

08.1;08.2;08.3

## Исследование квантовых ям InP/GaP, полученных методом газофазной эпитаксии

© А.И. Баранов<sup>1,2</sup>, А.В. Уваров<sup>1,2</sup>, А.А. Максимова<sup>1,2</sup>, Е.А. Вячеславова<sup>1,2</sup>, Н.А. Калужный<sup>3</sup>, С.А. Минтаиров<sup>3</sup>, Р.А. Салий<sup>3</sup>, Г.Е. Яковлев<sup>2</sup>, В.И. Зубков<sup>2</sup>, А.С. Гудовских<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алфёрова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: baranov\_art@spbau.ru

Поступило в Редакцию 25 октября 2022 г.

В окончательной редакции 10 января 2023 г.

Принято к публикации 10 января 2023 г.

Изучалась структура с одиночной квантовой ямой GaP/InP/GaP толщиной 5 nm, выращенная методом газофазной эпитаксии на подложке *n*-GaP. Методом вольт-фарадных характеристик на изготовленных диодах Шоттки и методом электрохимического вольт-фарадного профилирования зарегистрирована аккумуляция электронов в квантово-размерном слое InP. Данные, полученные с помощью спектроскопии полной проводимости и нестационарной спектроскопии глубоких уровней, показали, что формирование квантовой ямы приводит к повышенному образованию дефектов в верхних слоях GaP с энергиями 0.21, 0.30 и 0.93 eV ниже дна зоны проводимости.

**Ключевые слова:** квантовая яма, вольт-фарадное профилирование, электрохимическое профилирование.

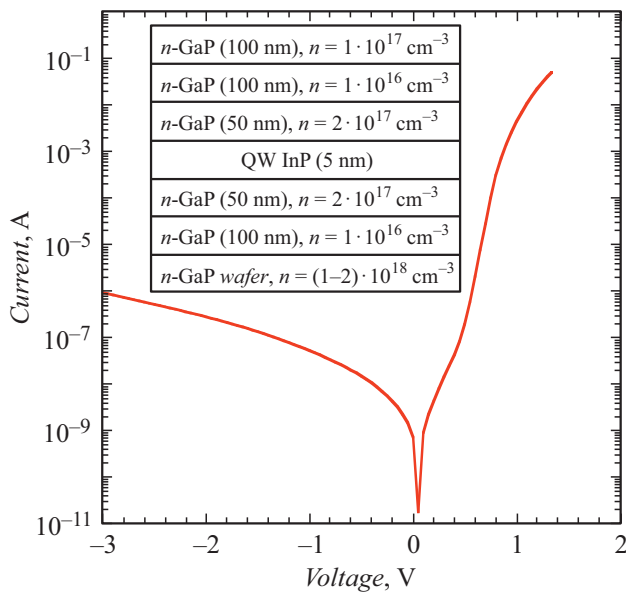
DOI: 10.21883/PJTF.2023.06.54810.19404

В настоящее время актуальной задачей является создание оптоэлектронных гетероструктур на основе полупроводников  $A^3B^5$  на подложках кремния. Одним из таких приоритетных направлений для солнечной энергетики является создание двухпереходного солнечного элемента на подложке кремния: нижний субэлемент на основе гетероперехода  $A^3B^5/Si$ , где область объемного заряда (ООЗ), в которой происходит наиболее эффективное разделение носителей заряда при поглощении излучения, находится в кремнии с шириной запрещенной зоны  $E_g = 1.12$  eV, а верхний субэлемент на основе фотопоглощающих материалов  $A^3B^5$  с  $E_g = 1.7-1.8$  eV. В качестве основы для таких материалов могут использоваться твердые растворы GaP с азотом: тройные соединения GaPN [1], квантово-размерные структуры GaP(N)/InP с большим количеством чередующихся слоев GaP(N) и InP с толщинами от монослоя до 10 nm [2], четверные соединения (In)GaPN(As) [3]. Однако ранее было продемонстрировано повышенное формирование центров безызлучательной рекомбинации в таких полупроводниковых слоях из-за встраивания азота в подрешетку фосфора в GaP, что приводило к низким временам жизни неосновных носителей заряда и низкому КПД фотопреобразовательных структур. Тем не менее метод чередующихся квантово-размерных слоев был успешно применен в гетероструктурах InAs/GaAsN для солнечных элементов [4], выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии на подложках GaAs, а методом атомно-слоевого плазмохимического осаждения были получены сверхрешетки Si/GaP [5]. Таким образом, для солнечной энергетики интересным может

являться создание короткопериодных сверхрешеток типа InP/GaP и InP/GaN. Ранее была показана возможность создания таких периодических структур InP/GaP на подложках GaAs [5,6] с возможностью варьирования ширины запрещенной зоны в диапазоне от 1.65 до 2 eV в зависимости от количества периодов и толщин слоев. Тем не менее на данный момент получение квантовых ям InP/GaP на подложках кремния актуально и является серьезным вызовом [7-9].

Для задач солнечной энергетики интересным является рост периодических гетероструктур на подложках кремния и фосфида галлия из-за близости постоянных кристаллической решетки, поэтому в настоящей работе изучена возможность получения одиночной квантовой ямы (КЯ) InP на подложках GaP методом газофазной эпитаксии, а также исследовано дефектообразование в таких структурах емкостными методами.

Эпитаксиальные слои GaP *n*-типа проводимости выращивались методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений на исследовательской установке Aixtron AIX200 с реактором горизонтального типа при пониженном давлении (100 mbar) при температурах от 600 до 700°C. Триметилгаллий ( $Ga(CH_3)_3$ ) и триметилиндий ( $In(CH_3)_3$ ) использовались в качестве источников элементов третьей группы, а фосфин ( $PH_3$ ) — в качестве источника элемента пятой группы (фосфора). В качестве источника легирующей примеси *n*-типа (кремния) использовался силан ( $SiH_4$ ). На подложке *n*-GaP с концентрацией электронов  $n = (1-2) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  были последовательно выращены слои *n*-GaP с одиночной квантовой ямой InP/GaP. Ис-



**Рис. 1.** Вольт-амперная характеристика со сформированным барьером Шоттки. На вставке — схематическое изображение структуры.

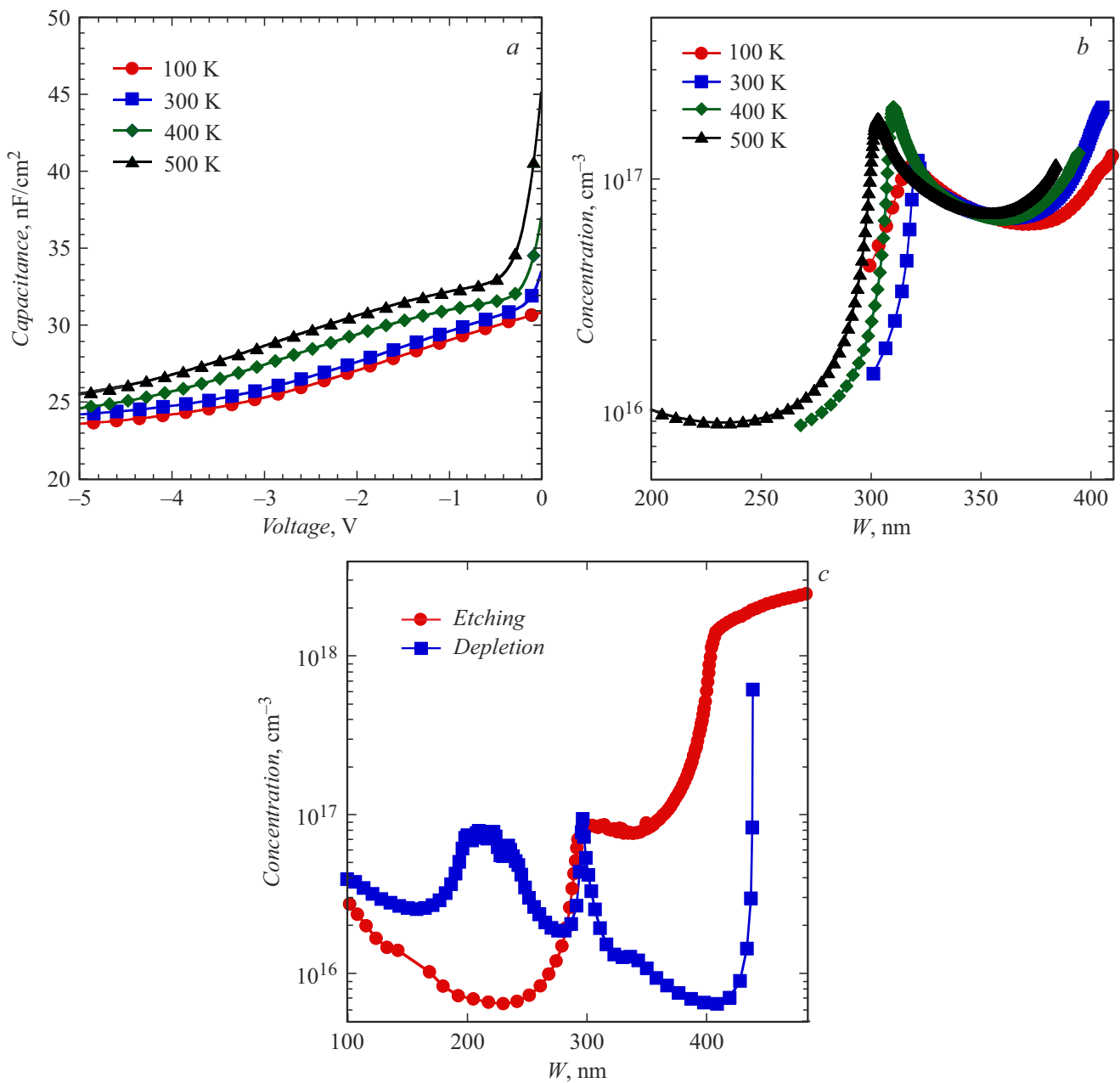
следуемая структура представлена на вставке к рис. 1. Омический контакт к тыльной стороне подложки  $n\text{-GaP}$  формировался путем нанесения слоя индия, а для обеспечения минимального контактного сопротивления контакты отжигались при температуре  $450^\circ\text{C}$  в атмосфере азота в течение 1 min в установке Jipelec JetFirst100. Для проведения емкостных измерений на лицевую сторону структуры через маску с отверстиями диаметром 1 mm термическим распылением было нанесено золото для формирования барьера Шоттки к  $n\text{-GaP}$ . В результате вольт-амперная характеристика образца соответствовала диоду Шоттки: наблюдалась низкая плотность тока при обратном смещении и экспоненциальное поведение при прямом смещении (рис. 1).

Измерения вольт-фарадных характеристик (ВФХ) и спектров нестационарной спектроскопии глубоких уровней (НСГУ) на полученных диодах Шоттки были проведены с помощью емкостного измерительного моста Boonton-7200B на частоте 1 MHz, а спектры полной проводимости регистрировались с помощью прецизионного измерителя LCR Agilent E4980A-001 в гелиевом криостате замкнутого цикла Janis CCS-400H/204 в диапазоне температур от 12 до 800 K. На рис. 2 показаны ВФХ, измеренные при различных температурах (а), и рассчитанные на их основе профили концентрации свободных носителей заряда  $N_{cv} - W$  (b). На всех профилях обнаружены пики на глубине около 320 nm, что подтверждает наличие узкого наноразмерного слоя с повышенной концентрацией электронов, вызванной присутствием КЯ InP. Кроме того, из экспериментальных данных следует, что профилирование верхних слоев GaP имеет место при температурах выше 400 K, а при пониженных тем-

пературах (100–300 K) это оказывается недоступным вследствие снижения концентрации основных носителей заряда и соответственно расширения области объемного заряда [10].

Далее профиль распределения концентрации электронов в исходной структуре был исследован методом электрохимического профилирования с использованием профилометра ECVPro (Nanometrics) и RLC Agilent E4980A-001 в классическом режиме вольт-фарадного профилирования (режим depletion), а также путем контролируемого травления полупроводника (режим etching). В качестве электролита использовался раствор  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  (0.2 M) с добавлением поверхностно-активного вещества Triton X100, амплитуда тестового сигнала 100 mV, частота 277 Hz, рабочая точка 0.24 V, ток травления  $0.4\text{--}0.6 \text{ mA/cm}^2$ . На рис. 2, с представлены результаты профилирования для обоих режимов. В режиме травления профиль концентрации носителей заряда коррелирует с полученным выше при измерении образца с барьером Шоттки методом ВФХ: пик концентрации  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  наблюдается на глубине 300 nm от поверхности образца. Также в режиме обеднения получен профиль ООЗ с отчетливым пиком, по форме соответствующим КЯ на глубине 297 nm с концентрацией в пике  $9 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , при этом концентрация электронов в подложке составляет  $2.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

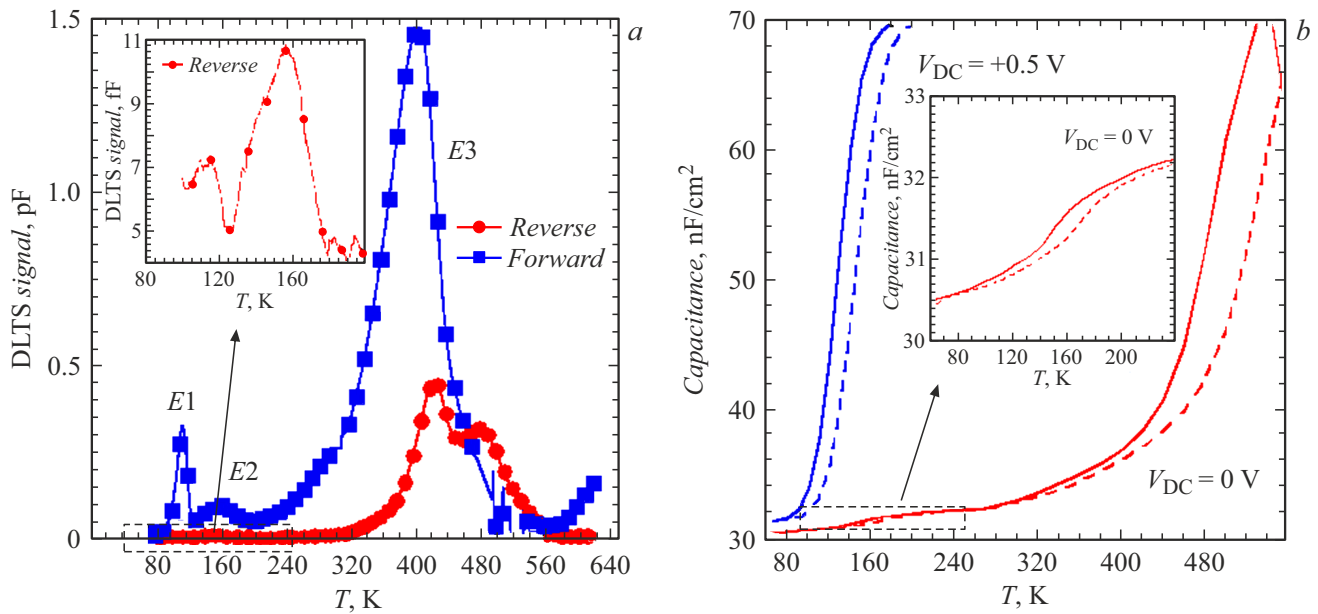
Таким образом, исходя из полученных экспериментальных данных можно сделать заключение о возможности получения КЯ InP/GaP на подложке GaP. Кроме того, интересным является изучение влияния присутствия ямы на дефектообразование в барьерных слоях GaP вокруг нее. Для этого были проведены измерения емкостной НСГУ и спектроскопии полной проводимости. Согласно ВФХ, при 300 K (рис. 2, а) с ростом обратного смещения происходит профилирование непосредственно ямы и слоев GaP, следующих за ней вплоть до подложки. Напротив, при приложении прямого смещения происходит спрямление зон, измеряемая емкость резко возрастает, а расчетный профиль концентрации отвечает распространению области объемного заряда в слое GaP над ямой. Кроме того, при увеличении температуры с 300 до 600 K происходит рост концентрации свободных носителей заряда, поэтому область объемного заряда уменьшается, а ее граница может проникать по мере нагрева непосредственно в яму и в верхние слои GaP. При таком поведении емкости критически важными являются параметры, при которых происходят измерения: приложенное напряжение смещения и температура. На рис. 3, а показаны спектры НСГУ для разных режимов измерения релаксации барьерной емкости: исходное напряжение смещения  $V_{init} = 0 \text{ V}$  и заполняющий импульс  $V_{pulse} = +2 \text{ V}$  длительностью 50 ms, что отвечает сканированию верхних слоев GaP;  $V_{init} = -5 \text{ V}$  и  $V_{pulse} = +5 \text{ V}$ , что отвечает сканированию слоев GaP ниже КЯ при частоте 1 MHz и температуре ниже 300 K. В результате при приложении прямого смещения в спектрах НСГУ наблюдаются



**Рис. 2.** Вольт-фарадные характеристики (а) и расчетные профили концентрации  $N_{cv}-W$  свободных носителей заряда для 1 МГц при различных температурах (b). c — профили концентрации электронов, полученные методом электрохимического профилирования в режимах травления и обеднения.

три пика: первый в диапазоне температур 110–140 К отвечает дефекту  $E1$  с энергией активации  $E_a = 0.21$  эВ, сечением захвата  $\sigma = 6 \cdot 10^{-15}$  см<sup>2</sup> и концентрацией  $N_{E1} = 1.5 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup>, второй (150–180 К) — дефекту  $E2$  с параметрами  $E_a = 0.30$  эВ,  $\sigma = 3 \cdot 10^{-15}$  см<sup>2</sup> и  $N_{E2} = 3 \cdot 10^{14}$  см<sup>-3</sup>, третий (380–450 К) — дефекту  $E3$  с  $E_a = 0.93$  эВ,  $\sigma = 1 \cdot 10^{-13}$  см<sup>2</sup> и  $N_{E3} = 6 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup>. При приложении обратного смещения наблюдаются сходные наборы пиков, но их амплитуды снижаются, причем отклики  $E1$  и  $E2$  (приведены на вставке к рис. 3, а в увеличенном виде) уменьшаются более чем

на порядок, а  $E3$  — в 3 раза. Принципиальным является факт, что, согласно распределению концентрации носителей заряда, при 100–300 К не происходит профилирования верхних слоев GaP при приложении обратного смещения от 0 до  $-1$  В, так как они исходно полностью обеднены. Наоборот, при 410 К расчетная ООЗ при 0 В меньше толщины верхних слоев GaP, поэтому при увеличении обратного смещения до  $-1$  В происходит профилирование данных слоев по направлению к квантовой яме. Именно это различие в поведении ВФХ при низких и высоких температурах объясняет, почему отклик от  $E3$



**Рис. 3.** Спектры НСГУ, измеренные при разных  $V_{init}$  и  $V_{pulse}$  с окном скорости  $50 \text{ s}^{-1}$  (а), и зависимости емкости от температуры при различных  $V_{DC}$  для 2 kHz (сплошная линия) и 20 kHz (штриховая линия) (б).

наблюдается в обоих режимах НСГУ, а отклики от первых двух уровней более ярко проявляются только при приложении прямого смещения.

Сходные выводы можно сделать и на основе измерений спектров полной проводимости образца при различных постоянных смещениях  $V_{DC}$  (рис. 3, б). Во-первых, ступенька емкости на кривых  $C-T$  в диапазоне 120–160 К для разных частот, отвечающая отклику дефекта  $E1$ , имеет гораздо большую высоту при приложении прямого смещения  $V_{DC} = +0.5 \text{ V}$ , чем при его отсутствии (рис. 3, б). Во-вторых, отклик в диапазоне 430–560 К (ступенька на кривых  $C-T$ ), отвечающий дефекту  $E3$ , был детектирован для всех напряжений смещения. Обнаруженные дефекты ранее также были зарегистрированы в слоях GaP:Si [11–13] и имеют следующую микроскопическую структуру:  $E1 - \text{Si}_{\text{Ga}} + V_{\text{P}}$ ,  $E2 - V_{\text{P}} + V_{\text{Ga}}$ ,  $E3 - \text{P}_{\text{Ga}} + V_{\text{P}} + V_{\text{Ga}}$ . В результате присутствие КЯ InP приводит к повышенному дефектообразованию в слоях GaP, выращенных поверх нее.

Таким образом, в работе продемонстрирована возможность роста одиночной КЯ InP/GaP толщиной 5 nm на подложке GaP. Методами классического вольт-фарадного профилирования на диодах Шоттки и электрохимического профилирования подтверждена аккумуляция электронов в КЯ InP/GaP. Данные спектроскопии полной проводимости и нестационарной спектроскопии глубоких уровней показали, что наличие выращенной квантовой ямы InP приводит к повышенному образованию дефектов в верхних слоях GaP. Зарегистрированные энергии активации дефектов составляют 0.21, 0.30 и 0.93 eV ниже дна зоны проводимости. Высказано предположение о природе обнаруженных дефектов.

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FSRM-2020-0004).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] L.N. Dvoretckaia, A.D. Bolshakov, A.M. Mozharov, M.S. Sobolev, D.A. Kirilenko, A.I. Baranov, V.Yu. Mikhailovskii, V.V. Neplokh, I.A. Morozov, V.V. Fedorov, I.S. Mukhin, Solar Energy Mater. Solar Cells, **206**, 110282 (2019). DOI: 10.1016/j.solmat.2019.110282
- [2] A.I. Baranov, J.-P. Kleider, A.S. Gudovskikh, A. Darga, E.V. Nikitina, A.Yu. Egorov, J. Phys. Conf. Ser., **741** (1), 012077 (2016). DOI: 10.1088/1742-6596/741/1/012077
- [3] A.I. Baranov, A.S. Gudovskikh, A.Yu. Egorov, S. LeGall, D.A. Kudryashov, J.-P. Kleider, J. Appl. Phys., **128** (2), 023105 (2020). DOI: 10.1063/1.5134681
- [4] A.I. Baranov, A.S. Gudovskikh, D.A. Kudryashov, A.A. Lazarenko, I.A. Morozov, E.V. Nikitina, E.V. Pirogov, M.S. Sobolev, K.S. Zelentsov, A.Yu. Egorov, A. Darga, S. LeGall, J.-P. Kleider, J. Appl. Phys., **123** (16), 161418 (2018). DOI: 10.1063/1.5011371
- [5] J.D. Song, Y.-W. Ok, J.M. Kim, Y.T. Lee, T.-Y. Seong, J. Appl. Phys., **90** (10), 5086 (2001). DOI: 10.1063/1.1412267
- [6] S.J. Kim, K. Asahi, K. Asami, M. Takemoto, M. Fudeta, S. Gonda, Appl. Surf. Sci., **130-132**, 729 (1998). DOI: 10.1016/S0169-4332(98)00145-7

- [7] R. Balasubramanian, V. Sichkovskiy, C. Corley-Wiciak, F. Schnabel, L. Popilevsky, G. Atiya, I. Khanoknkin, A.J. Willoger, O. Eyal, G. Eisenstein, J.P. Reithmaier, *Semicond. Sci. Technol.*, **37** (5), 055005 (2022). DOI: 10.1088/1361-6641/ac5d10
- [8] M.-S. Park, M. Rezaeei, I. Nia, R. Brown, S. Bianconi, C.L. Tan, H. Mohseni, *Opt. Mater. Express*, **8** (2), 413 (2018). DOI: 10.1364/OME.8.000413
- [9] P. Dhingra, P. Su, B.D. Li, R.D. Hool, A.J. Muhowski, M. Kim, D. Wasserman, J. Dallesasse, M.L. Lee, *Optica*, **8** (11), 1495 (2021). DOI: 10.1364/OPTICA.443979
- [10] D.S. Frolov, V.I. Zubkov, *Semicond. Sci. Technol.*, **31** (12), 125013 (2016). DOI: 10.1088/0268-1242/31/12/125013
- [11] Г.И. Кольцов, С.Ю. Юрчук, В.Д. Алешин, Ю.И. Кунакин, *ФТП*, **24** (5), 782 (1990).
- [12] P. Kamiński, W. Strupiński, K. Roszkiewicz, *J. Cryst. Growth.*, **108** (3-4), 699 (1991). DOI: 10.1016/0022-0248(91)90250-9
- [13] A.V. Skazochkin, Yu.K. Krutogolov, Yu.I. Kunakin, *Semicond. Sci. Technol.*, **10** (5), 634 (1995). DOI: 10.1088/0268-1242/10/5/011