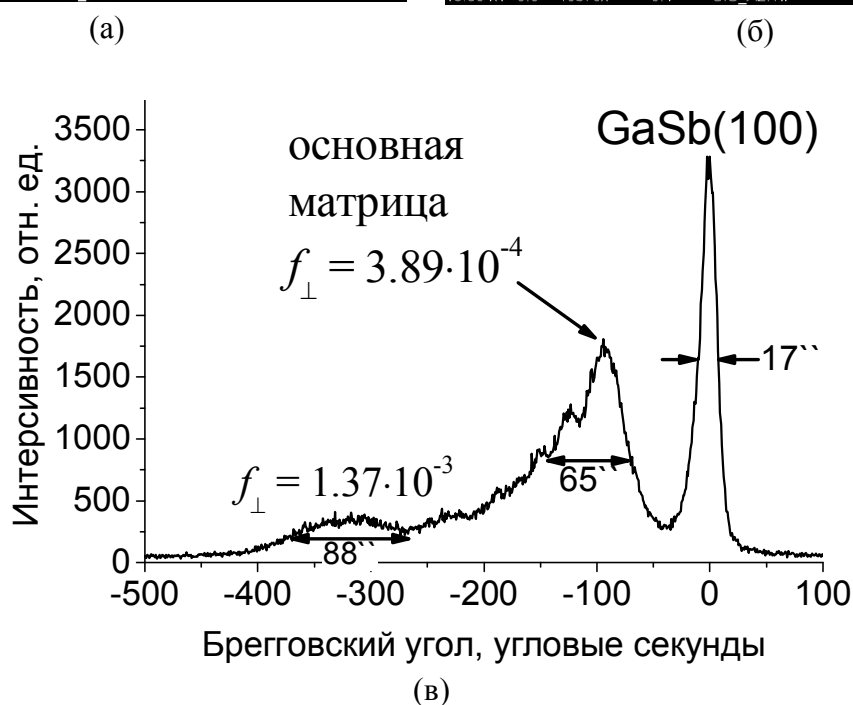
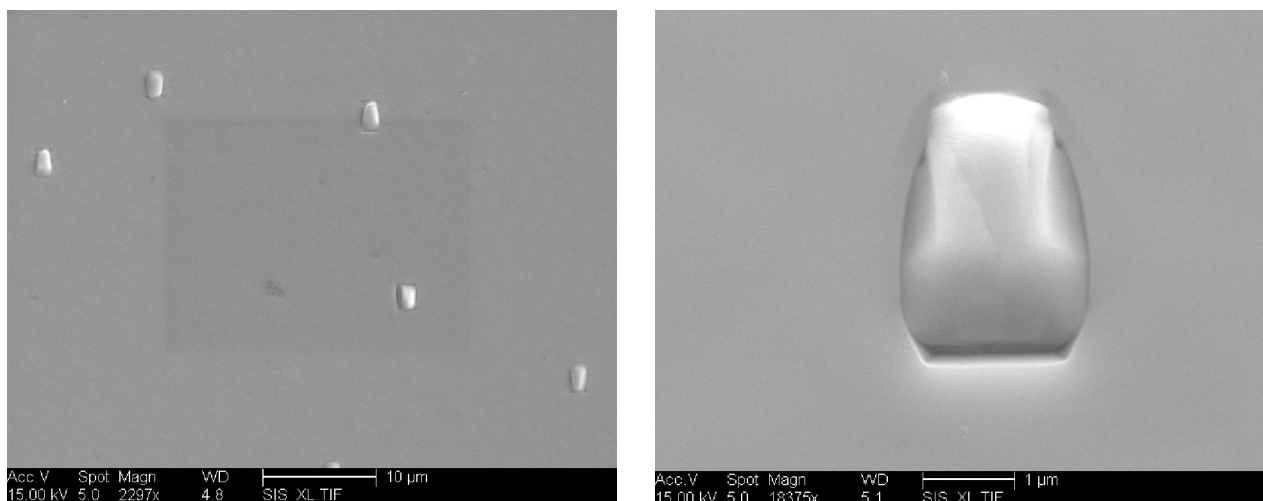


Рис. 3. Фотографии поверхности эпитаксиального слоя с микрокристаллитами, полученные на электронном микроскопе (а, б) и его КДО (в).

Твёрдые растворы  $\text{InAs}_y\text{Sb}_{1-y}$  на подложках GaSb и InAs были получены в широком диапазоне составов ( $0.56 < y < 1$ ). При больших соотношениях количества вещества пятой группы к количеству вещества третьей группы в газовой фазе  $V/\text{III} = 22$  содержание мышьяка в твёрдой фазе  $y$  составляло 0.98 – 0.99, а меньшего содержания мышьяка в твёрдой фазе ( $0.56 < y$ ) удалось достичь при  $2.3 < V/\text{III} < 3.6$ .

Слои  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  были получены при  $3.6 \leq V/\text{III} \leq 4$  на подложках InAs в области составов ( $0.86 \leq x \leq 0.93$ ,  $y = 0.9$ ), величина НПР лежала в пределах  $1.55 \cdot 10^{-3} \leq f_{\perp} \leq 3.78 \cdot 10^{-3}$ , при комнатной температуре наблюдалась интенсивная ФЛ на длинах волн 3.6 – 3.8 мкм.

Твёрдые растворы  $\text{Al}_u\text{In}_{1-u}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  получены в диапазоне составов  $0.08 \leq u \leq 0.11$ ,  $0.88 \leq y \leq 0.92$  при  $4.6 \leq V/\text{III} \leq 6$  и  $\text{Al}_{0.11}\text{In}_{0.89}\text{As}_{0.98}\text{Sb}_{0.02}$  при  $V/\text{III} = 22$  на подложках InAs.

Образцы  $\text{InAs}_y\text{P}_z\text{Sb}_{1-y-z}$  получены на подложках InAs в диапазоне составов  $0.61 \leq y \leq 0.68$ ,  $0.17 \leq z \leq 0.26$  при  $5.3 \leq V/\text{III} \leq 21.2$ , НПР лежало в пределах  $2.3 \cdot 10^{-4} \leq f_{\perp} \leq 6.36 \cdot 10^{-3}$ , полуширины пиков слоёв на КДО составляли от 59'' до 13'', уменьшаясь с уменьшением НПР. Зависимость содержания фосфора  $z$  в твёрдой фазе  $\text{InAs}_y\text{P}_z\text{Sb}_{1-y-z}$  от парциального давления фосфина  $P_{\text{PH}_3}$  при фиксированных парциальных давлениях других веществ

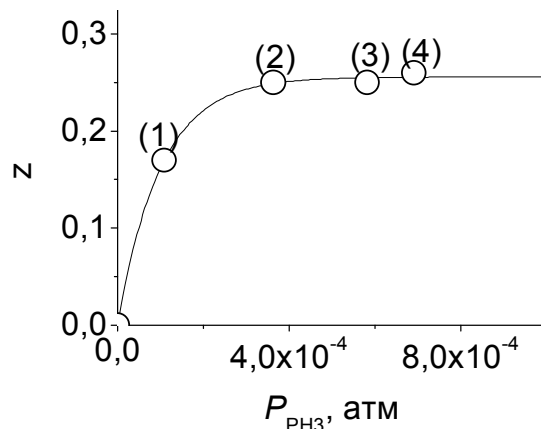


Рис. 4. Зависимость содержания фосфора  $z$  в твёрдом растворе  $\text{InAs}_y\text{P}_z\text{Sb}_{1-y-z}$  от парциального давления фосфина  $P_{\text{PH}_3}$  при ГФЭМОС.

асимптотически приближалась к горизонтальной прямой: при достижении некоторой критической величины парциального давления фосфина, прирост содержания фосфора в твёрдом растворе с дальнейшим увеличением парциального давления фосфина, практически прекращался (рис. 4).

В § 3.4 изложены данные по влиянию качества подложек и способа их приготовления на свойства полученных эпитаксиальных слоёв.

**В главе 4** более подробно рассматриваются люминесцентные характеристики полученных образцов.

§ 4.1 посвящен твёрдым растворам  $\text{GaInAsPSb}$ , полученным на GaSb. В таких системах могут быть получены узкозонные материалы, излучающие на длинах волн до 4.5 мкм. Измерение величины спин-орбитального отщепления методом фотоотражений показало, что у твёрдых растворов  $\text{Ga}_{0.04}\text{In}_{0.96}\text{As}_{0.82}\text{P}_{0.03}\text{Sb}_{0.15}/\text{GaSb}$  величина спин-орбитального отщепления  $\Delta$  при 15 К составляет 0.46 эВ и превышает величину прямого энергетического зазора  $\Gamma$  на 0.12 эВ (рис. 5), что должно способствовать подавлению безызлучательного канала СННС, в то время как в InAs величины  $\Gamma_{\text{InAs}} = 0.42$  и  $\Delta_{\text{InAs}} = 0.39$  при тех же температурах достаточно близки. Проведено сравнение электролюминесцентных (ЭЛ) характеристик для гомо-светодиодов InAsSb и

GaInAsPSb на длину волны около 4.3 мкм [A4, 18] (рис. 6). Мощность светодиода на основе GaInAsPSb в квазинепрерывном (1 кГц, коэффициент заполнения 50%) режиме составила 5 мВт при комнатной температуре, что сравнимо с лучшими результатами для оптимизированных светодиодов излучающих на длине волны 3.3 мкм, (5.5 мВт в импульсном режиме при комнатной температуре и 0.14 мВт в квазинепрерывном режиме [13]) и превосходит типичные аналоги на 4.25 мкм (менее 1 мВт в импульсном режиме). Лазерная генерация наблюдалась в p-i-n полосковом лазере без волновода (100 мкм × 5мм, плотность порогового тока 2.2 кА/см<sup>2</sup>) на длинах волн 3.77 – 3.8 мкм при температурах до 40 К [21].

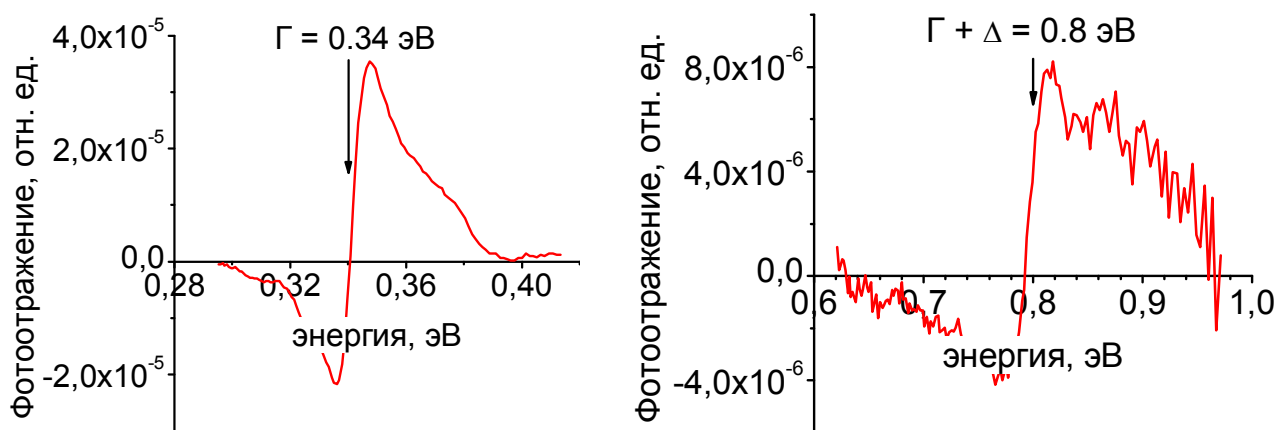


Рис. 5. Спектр фотоотражений для образца  $\text{Ga}_{0.04}\text{In}_{0.96}\text{As}_{0.82}\text{P}_{0.03}\text{Sb}_{0.15}/\text{GaSb}$  при 15 К [19].  $\Delta = 0.8 \text{ эВ} - 0.34 \text{ эВ} = 0.46 \text{ эВ} > \Gamma$

В § 4.2. приводятся результаты исследования температурной зависимости ФЛ полученных образцов. С повышением температуры в интервале от 4 до 300 К у образцов GaInAsSb, полученных на InAs относительная интегральная интенсивность ФЛ снижалась на один порядок, а у образца, полученного на GaSb – на 2 порядка. У твёрдых растворов GaInAsSb, InAsSb, полученных на InAs при комнатной температуре наблюдалась интенсивная ФЛ в диапазоне длин волн 3.6 – 3.8 мкм. Для некоторых твёрдых растворов GaInAsSb, GaInAsPSb при низких температурах (4 – 100 К) наблюдалось аномальный сдвиг максимума интенсивности излучения в область более низких энергий и отклонение от выражения Varashni, описывающего температурную зависимости ширины запрещённой зоны (рис. 7) [A3].

Отклонение от схемы Varashni может быть объяснено образованием «хвостов» плотности состояний, связанного с флуктуацией состава в многокомпонентных твёрдых растворах. В «хвостах» плотности состояний локализованы носители при низких температурах. С повышением температуры такие носители термализуются, вследствие чего рекомбинация между хвостами

плотности состояний становится невозможной и аномальный сдвиг пиков ФЛ в область низких энергий исчезает. Подобное поведение температурной зависимости величины ширины запрещённой зоны наблюдалось в материалах GaInP [22].

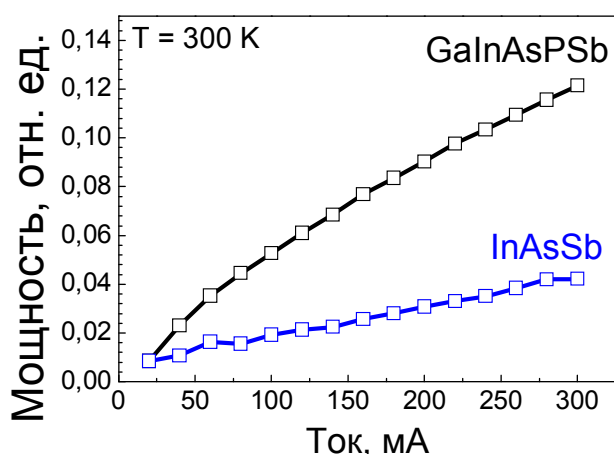


Рис. 6. Сравнение мощностей р-і-n гомосветодиодов на длины волн около 4.3 мкм, с активными областями на основе InAsSb и Ga<sub>0.03</sub>In<sub>0.97</sub>As<sub>0.81</sub>P<sub>0.05</sub>Sb<sub>0.14</sub> [A5].

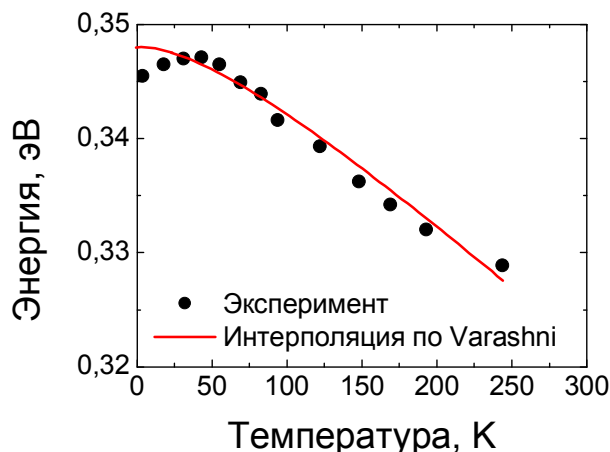


Рис. 7. Температурная зависимость ширины запрещённой зоны твёрдого раствора Ga<sub>0.03</sub>In<sub>0.97</sub>As<sub>0.81</sub>P<sub>0.05</sub>Sb<sub>0.14</sub> полученного на подложке GaSb.

**В заключении** изложены основные результаты работы, которые сводятся к следующему:

1. Проведено теоретическое исследование зависимостей состав-свойство для многокомпонентных твёрдых растворов GaInAsPSb и AlGaInAsSb, изопериодичных с подложками InAs, GaSb. Выбраны материалы для активных областей и ограничивающих слоёв;
2. Исследованы условия получения методом ГФЭ МОС твёрдых растворов GaInAsSb, излучающих в спектральном диапазоне 3 – 5 мкм;
3. Методами ЖФЭ и ГФЭ МОС получены материалы GaInAsPSb и GaInAsSb, демонстрирующие интенсивную ФЛ при комнатной температуре на длинах волн 3.2 – 3.8 мкм. Исследованы люминесцентные и структурные характеристики полученных образцов;
4. Изготовлен светодиод на длину волны 4.3 мкм, имеющий мощность 5 мВт в квазинепрерывном режиме (1 кГц, коэффициент заполнения 50%).

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

- A1. В.И.Васильев, Г.С.Гагис, Е.А.Когновицкая, В.И.Кучинский, С.Н.Лосев, В.М.Смирнов. Получение эпитаксиальных слоев

- пятикомпонентных твердых растворов GaInPAsSb изопериодических с GaSb. Поверхность 3, 78-84 (2002).
- A2. A.Krier, V.M.Smirnov, P.J.Batty, R.Jones, V.I.Vasil'ev, G.S.Gagis, V.I.Kuchinskii. Pentenary GaInAsPSb for mid-infrared light emitting diodes and lasers grown by liquid phase epitaxy. SPIE Proc. 6479. Lasers II, 647918 (8 pp) (2007). (Invited paper)
- A3. V. M. Smirnov, P. J. Batty, R. Jones, A. Krier, V. I. Vasil'ev, G. S. Gagis and V. I. Kuchinskii. GaInAsPSb/GaSb heterostructures for mid-infrared light emitting diodes. Phys. Stat. Sol. (a) 204, No. 4, DOI 10. 1002/pssa.200674141, 2007, pp. 1047-1050.
- A4. A.Krier, V.M.Smirnov, P.J.Batty, V.I.Vasil'ev, G.S.Gagis, V.I.Kuchinskii. Room temperature midinfrared electroluminescence from GaInAsSbP light emitting diodes. Appl. Phys. Lett., 90, 211115 (3 pp) (2007).
- A5. A.Krier, V.M.Smirnov, P.J.Batty, M.Yin, K.T.Lai, S.Rybchenko, S.K.Haywood, V.I.Vasil'ev, G.S.Gagis, and V.I.Kuchinskii. Midinfrared photoluminescence and compositional modulation in pentenary GaInAsPSb alloys grown by liquid phase epitaxy. Appl. Phys. Lett., 91, 082102 (3 pp) (2007).
- A6. G.S.Gagis, V.I.Vasil'ev, A.G.Deryagin, V.V.Dudelev, A.S.Maslov, R.V.Levin, B.V.Pushnyi, V.M.Smirnov, G.S.Sokolovskii, G.G.Zegrya and V.I.Kuchinskii. Novel materials GaInAsPSb/GaSb and GaInAsPSb/InAs for room-temperature optoelectronic devices for a 3–5  $\mu\text{m}$  wavelength range (GaInAsPSb/GaSb and GaInAsPSb/InAs for 3–5  $\mu\text{m}$ ). Semicond. Sci. Technol. 23, 125026 (6pp) (2008)
- A7. G.S.Gagis, V.I.Vasil'ev and N.N.Mursakulov. Growth and properties of pentenary solid solutions GaInAsPSb for 3-5 wavelength range optoelectronic devices. Azerbaijan Journal of Physics, Series. En. 16, 399-402 (2010).

#### **Список цитированной литературы**

- [1] Vurgaftman, J. R. Meyer and L. R. Ram-Mohan. Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys. *J. Appl. Phys.*, **89**, 5815-5875 (2001)
- [2] M P C M Krijn. Heterojunction band offsets and effective masses in III-V quaternary alloys. *Semicond. Sci. Technol.*, **6**, 27-31 (1991)
- [3] S. Adachi. Optical dispersion relations for GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb,  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , and  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ . *J. Appl. Phys.*, **66**, 6030-6040 (1989)
- [4] G. W. Turner, H. K. Choi, and M. J. Manfa. Ultralow-threshold ( $50 \text{ A/cm}^2$ ) strained single-quantum well GaInAsSb/AlGaAsSb lasers emitting at  $2.05 \mu\text{m}$ . *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 876-878 (1998)



- [5] L. Shterengas, G. Kipshidze, T. Hosoda, J. Chen and G. Belenky. Diode lasers emitting at 3  $\mu\text{m}$  with 300 mW of continuous-wave output power. *Electron. Lett.*, **45**, 942-943 (2009)
- [6] H. K. Choi, G. W. Turner, and H. Q. Le. InAsSb/InAlAs strained quantum-well lasers emitting at 4.5  $\mu\text{m}$ . *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 3543-3545 (1995)
- [7] J.I. Malin, C. L. Felix, J. R. Meyer, C. A. Hoffman, J. F. Pinto, C.-H. Lin, P. C. Chang, S. J. Murry and S.-S. Pei. Type-II mid-IR lasers operating above room temperature. *Electron. Lett.*, **32**, 1593-1595 (1996)
- [8] Rui Q. Yang, B. H. Yang, D. Zhang, C.-H. Lin, S. J. Murry, H. Wu, and S. S. Pei. High power mid-infrared interband cascade lasers based on type-II quantum wells. *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 2409-2411 (1997)
- [9] D. Wu, B. Lane, H. Mohseni, J. Diaz, and M. Razeghi. High power asymmetrical InAsSb/InAsSbP/AlAsSb double heterostructure lasers emitting at 3.4  $\mu\text{m}$ . *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 1194-1196 (1999)
- [10] Н. С. Аверкиев, А. П. Астахова, Е. А. Гребенщикова, Н. Д. Ильинская, К. В. Калинина, С. С. Кижаяев, А. Ю. Кислякова, А. М. Монахов, В. В. Шерстнёв, Ю. П. Яковлев. Дисковые WGM-лазеры ( $\lambda = 3.0$  мкм) на основе InAs/InAsSbP-гетероструктур, работающие в непрерывном режиме. *ФТП*, **43**, 124-127 (2009)
- [11] М. Айдаралиев, Н. В. Зотова, С. А. Карандашёв, Б. А. Матвеев, М. А. Ременный, Н. М. Стусь, Г. Н. Талалакин. Электролюминесценция светодиодов на основе твёрдых растворов InGaAs и InAsSbP ( $\lambda = 3.3 - 4.3$  мкм) в интервале температур 20 – 180 °С (продолжение). *ФТП*, **35**, 619-625 (2001)
- [12] Н. В. Зотова, С. С. Кижаяев, С. С. Молчанов, Т. И. Воронина, Т. С. Лагунова, Б. В. Пушный, Ю. П. Яковлев. Свойства светодиодов, изготовленных на основе структур InAsSbP/InAsSb, выращенных методом газовой эпитаксии из металлоорганических соединений. *ФТП*, **37**, 980-984 (2003)
- [13] А. П. Астахова, А. С. Головин, Н. Д. Ильинская, К. В. Калинина, С. С. Кижаяев, О. Ю. Серебренникова, Н. Д. Стоянов, Zs. J. Horvan, Ю. П. Яковлев. Мощные светодиоды на основе гетероструктур InAs/InAsSbP для спектроскопии метана ( $\lambda \approx 3.3$  мкм). *ФТП*, **44**, 278-284 (2010)
- [14] Б. Е. Журтанов, Н. Д. Ильинская, А. Н. Именков, М. П. Михайлова, К. В. Калинина, М. А. Сиповская, Н. Д. Стоянов, Ю. П. Яковлев. Малошумящие фотодиоды на основе двойной гетероструктуры GaSb/GaInAsSb/AlGaAsSb для спектрального диапазона 1 – 4.8 мкм. *ФТП*, **42**, 468-472 (2008)

- [15] J. B. Rodriguez, E. Plis, G. Bishop, Y. D. Sharma, H. Kim, L. R. Dawson, and S. Krishna. nBn structure based on InAs/GaSb type-II strained layer superlattices. *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 043514 (2 pages) (2007)
- [16] В. А. Геворкян, В. М. Арутюнян, К. М. Гамбарян, А. О. Аракелян, И. А. Андреев, Л. В. Голубев, Ю. П. Яковлев. Термофотовольтаические преобразователи на основе соединений арсенида индия. *ЖТФ*, **77**, 49-54 (2007).
- [17] Н. А. Чарыков, А. М. Литвак, М. П. Михайлова, К. Д. Моисеев, Ю. П. Яковлев. Твёрдый раствор  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_z\text{P}_{1-y-z}$ : новый материал инфракрасной оптоэлектроники. 1. Термодинамический анализ условий получения твёрдых растворов, изопериодных с подложками InAs и GaSb, методом жидкофазной эпитаксии. *ФТП*, **31**, 410-415 (1997)
- [18] P.J.Batty, V.M.Smirnov, A.Krier, R.Jones, V.I.Vasil'ev, G.S.Gagis, V.I.Kuchinskii. Pentanary GaInAsPSb for mid-infrared light emitting diodes grown by liquid phase epitaxy. *Abstracts of SIOE 2007 conference*. Cardiff, Wales, 2 - 4 April 2007, p. 39.
- [19] V.M.Smirnov, A.Krier, P.J.Batty, R.Jones, V.I.Vasil'ev, G.S.Gagis, V.I.Kuchinskii, K.T.Lai, S.Rybchenko, S.K.Haywood. Mid-infrared light emitting diodes based on pentanary GaInAsPSb alloys grown by liquid phase epitaxy. *Abstracts of 8-th International Conference Mid-infrared Optoelectronics: Materials and Devices*. Bad Ischl, Austria, 14-16 May 2007, p. 64.
- [20] Д.Ахмедов, В.И.Васильев, Г.С.Гагис, В.В.Дюделев, В.И.Кучинский. Получение и свойства пятерных твёрдых растворов GaInAsPSb. *Учёные записки Худжанского госуниверситета им. Академика Б. Гафурова (Таджикистан)*, **4**, 16-22 (2008)
- [21] V.M.Smirnov, A.Krier, P.J.Batty, R.Jones, V.I.Vasil'ev, G.S.Gagis, V.I.Kuchinskii, K.T.Lai, S.Rybchenko, S.K.Haywood. Mid-infrared light emitting diodes based on pentanary GaInAsPSb alloys grown by liquid phase epitaxy. *Abstracts of 13-th International Conference on Narrow Gap Semiconductors*. Univ. of Surrey, UK, 8-12 July 2007, p.71.
- [22] M. C. DeLong, P. C. Taylor, and J. M. Olson. Excitation intensity dependence of photoluminescence in  $\text{Ga}_{0.52}\text{In}_{0.48}\text{P}$ . *Appl. Phys. Lett.* **57**, 620 (1990)