

## Гетеропереходы собственный окисел $p\text{-GaSb}(\text{O}_x)/n\text{-GaSb}$ : безвакуумный процесс и фотоэлектрические свойства

© В.Ю. Рудь\*, Ю.В. Рудь<sup>†</sup>, Е.И. Теруков<sup>+</sup>, Т.Н. Ушакова<sup>+</sup>, Г.А. Ильчук<sup>•</sup>

\* Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, 195257 Санкт-Петербург, Россия

<sup>†</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>•</sup> Национальный университет „Львівська політехніка“ 790000 Львов, Украина

(Получена 17 июля 2013 г. Принята к печати 19 августа 2013 г.)

Предложена новая безвакуумная технология и впервые получены анизотипные фоточувствительные гетеропереходы собственный окисел одного из узкозонных полупроводников  $A^{III}B^V$  — бинарного соединения  $p\text{-GaSb}(\text{O}_x)/n\text{-GaSb}$ . В основу развитого технологического процесса положено приповерхностное термическое взаимодействие кристалла GaSb с компонентами нормальной воздушной атмосферы земного шара. На основании проведенных в работе оригинальных физико-технологических исследований взаимодействия в системе GaSb/(воздушная среда земного шара) установлено, что полученные таким образом пленки собственного окисла  $p\text{-GaSb}(\text{O}_x)$  проявляют высокую адгезию по отношению к поверхности исходного антимонида галлия  $n\text{-GaSb}$ . В представленной работе впервые выполнены измерения стационарных вольтамперных характеристик и спектральных зависимостей относительной квантовой эффективности фотопреобразования полученных гетеропереходов  $p\text{-GaSb}(\text{O}_x)/n\text{-GaSb}$ , на основании которых обсуждаются закономерности токопереноса и фоточувствительности. В выполненной работе впервые обнаружена и реализована новая возможность применения процесса безвакуумного термического окисления пленок GaSb при создании фотодетекторов оптического излучения на подложках из гомогенных кристаллов антимонида галлия  $n\text{-GaSb}$ .

### 1. Введение

До настоящего времени гетеропереходы (ГП) инфракрасного спектрального диапазона в основном формировались обычными для полупроводниковой электроники методами жидкостной, газофазной и молекулярно-пучковой вакуумной эпитаксии на поверхности монокристаллических подложек GaSb, которые размещались в вакуумированной ростовой камере [1,2]. Настоящая работа представляет собой последовательное развитие перечисленных выше технологий получения ГП в направлении их существенного упрощения, обеспечиваемого вытекающим из возможностей безвакуумной технологии понижением коммерческой стоимости процессов формирования и соответственно расширения практических применений в электронике ГП  $p\text{-Ox}/n\text{-GaSb}$ .

### 2. Получение гетеропереходов $p\text{-Ox}/n\text{-GaSb}$

Фотопреобразовательные гетеропереходные структуры указанного типа создавались на исходных электрически однородных монокристаллических подложках GaSb  $n$ -типа проводимости с концентрацией свободных электронов  $n \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$  при  $T = 300 \text{ К}$ . Столь высокая концентрация свободных электронов обеспечивалась примесным легированием исходной для синтеза шихты чистым теллуром (99,999 вес.% Te). Монокристаллы GaSb  $n$ -типа проводимости выращивались направленной

кристаллизацией близкого к стехиометрии антимонида галлия расплава с привлечением примесного легирования этого бинарного соединения атомами теллура в процессе направленной кристаллизации.

На основании выполненных микрорентгеноспектральных исследований локального распределения компонент в выращенных монокристаллах GaSb было установлено, что их атомный состав соответствует стехиометрическому составу данного бинарного соединения.

Проведенные измерения рентгеновских отражений выращенных монокристаллов  $n\text{-GaSb}$  показали, что они отвечают модели объемно-центрированной кубической решетки с параметром элементарной ячейки  $a \approx 6.00 \pm 0.009 \text{ \AA}$ , что хорошо совпадает с имеющимися в литературе данными для кристаллов антимонида галлия [3,4]. Для создания ГП на основе антимонида галлия в данной работе была впервые реализована попытка использования метода термообработки исходных монокристаллических пластин  $n\text{-GaSb}$  непосредственно в естественной воздушной атмосфере Земли. Поверхность исходных пластин  $n\text{-GaSb}(\text{Te})$  в этих экспериментах использовалась двух типов. В одном из них применялся метод скальвания монокристаллов в окружающей воздушной среде, позволяющий получать пластины GaSb с плоскостями (100) и (111), а также с достигнутой механической шлифовкой произвольной кристаллографической ориентацией. Последующая термообработка пластин GaSb с плоскостями (100) и (111), а также механически полированных с произвольной кристаллографической ориентацией плоскостей при фиксированной температуре термообработки показала, что

<sup>†</sup> E-mail: yuryrud@mail.ioffe.ru

в этих экспериментах на приготовленных кристаллографических плоскостях происходит воспроизводимое образование близких по качеству и окраске тонких пленок. Последняя особенность позволяет предполагать, что кристаллографическая ориентация подложек GaSb в формировании окисных пленок на поверхности пластин GaSb(Ox) определяющей роли не играет. Процесс термообработки кристаллов GaSb в присутствии воздушной атмосферы Земли, как правило, приводит к образованию окисной пленки на всей наружной поверхности прошедших термообработку подложек антимонида галлия, которые в итоге такой термообработки оказались однородно покрытыми тонкими интерференционными ( $d_1 \approx 1$  мкм) пленками. Эти пленки при их освещении интегральным излучением лампы накаливания в выбранных условиях термообработки воспроизводимо окрашивались в желто-золотистый цвет и воспроизводимо проявляли высокую адгезию в отношении поверхности разработанных режимов термообработки кристаллов GaSb в нормальной воздушной атмосфере Земли. При этом важно резюмировать, что окраска возникающих на всех прошедших термообработку подложках GaSb пленках определялась только условиями их термообработки. Особо отметим также и такой важный факт, который сводится к тому, что при переводе процессов термообработки пластин GaSb *n*- и *p*-типа проводимости из земной атмосферы в вакуум ( $\leq 10^{-3}$  мм рт.ст.) какие-либо интерференционные пленки на поверхности подложек GaSb уже не возникали. С учетом этой закономерности мы имеем все основания сформулировать заключение о том, что обнаружение интерференционных пленок на прошедших термообработку подложках GaSb есть не что иное, как результат проявления именно процессов поверхностного окисления исходных подложек GaSb под влиянием их взаимодействия с окружающей земной шар воздушной средой и, конечно же, в первую очередь, с кислородом.

Представленные выше результаты исследований также показали, что окраска пленок собственного окисла *p*-Ox, образующихся в приповерхностной области пластин *p*-GaSb в основном определяется выбором (*a*) температуры и (*b*) времени термообработки исходных пластин GaSb, что дает возможности связывать обнаруженную нами трансформацию в свойствах приповерхностных пленок, которые определяются не только температурой термообработки, но и составом окружающей земной шар воздушной среды. Анализ выполненных исследований в целом показал, что полученные результаты являются полностью воспроизводимыми и одновременно свидетельствуют также о достаточно высокой стабильности параметров воздушной атмосферы земли за время протекающих в ней технологических процессов.

В итоге осуществления процессов самоорганизованного окисления исходно гомогенная пластина GaSb покрывается сплошной и достаточно тонкой ( $\leq 1$  мкм) пленкой собственного окисла GaSb(Ox), а затем путем

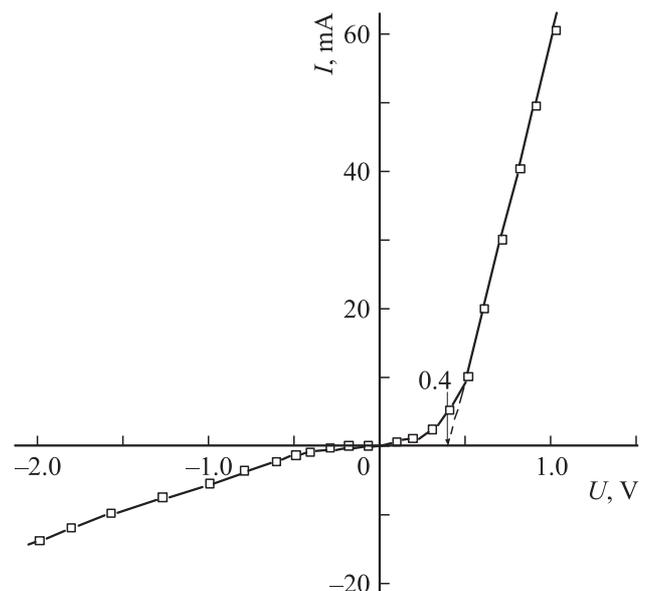
механической шлифовки или химического травления удаляется со всех плоскостей, за исключением одной и наиболее совершенной окисной пленки.

### 3. Фотоэлектрические свойства анизотипных гетеропереходов *p*-Ox/*n*-GaSb

Средние размеры полученных гетеропереходов *p*-GaSb(Ox)/*n*-GaSb обычно составляли  $5 \times 5$  мм и в конечном счете определялись размерами и кристаллографической ориентацией имеющихся исходных для создания ГП подложек *n*-GaSb. Эти параметры ГП принципиально не ограничены и определяются только размерными возможностями технологии получения гомогенных подложек *n*-GaSb. В качестве материала для омических контактов к подложкам *n*-GaSb применялся чистый индий, а на поверхность пленок *p*-Ox наносился слой меди или контактол на основе серебра.

Измерения стационарных ВАХ анизотипных ГП *p*-Ox/*n*-GaSb воспроизводимо обнаруживают их четкое выпрямление. На рис. 1 приведена типичная ВАХ одного из ГП *p*-Ox/*n*-GaSb. Пропускному направлению во всех исследованных ГП соответствовала отрицательная полярность приложенного к подложкам *n*-GaSb напряжения смещения  $U$ . Коэффициент выпрямления  $K$  первых ГП *p*-Ox/*n*-GaSb оценен из отношений величин токов пропускного к запорному направлениям.

Для лучших из созданных ГП при напряжениях смещения  $U \approx 1$  В коэффициент  $K$  достигал значения  $\sim 40$  при  $T = 300$  К. Начальный участок прямых ветвей ВАХ



**Рис. 1.** Стационарная ВАХ ГП *p*-Ox/*n*-GaSb (образец N 14-1,  $T = 300$  К). Пропускное направление ГП отвечает отрицательной полярности напряжения внешнего смещения на подложке ГП *n*-GaSb.

впервые созданных ГП  $p\text{-Ox}/n\text{-GaSb}$  (рис. 1) в диапазоне напряжений смещения  $U < 0.6\text{ В}$  следует известному диодному

$$I = I_S \exp(eU/\beta kT - 1), \quad (1)$$

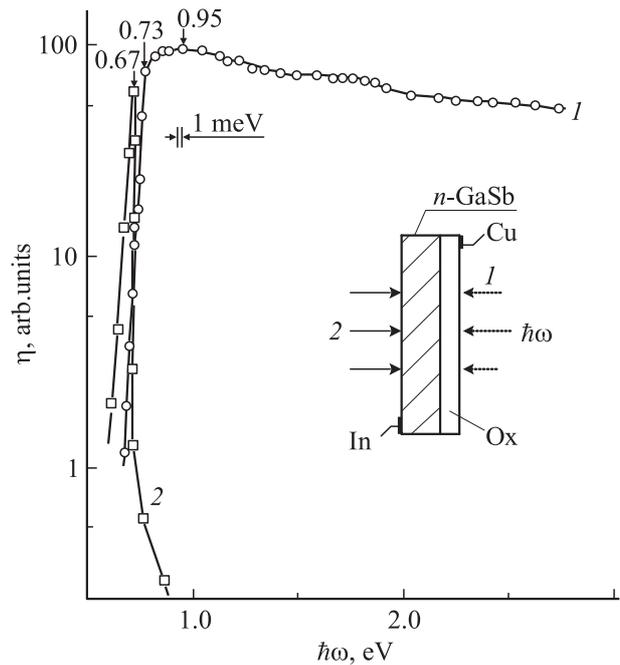
где ток насыщения  $I_S$  на первых полученных безвакуумных ГП  $p\text{-Ox}/n\text{-GaSb}$  лежит в пределах  $10^{-7} - 10^{-8}\text{ А}$  ( $T = 300\text{ К}$ ), а диодный показатель  $\beta \approx 4$ , что позволяет впервые высказать предположение о рекомбинационной природе токопрохождения [6] в полученных безвакуумных ГП.

#### 4. Фоточувствительность ГП $p\text{-Ox}/n\text{-GaSb}$

Как показали измерения, освещение полученных ГП при их освещении естественным излучением вызывает появление фотонапряжения, причем кристалл подложки  $n\text{-GaSb}$  во всех измеренных ГП заряжается отрицательно, что соответствует направлению выпрямления в этих структурах. Как показали измерения фотонапряжения, его знак во всей спектральной области фоточувствительности полученных ГП сохраняется неизменным и поэтому изменения положения светового зонда вдоль фоточувствительной площади структур не влияют на его величину. Максимальные вольтовая и токовая фоточувствительности полученных ГП достигают  $\sim 150\text{ мВ/Вт}$  и  $20\text{ мА/Вт}$  соответственно и наблюдаются, как правило, при освещении ГП со стороны пленки  $p\text{-Ox}$ .

Как следует из рис. 2, существенную роль в формировании спектральных зависимостей относительной квантовой эффективности фотопреобразования  $\eta(h\nu)$  играет геометрия освещения полученных ГП. Действительно, при освещении ГП со стороны окисной пленки спектр фоточувствительности полученных ГП оказывается наиболее широкополосным (рис. 2, кривая 2). Резкий экспоненциальный рост фоточувствительности проявляется при энергии фотонов  $h\nu > 0.68\text{ эВ}$  ( $300\text{ К}$ ), а кроме этого в спектрах  $\eta(h\nu)$  можно выделить хорошо воспроизводимый для разных ГП излом при  $h\nu \approx 0.78\text{ эВ}$ , что в соответствии с правилом Гартнера позволяет по спектрам  $\eta(h\nu)$  оценить ширину запрещенной зоны  $n\text{-GaSb}$   $E_G \approx 0.78\text{ эВ}$  при  $T = 300\text{ К}$ . Из рис. 2 также вытекает важный вывод о том, что при  $h\nu > 0.73\text{ эВ}$  фоточувствительность ГП сохраняется на высоком уровне и не проявляет выраженного спада  $\eta$  в широкой спектральной области вплоть до  $h\nu \approx 2.8\text{ эВ}$  (рис. 2, кривая 1). Указанная особенность также не противоречит предположению о достаточно высоком уровне совершенства переходной области  $p\text{-Ox}/n\text{-GaSb}$ .

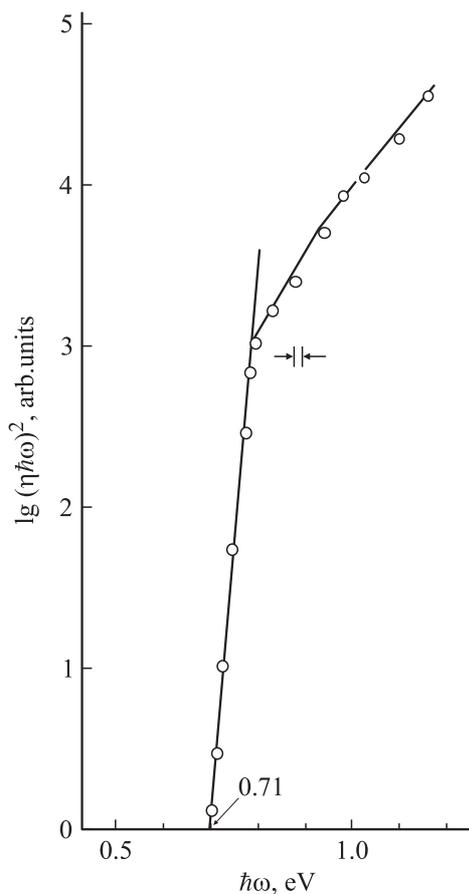
Поверхности пластин  $n\text{-GaSb}$ , как правило, после обработки в полирующем травителе промывались в дистиллированной воде и тщательно просушивались. Выбранные за основу при сопоставлении результатов исследований режимы термообработки пластин  $n\text{-GaSb}$



**Рис. 2.** Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности ГП  $p\text{-Ox}/n\text{-GaSb}$  в естественном излучении при  $T = 300\text{ К}$  и освещении со стороны окисной пленки  $p\text{-Ox}$  (кривая 1), а также кристалла подложки  $n\text{-GaSb}$  (Te) (кривая 2).

в воздушной среде подтвердили воспроизводимое образование на прошедших термообработку пластинах однородно окрашенных в желто-золотистый цвет тонких интерференционных пленок ( $d_1 \approx 0.5 - 1\text{ мкм}$ ). При этом также следует указать, что созданные пленки обладают высокой адгезией по отношению к поверхности подложек GaSb. Принципиально при этом подчеркнуть, что перевод процесса термообработки пластин GaSb из воздушной среды в вакуум прерывает процесс образования желто-золотистых интерференционных пленок на пластинах GaSb. Этот факт дает основания высказать предположение о том, что явление образования интерференционных пленок на поверхности пластин GaSb  $n$ - и  $p$ -типа проводимости есть не что иное, как результат протекания процессов приповерхностного окисления исходных пластин GaSb, отражающих взаимодействие атомов подложки GaSb с кислородом воздушной среды. Как только из реакционного объема откачиваются воздушная среда и находящиеся в ее составе атомы кислорода, процесс образования окисной пленки GaSb прерывается и, как следствие, какие-либо изменения на поверхности подложек также завершаются.

Для создания ГП  $p\text{-Ox}/n\text{-GaSb}$  после окончания процесса окисления подложек  $n\text{-GaSb}$  осуществлялось химическое травление окисленных плоскостей подложки со всех оставшихся граней подложки, но за исключением одной, которая была определена среди имевшихся как наиболее совершенная окисная пленка. Последнее



**Рис. 3.** Спектральная зависимость  $(\eta\hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$  для гетероперехода  $p\text{-Ox}/n\text{-GaSb}$  (Te) при  $T = 300$  К. Образец 18-1. Освещение со стороны пленки  $p\text{-Ox}$ .

достигалось в результате „закрытия“ выбранной окисленной грани  $p\text{-Ox}$  химически стойким лаком.

На рис. 3 приведены также результаты первых измерений и суммирующего анализа длинноволнового края фотоактивного поглощения  $(\eta\hbar\omega)^2$  созданных ГП  $p\text{-GaSb(Ox)}/n\text{-GaSb}$  в диапазоне энергий падающих фотонов  $\hbar\omega = 0.7\text{--}1.3$  эВ. Эти результаты показали, что в координатах  $(\eta\hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$  экспериментальные зависимости линейризуются, что с учетом теории фундаментального оптического поглощения позволяет связать их с прямыми межзонными переходами, тогда как путем экстраполяции произведения  $(\eta\hbar\omega)^2$  на нуль получаем значение ширины запрещенной зоны для межзонных прямых оптических переходов  $E_G^d = 0.7$  эВ при  $T = 300$  К, что удовлетворительно согласуется с литературными данными [4,5].

Таким образом, в результате осуществления пионерских исследований процессов термического взаимодействия антимонида галлия с компонентами воздушной оболочки земного шара в представленной работе были впервые вскрыты возможности создания на основе бинарного соединения GaSb новых фотопреобразователей оптического излучения.

В заключение авторы работы выражают признательность проф. Ю.П. Яковлеву за любезное предоставление для исследований монокристаллов  $n\text{-GaSb}$  и полезное обсуждение полученных результатов.

## Список литературы

- [1] Zh.I. Alferov, V.M. Andreev, N.N. Ledentsov. 1918–1998 *Ioffe Institute*. 1918–1998. *Development and Research Activities* (St. Petersburg, 1998) P. 285.
- [2] В.П. Хвостиков, С.В. Сорокина, О.А. Хвостикова, Н.Х. Тимошина, Н.С. Потапович, Б.Я. Бер, Д.Ю. Казанцев, В.М. Андреев. ФТП, **47** (2), 273 (2013).
- [3] *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ* Справочник, под ред. акад. РАН А.В. Новоселовой. М., Наука, 1979).
- [4] П.И. Баранский, В.П. Клочков, И.В. Потыкевич. *Полупроводниковая электроника*. Справочник (Киев, Наук. думка 1975).
- [5] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов*: В 2-х кн. Пер. с англ. под. академика РАН Р.А. Суриса. 2-е изд. перераб. и доп., (М., Мир, 1984).
- [6] Т. Ламперт, П. Марк. *Инжекционные токи в твердых телах* (М., Мир, 1973).

Редактор Т.А. Полянская

## $p\text{-GaSb(Ox)}/n\text{-GaSb}$ heterojunctions: nonvacuum creation and photosensitivity properties

V.Yu. Rud\*, Yu.V. Rud<sup>+</sup>, E.I. Terykov<sup>+</sup>,  
T.N. Ushakova<sup>+</sup>, G.A. Ilchuk<sup>•</sup>

\* St. Petersburg State Polytechnical University,  
195251 St. Petersburg, Russia

+ Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

• National University „Lvivska Polytechnica“,  
790000 Lviv, Ukraine

**Abstract** The new technology of the thermal oxidation of GaSb single crystals with surround air environment was created the first photosensitive  $p\text{-GaSb(Ox)}/n\text{-GaSb}$  heterostructures. The results of measuring the first spectrum of the relative quantum photoconversion efficiency of  $p\text{-GaSb(Ox)}/n\text{-GaSb}$  structures are presented. It is shown that these structures is observed wide band photoconverters dependence. In conclusion was drawn that new  $p\text{-GaSb(Ox)}/n\text{-GaSb}$  structures have potential application to use as the widerband photoconverters of optical radiations.