

Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования и науки
«Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет
имени Ж.И. Алферова Российской академии наук»

На правах рукописи



Голтаев Александр Сергеевич

РАЗРАБОТКА, СОЗДАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИНФРАКРАСНЫХ
ФОТОДЕТЕКТОРОВ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОСТРУКТУР НИТЕВИДНЫХ
НАНОКРИСТАЛЛОВ InAs(P) НА КРЕМНИИ

1.3.11. Физика полупроводников

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
к.ф.-м.н. Можаров Алексей Михайлович

Санкт-Петербург

2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. Детекторы инфракрасного излучения: развитие и современные решения.....	14
1.1 Исторический обзор ИК-детекторов	14
1.2 Развитие ИК-детекторов на основе ННК	18
1.3 ИК-детекторы на основе ННК In(As,P)	26
1.4 Выводы к главе 1	31
ГЛАВА 2. Численное моделирование оптических и электрофизических свойств гетероструктур на основе ННК InAs на Si подложке.....	33
2.1 Расчет оптических свойств упорядоченных вертикально ориентированных массивов ННК InAs на Si подложке	33
2.2 Расчет процессов разделения носителей заряда в фотодетекторах на основе ННК InAs(P) на Si подложке.....	41
2.2.1 Гетероструктуры InAs/Si.....	41
2.2.2 Гетероструктуры n-i-p и p-i-n InAs	47
2.2.3 Гетероструктуры InAsP/Si.....	54
2.3 Выводы к главе 2	57
ГЛАВА 3. Эпитаксиальный рост и характеристика массивов ННК InAs(P). 59	59
3.1 Синтез массивов ННК InAs(P) на Si подложках	60
3.1.1 Рост самоорганизованных массивов ННК InAs(P)/p-Si.....	61
3.1.2 Рост самоорганизованных массивов ННК InAs/Si с p-i-n и n-i-p структурой	64
3.1.3 Рост упорядоченных массивов ННК InAs/Si.....	65
3.2 Морфологические, структурные и оптические характеристики массивов ННК InAs(P) на Si подложках.....	67
3.2.1 Морфология массивов ННК.....	67
3.2.2 Структурные и оптические свойства ННК InAs(P).....	69
3.2.3 Анализ отражательной способности упорядоченных массивов ННК .	75

3.3 Выводы к главе 3	78
ГЛАВА 4. Технология изготовления фотодетекторов на основе массивов ННК InAs(P).....	79
4.1 Анализ проводимости одиночных ННК.....	79
4.2 Создание фотодетекторов на основе массивов ННК InAs(P) на Si подложках	83
4.3 Выводы к главе 4	90
ГЛАВА 5. Исследование вольт-амперных и спектральных характеристик фотодетекторов на основе ННК InAs(P).....	91
5.1 Влияние пассивации гетерограницы на электрофизические характеристики фотодетекторов.....	91
5.2 Электрофизические и спектральные характеристики фотодетекторов на основе ННК InAs(P) на Si подложке.....	94
5.2.1 Характеристики фотодетекторов на основе ННК InAs/p-Si.....	94
5.2.2 Характеристики фотодетекторов на основе ННК p-i-n и n-i-p InAs/Si	97
5.2.3 Характеристики фотодетекторов на основе ННК InAsP/p-Si.....	100
5.3 Выводы к главе 5	107
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	109
БЛАГОДАРНОСТИ.....	112
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	113
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	114

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые гетероструктуры A^3B^5 являются ключевыми материалами для создания высокоэффективных фотодетекторов, применяемых в телекоммуникационных системах и оптоэлектронных устройствах [1]. В настоящее время все более актуальной становится разработка фотодетекторов, работающих в ближнем инфракрасном (ИК) диапазоне [2], который востребован в ряде областей: от химического и геологического анализа [2,3] до биомедицинской визуализации [4,5]. В частности, низкое рэлеевское рассеяние в атмосферном окне пропускания (1,6 - 1,7 мкм) делает ИК-детекторы перспективными для приложений детектирования света и определения дальности [6,7]. Кроме того, полосы поглощения воды и парниковых газов (2,5 - 2,9 мкм) находящиеся в пределах этого диапазона, открывают возможности для дистанционного зондирования и спутникового мониторинга Земли [8,9]. В биомедицине фотодетекторы, работающие в окне прозрачности тканей головного мозга (1,6 - 1,9 мкм), обеспечивают более эффективную регистрацию сигнала при визуализации, по сравнению с традиционно используемым излучением во флуоресцентной микроскопии [10].

Среди соединений A^3B^5 , арсенид индия (InAs) выделяется высокой подвижностью электронов ($\mu \leq 4 \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$) и малой шириной запрещенной зоны ($E_g \approx 0,354 \text{ эВ}$, при $T = 300 \text{ К}$), что теоретически позволяет перекрыть диапазон детектирования до $\sim 3,5 \text{ мкм}$. Однако узкая запрещенная зона способствует повышенной термогенерации носителей, что приводит к увеличению темнового тока и снижению отношения «сигнал/шум».

Эффективным решением является переход к твердым растворам $\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$. Введение фосфора позволяет варьировать ширину запрещенной зоны от значения InAs до уровня InP ($E_g \approx 1,34 \text{ эВ}$), что обеспечивает экспоненциальное снижение собственной концентрации носителей и, как следствие, подавление темнового тока [11]. Это сопровождается смещением длинноволновой границы фотоотклика $\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$ фотодетектора от $\sim 2900 \text{ нм}$ ($x = 0$, InAs) до 900 нм ($x = 1$, InP), что позволяет варьировать рабочий спектральный диапазон прибора [12].

Поскольку скорость термогенерации также пропорциональна объему активной области, фундаментальным подходом к дальнейшему снижению темнового тока является минимизация этого объема. Это становится возможным при использовании массивов нитевидных нанокристаллов (ННК). Благодаря их геометрии (высокому отношению длины к диаметру), в вертикально ориентированных массивах ННК проявляются волноводные и резонансные эффекты, которые приводят к увеличению эффективного сечения оптического захвата [13,14]. Это также способствует снижению уровня темнового тока при сохранении фоточувствительности.

Кроме того, малая площадь контакта ННК с подложкой обеспечивает эффективную релаксацию упругих напряжений, позволяя интегрировать A^3B^5 структуры на дешевые кремниевые подложки [15–17]. При этом критически важным является выбор метода синтеза: для совместимости с кремниевыми технологиями необходимо исключить использование золотого катализатора. Поскольку золото может образовывать глубокие ловушки в кремнии [18], встраиваться в решетку ННК [19] и вызывать непреднамеренное легирование ННК кремнием [20]. Кроме того, применение золотых катализаторов может приводить к нежелательному наклонному росту [21]. Это требование накладывает ограничения на использование InGaAs. Несмотря на его широкое распространение в ИК-оптоэлектронике рост массивов ННК InGaAs на кремнии, как правило, требует применения золотых катализаторов для контроля состава и кристаллической структуры, что делает их непригодными для монолитной интеграции. Выращивание же безкаталитических ННК InGaAs сопряжено с проблемами однородности состава и фазовым расслоением.

В связи с этим альтернативным направлением является разработка фотоприемных структур на основе ННК InAs(P), выращиваемых по самоиндуцированному механизму [22,23]. Согласно моделированию [11], массивы ННК InAsP демонстрируют обнаружительную способность порядка 10^{13} см·Гц^{1/2}·Вт⁻¹ при $\lambda \approx 1,55$ мкм, сопоставимую с лучшими тонкопленочными структурами InGaAs. В случае метаморфных эпитаксиальных структур в

длинноволновом диапазоне (1,6 - 2,3 мкм) интегральная спектральная чувствительность фотодетектора на основе InAsP на 15 % выше, чем у InGaAs [24].

Таким образом, использование массивов ННК InAs(P), выращенных по самоиндуцированному механизму на Si подложках, в качестве активной области требует комплексного исследования их структурных, электрических и оптических свойств и является перспективным направлением для создания ИК-фотодетекторов нового поколения. Все вышесказанное раскрывает важность и актуальность тематики диссертационной работы для современной науки и технологии полупроводниковых материалов и устройств.

Цель работы

Целью диссертационной работы является разработка, теоретическое и экспериментальное исследование оптоэлектронных свойств фотодетекторов на основе вертикально ориентированных массивов нитевидных нанокристаллов InAs(P), выращенных на кремниевых подложках.

Задачи работы

1. Численное моделирование оптических свойств упорядоченных вертикально ориентированных массивов ННК InAs на Si подложке с целью определения оптимальных геометрических параметров, обеспечивающих максимальное поглощение излучения в рабочем спектральном диапазоне.
2. Численное моделирование процессов разделения носителей заряда в фотодетекторах на основе ННК InAs(P) на Si подложке. Оценка величин темнового тока и квантовой эффективности структур.
3. Исследование морфологических, структурных и оптических характеристик массивов ННК InAs(P) на Si подложках.
4. Разработка технологического маршрута и изготовление экспериментальных образцов фотодетекторов на основе вертикальных массивов ННК InAs(P) на Si подложках.

5. Комплексное исследование электрофизических и спектральных характеристик фотодетекторов на основе вертикальных массивов ННК InAs(P) на Si подложках при различных температурах.

Научная новизна работы

1. Впервые показано, что упорядоченные массивы ННК InAs (период 1,5 мкм), сформированные методом микросферной литографии, обеспечивают подавление коэффициента отражения более чем в 18 раз относительно пленочных структур, достигая минимума $\sim 0,4\%$ (при $\lambda=2000$ нм).

2. Впервые выполнено сравнительное численное моделирование фотодетекторов на основе аксиальных гетероструктур ННК n- InAs/i-InAs/p-Si (n-i-p) и p-InAs/i-InAs/n-Si (p-i-n). Установлено, что при понижении температуры с 300 К до 150 К квантовая эффективность n-i-p структуры возрастает с 40% до 80%. В то же время, рост квантовой эффективности p-i-n структуры ограничен диапазоном 40-60%, что объясняется ее большей чувствительностью к уменьшению диффузионной длины носителей, а также усиленной рекомбинацией дырок вблизи гетерограницы из-за наличия обогащенной электронами области.

3. Впервые экспериментально установлено, что омический характер ВАХ радиальных гетероструктур p-InAs/i-InAs/n-Si обусловлен сменой типа основных носителей на поверхности ННК вследствие пиннинга уровня Ферми в зоне проводимости.

4. Впервые созданы и исследованы в диапазоне 100-300 К фотодетекторы на основе радиальных гетероструктур n-InAs/i-InAs/p-InAs на подложке p-Si.

5. Впервые созданы фотодетекторы на основе ННК твердого раствора InAs_{0,8}P_{0,2} на Si подложках и продемонстрирована их фоточувствительность в ближнем ИК-диапазоне (1000-2300 нм) при комнатной температуре.

Теоретическая и практическая значимость результатов

1. На основании численного моделирования установлены закономерности влияния геометрических параметров массивов ННК InAs на

спектральные характеристики поглощения и отражения в ближнем ИК-диапазоне. Показано, что за счет эффектов локализации света эквивалентное тонкой пленке поглощение достигается при меньшем объеме полупроводникового материала, составляющем от 0,7% до 35% объема пленки (в зависимости от длины волны).

2. Теоретически обосновано, что использование геометрии ННК InAs позволяет при сохранении уровня поглощения, сопоставимого с тонкой пленкой, существенно уменьшить объем активной области, что обеспечивает снижение темнового тока на 1-3 порядка.

3. Установлено, что применение водородной пассивации гетерограницы InAs/Si является эффективным методом подавления темнового тока в фотодетекторах на основе ННК. Данный результат показывает, что величина темнового тока в исследуемых структурах зависит от плотности состояний на гетерогранице.

4. Интерпретирован механизм формирования омических вольт - амперных характеристик в радиальных гетероструктурах p- InAs/i- InAs/n- Si. Установлено, что причиной отсутствия выпрямляющего эффекта является смена типа основных носителей заряда на поверхности ННК, приводящая к шунтированию p-n перехода поверхностными каналами проводимости.

5. На основании численного расчета установлено, что минимальная высота ННК InAs, обеспечивающая поглощение ближнего ИК-излучения ($\lambda = 1550$ нм) на уровне не ниже 63%, составляет 1500 нм.

6. В результате численного моделирования установлено, что для формирования фотодиодной структуры на основе ННК InAs(P) необходимо использовать кремниевую подложку дырочного типа проводимости с уровнем легирования не ниже 10^{16} см⁻³.

7. Фотодетектор на основе самоорганизованного массива вертикально ориентированных нитевидных нанокристаллов с радиальной гетероструктурой p-InAs/i-InAs/p-InAs, со средним диаметром $0,2 \pm 0,04$ мкм, высотой $2,7 \pm 0,6$ мкм и поверхностной плотностью $2,12 \pm 0,42$ мкм⁻², эпитаксиально выращенный на

подложке p-Si, демонстрирует фоточувствительность в спектральном диапазоне 1000 - 2300 нм с максимумом внешней квантовой эффективностью не менее 0,25% при температуре 100 К.

8. Созданы фотодетекторы на основе ННК $\text{InAs}_{0.8}\text{P}_{0.2}$ на кремниевых подложках, продемонстрировавшие работоспособность и чувствительность в ближнем ИК-диапазоне ($\lambda = 1100 - 2300$ нм) при комнатной температуре.

Методология и методы исследования

1. Численное моделирование в среде COMSOL Multiphysics: анализ оптических свойств массивов ННК и электрофизических характеристик фотодиодов на их основе.

2. Молекулярно-пучковая эпитаксия: рост массивов нитевидных нанокристаллов InAs(P) на Si (111) подложках.

3. Структурная характеристика: сканирующая и просвечивающая электронные микроскопии, рентгеновская дифракция, низкотемпературная фотолюминесценция, энергодисперсионный анализ.

4. Постростовая обработка: фотолитография и вакуумные методы осаждения для формирования контактов и диэлектрических покрытий.

5. Низкотемпературные измерения: исследование вольт-амперных характеристик, спектральной чувствительности и квантовой эффективности в широком температурном диапазоне.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты численного моделирования показывают, что гексагонально упорядоченный массив вертикально ориентированных нитевидных нанокристаллов InAs , расположенный на подложке Si и характеризующийся диаметром $0,42 \pm 0,15$ мкм, периодом следования $1,4 \pm 0,35$ мкм и высотой не менее 1,5 мкм, обеспечивает поглощение инфракрасного излучения при нормальном падении в спектральном диапазоне 1,5 - 2,0 мкм на уровне не менее 71%.

2. Массив упорядоченных вертикально ориентированных нитевидных нанокристаллов InAs с диаметром $0,28 \pm 0,06$ мкм, высотой $7,7 \pm 1,8$ мкм и периодом $1,54 \pm 0,02$ мкм, эпитаксиально выращенный на подложке Si, обладает коэффициентом отражения не более 1,7% при нормальном падении в спектральном диапазоне длин волн 700 - 2500 нм.

3. Фотодетектор на основе самоорганизованного массива вертикально ориентированных нитевидных нанокристаллов $\text{InAs}_{0,8}\text{P}_{0,2}$ со средним диаметром $0,32 \pm 0,13$ мкм, высотой $3,60 \pm 0,85$ мкм и поверхностной плотностью $1,5 \pm 0,3$ мкм², эпитаксиально выращенного на подложке p-Si по самоиндуцированному механизму, демонстрирует фоточувствительность в спектральном диапазоне 1 - 2,3 мкм с максимумом внешней квантовой эффективности 19 % при комнатной температуре.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных в диссертации результатов подтверждается использованием апробированных методик проведения экспериментальных и теоретических исследований. Экспериментальные измерения, выполненные с применением современного высокоточного оборудования, были многократно воспроизведены на серии образцов, что обеспечивает их повторяемость. Наблюдается согласованность между расчетными и экспериментальными данными. Основные результаты работы представлены на российских и международных научных конференциях и опубликованы в рецензируемых изданиях, индексируемых в базах данных РИНЦ, ВАК, Scopus и Web of Science.

Апробация работы

Материалы диссертации были представлены на международных и российских конференциях:

1. Российская конференция и школа молодых ученых по актуальным проблемам полупроводниковой фотоэлектроники (с участием иностранных

ученых) ФОТОНИКА 2021, 4-8 октября 2021 г., ИФП СО РАН им. А.В.Ржанова, Новосибирск

2. IV Международная научная конференция "Наука будущего - наука молодых" Москва 17.11.2021 - 20.11.2021

3. XXIII Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике, Санкт - Петербург, 22.11.2021-26.11.2021

4. 9th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures May, 24-27, 2022

5. 10th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures May, 23-26, 2023

6. Молодежная Школа по физике конденсированного состояния (Школа ФКС-2024) 11 - 15 марта 2024 года, Ленинградская область»

Публикации

По теме диссертации опубликовано 6 работ в журналах, индексируемых в WoS и Scopus, в том числе 2 научные работы в изданиях, входящих в Перечень ВАК РФ, получен 1 патент на полезную модель и 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Список публикаций по теме диссертации

1. Goltaev A. S., Fedina S. V., Fedorov V. V., Mozharov A. M., Novikova K. N., Maksimova A. A., Baranov A. I., Kaveev A. K., Pavlov A. V., Miniv D. V., Ustimenko R. V., Vinnichenko M. Ya., Mukhin I. S., INFRARED PHOTODETECTORS BASED ON InAsP EPITAXIAL NANOWIRES ON SILICON // St. Petersburg State Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics. St. Petersburg Polytechnic University of Peter the Great, 2025. Т. 18, № 2. С. 9-21.

2. Goltaev, A. S., Novikova, K.N., Dvoretzkaya, L.N., Fedorov, V.V., Kaveev, A.K. and Mozharov, A.M. Study of Resonant Light Absorption in Hexagonally Ordered

InAs NWs // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2024. T. 18, № Suppl 1. C. S180-S185.

3. Dvoretckaia L. N., Mozharov A. M., Goltaev A. S., Fedorov V. V., Mukhin I. S. NUMERICAL SIMULATION OF OPERATING MODES OF HETEROSTRUCTURAL PHOTODIODES BASED ON INDIUM ARSENIDE NANOWIRES ON THE SILICON SUBSTRATES // St. Petersburg State Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics. St. Petersburg Polytechnic University of Peter the Great, 2024. T. 17, № 1. C. 38-46.

4. Fedina S. V., Fedorov V. V., Kaveev A. K., Goltaev A. S., Miniv D. V., D. A. Kirilenko D. V., Mukhin I. S. Formation and Relaxation of Elastic Stress in Radial InAs/InP Nanoheterostructures. Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2025. T. 19, № 5. C. 1080-1087.

5. Kaveev A. K., Fedorov V. V., Pavlov A. V., Miniv D. V., Ustimenko R. V., Goltaev A.S., Dvoretckaia L. N., Mozharov A. M., Fedina S. V., Kirilenko D. A., Vinnichenko, M. Ya., Mynbaev K. J., Mukhin I. S. Growth, Crystal Structure, and Photoluminescent Properties of Dilute Nitride InAsN Nanowires on Silicon for Infrared Optoelectronics // ACS Appl Nano Mater. American Chemical Society, 2024. T. 7, № 3. C. 3458-3467.

6. Kaveev, A.K., Fedorov, V.V., Pavlov, A.V., Miniv, D.V., Kirilenko, D.A., Nadtochiy, A., Goltaev, A. S., Malenin, A.P., Ustimenko, R.V., Karaulov, D.A. Self-induced MBE-grown InAsP nanowires on Si wafers for SWIR applications // J Mater Chem C Mater. 2025. T. 13, № 12. C. 6063-6072.

7. Гетероструктурный фотодиод для ближнего и среднего ИК-диапазона на основе нитевидных нанокристаллов арсенида-фосфида-висмутида индия на подложках кремния : патент на полезную модель 220600 U1 Российская Федерация / Можаров А. М., Голтаев А. С., Мухин И. С., Федоров В. В., Кавеев А. К., Новикова К. Н., Павлов А. В., Баранов А. И. ; правообладатель ФГБУ ВО «Академический университет им. Ж.И. Алфёрова». — № 2023115456; заявл. 13.06.2023; опубл. 25.09.2023, Бюл. № 27.

8. Программа для расчета внешней квантовой эффективности солнечных элементов: свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ 2024685877 Российская Федерация / Голтаев А. С.; правообладатель ФГБУ ВО «Академический университет им. Ж.И. Алфёрова». — № 2024684985; заявл. 28.10.2024; опубл. 02.11.2024, Бюл. № 11.

Личный вклад

Личный вклад автора является определяющим: все результаты работы получены либо лично автором, либо при его непосредственном участии. В частности, автор обосновал актуальность и научную новизну исследования, сформулировал его цель и задачи, разработал методологию их решения, осуществил анализ и систематизацию экспериментальных данных, выполнил все этапы постростовой обработки при создании ИК-фотодетекторов на основе НК InAs(P), провел комплекс электрофизических и оптических измерений образцов, а также осуществил анализ и интерпретацию полученных результатов.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка сокращений, благодарности и списка используемых источников. Работа содержит 125 страниц машинописного текста, включая 54 рисунка, 3 таблицы и библиографию из 131 наименования.

ГЛАВА 1. Детекторы инфракрасного излучения: развитие и современные решения

Развитие инфракрасной (ИК) фотоники и оптоэлектроники связано с широким спектром прикладных задач в областях спектроскопии, телекоммуникаций, навигации, дистанционного зондирования и медицины. Одним из ключевых элементов ИК-систем (тепловизоров, спектрометров, ИК-сенсоров и систем связи) являются фоточувствительные устройства, регистрирующие тепловое или квазимонохроматическое ИК-излучение объектов внешней среды. Глубокое понимание физических принципов поглощения излучения и формирования фототока в ИК-детекторах, а также эволюции используемых материалов и структур, имеет решающее значение для проектирования высокоэффективных фотоприемных устройств.

Настоящая глава посвящена рассмотрению физических принципов обнаружения ИК излучения и анализу эволюции конструкций ИК-детекторов. Приведены сведения об основных классах и механизмах работы ИК-приемников, а также об особенностях материалов с узкой запрещенной зоной, традиционно применяемых в ИК-электронике, включая их преимущества и ограничения. Особое внимание уделено причинам перехода к нитевидным нанокристаллам, используемым в качестве активной области фотодетекторов. Рассмотрены особенности реализации р-п-переходов в НК InAs(P).

1.1 Исторический обзор ИК-детекторов

11 февраля 1800 года английский астроном и оптик Уильям Гершель провел эксперимент, который стал отправной точкой в изучении ИК излучения. Используя стеклянную призму, он разложил солнечный свет на спектр и измерил температуру в разных его областях с помощью термометров. Схема эксперимента представлена на рисунке 1.1 [25]. Гершель сконструировал грубый монохроматор, в котором использовал термометр в качестве детектора. Так он мог измерять распределение энергии в солнечном свете, благодаря чему обнаружил, что самая высокая

температура находилась сразу за красным цветом, то, что мы теперь называем инфракрасным («ниже красного», от латинского «infra» — ниже).

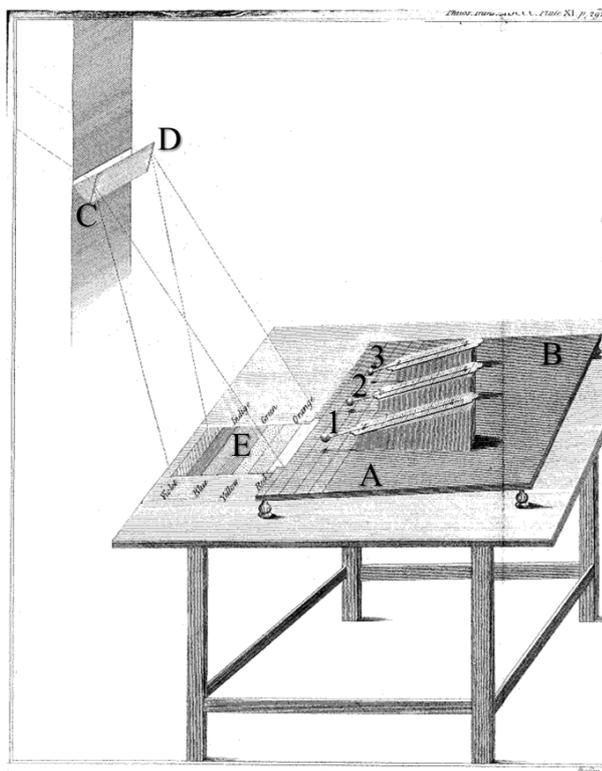


Рисунок 1.1 — Схема эксперимента У. Гершеля. А, В - подставка, 1,2,3 - термометры на ней, С, D - призма у окна, Е - спектр, падающий на стол так, чтобы последняя четверть дюйма считываемого цвета попала на подставку

После открытия Гершеля первые 20 лет исследования ИК-излучения ограничивались изучением его оптических свойств. Прорыв произошел в 1821 году, когда Томас Зеебек открыл термоэлектрический эффект, а в 1830-х Л. Нобили и М. Меллони создали термобатареи на основе висмут-медных термопар, способных регистрировать температуру человека на расстоянии 9 метров [26]. В 1880 году С. П. Лэнгли изобрел болометр. Это детектор, измеряющий изменение электрического сопротивления тонкой металлической полоски при нагреве ИК-излучением. Чувствительность прибора достигала 10^{-5}°C , что позволило регистрировать излучение от звезд [27]. Эти работы заложили основу актинометрии. В 1881 году Лэнгли предпринял попытку измерить температуру

поверхности Луны, а его данные о поглощении ИК излучения атмосферным углекислым газом (CO_2) были использованы С. Аррениусом в 1896 году для первого расчета влияния CO_2 на температуру поверхности Земли. В 1873 году британский инженер У. Смит совершил ключевое открытие в области фотоэлектрических явлений, изучая свойства селена (Se) в качестве изолятора для подводных телеграфных кабелей. В ходе экспериментов он обнаружил, что электрическое сопротивление селена резко снижается при освещении [28]. Это явление позже получило название фотопроводимости. В 1917 году Т. У. Кейс открыл фотопроводимость сульфида таллия (Tl_2S), создав первый ИК-фоторезистор [29] и позднее адаптировав его применение в сигнальных системах [30]. В 1928-1934 Г. Хольст и коллеги из «Philips» предложили концепцию электрооптического преобразователя, но первые прототипы оказались неработоспособными. Революционным стал 1933 год, когда Г. Куцшер обнаружил фотопроводимость сульфида свинца (PbS).

Первые ИК-детекторы 1950-х создавались на основе поликристаллических свинцовых солей (PbS , PbSe), наносимых методами вакуумного испарения и химического осаждения [31]. Их спектральная чувствительность позволяла регистрировать излучение в диапазоне 3-5 мкм. Одновременно развивались германиевые фоторезисторы, легированные примесями (Cu , Zn , Au), чувствительные в длинноволновом (8-14 мкм) и дальнем (14-30 мкм) ИК-диапазонах. Однако они требовали глубокого охлаждения и уступали по квантовой эффективности детекторам с внутренним фотоэффектом на основе межзонных переходов.

В 1967 году были исследованы кремниевые детекторы, легированные В, Al, Ga и др., но их развитие затормозилось из-за технологических сложностей [32]. Поворотным моментом стало изобретение приборов с зарядовой связью (ПЗС) в 1970 г., что стимулировало интерес к кремнию [33]. К 1973 году Шепард и Янг разработали металло-кремниевые фотодетекторы с барьером Шоттки, в которых схемы считывания были интегрированы с чувствительным элементом на одном кристалле [34].

Параллельно с развитием термодетекторов активно велись исследования узкозонных полупроводников, способных значительно расширить спектральный диапазон регистрации ИК излучения и повысить чувствительность фотодетекторов. Высокий коэффициент оптического поглощения, высокая подвижность электронов и низкая скорость тепловой генерации в сочетании с возможностью варьирования ширины запрещенной зоны делают эти материалы практически идеальными для широкого спектра ИК-детекторов. На протяжении десятилетий основой ИК оптоэлектроники являлись узкозонные материалы АЗВ5, прежде всего антимонид индия (InSb). InSb ($E_g \approx 0,17$ эВ) является стандартом для средневолнового диапазона (MWIR, 3-5 мкм), однако для достижения высокой обнаружительной способности детекторы на его основе требуют криогенного охлаждения (до 80-100 К) для подавления тепловых шумов.

Наибольший интерес представляет твердый раствор $In_xGa_{1-x}As$, широко применяемый в фотодетекторах ближнего ИК-диапазона [35]. При $x = 0,53$ материал согласован по решетке с подложкой InP и обладает шириной запрещенной зоны $\sim 0,73$ эВ, охватывая диапазон длин волн 0,9-1,7 мкм. Этот состав часто называют «золотым стандартом», поскольку он широко используется в приемниках оптоволоконных телекоммуникаций на длинах волн 1,3 и 1,55 мкм (окна прозрачности). Дальнейшее увеличение содержания индия до $x \approx 0,82$ позволяет сдвинуть длинноволновую границу чувствительности до 2,6 мкм.

Тонкопленочные структуры на основе перечисленных материалов, как правило, синтезируются на подложках (например, InAs, GaAs или InP), стоимость которых остается высокой. При этом их интеграция с кремниевыми технологиями осложнена значительным рассогласованием параметров решетки с Si-подложками, что приводит к образованию дефектов в процессе роста и, как следствие, к деградации электрических и оптических характеристик.

Другим важным аспектом является необходимость охлаждения: большинство ИК-фотодетекторов на основе узкозонных полупроводников требуют снижения рабочей температуры до 200 К и ниже для достижения высокого отношения сигнал/шум (SNR) [36]. Это усложняет конструкцию устройств,

увеличивает их габариты и энергопотребление. В связи с этим особый интерес представляют наногетероструктуры, в частности на основе нитевидных нанокристаллов, которые позволяют обходить перечисленные ограничения. В следующих разделах рассмотрены подходы к их созданию, моделированию и практическому применению в ИК-электронике.

1.2 Развитие ИК-детекторов на основе ННК

Используемые в ИК-детекторах узкозонные материалы (InAs, InGaAs, InSb), как правило, выращивают на решеточно-согласованных, но дорогостоящих подложках A^3B^5 соединений (InAs, InP, GaSb, GaAs). Рост таких соединений на кремнии затруднен из-за значительного несоответствия параметров кристаллической решетки, что в планарных структурах приводит к накоплению и релаксации упругих напряжений с образованием дислокаций. Помимо технологической несовместимости с кремниевой микроэлектроникой малая ширина запрещенной зоны обуславливает высокую собственную концентрацию носителей и, как следствие, значительный уровень темнового тока, что требует глубокого охлаждения для снижения шумов и повышения чувствительности. Поиск решений этих проблем привел к активному изучению нитевидных нанокристаллов (ННК) — наноструктур с большим отношением длины к диаметру, в которых упругие напряжения могут релаксировать на боковых гранях. Это позволяет существенно увеличить критическую толщину, снизить плотность дефектов и выращивать несогласованные по параметрам решетки структуры A^3B^5 на кремниевых подложках [37–39]. На рисунке 1.2 приведены изображения ННК нитрида галлия (GaN) из работы [40], полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ).

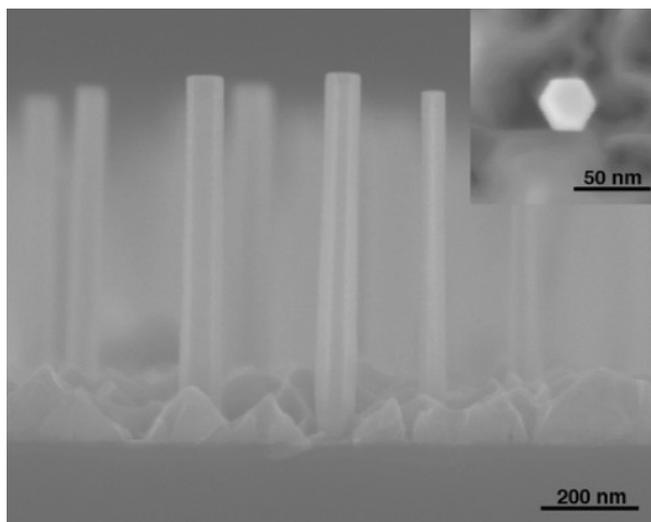


Рисунок 1.2 - СЭМ- изображения ННК в поперечном сечении, на вставке вид сверху [40]

Ключевым преимуществом ННК являются выраженные антиотражающие свойства массивов ННК, подтвержденные экспериментальными и теоретическими исследованиями [41–53]. В вертикально ориентированных массивах ННК эффективность поглощения излучения выше, чем в тонких пленках, поскольку падающее вдоль оси ННК излучение эффективно возбуждает его собственные волноводные моды типа HE_{1n} за счет дифракционного взаимодействия. Моды HE_{1n} представляют собой гибридные электромагнитные колебания, в которых электрическое и магнитное поля имеют как продольные, так и поперечные составляющие относительно оси ННК. Они локализуются преимущественно внутри ННК (рисунок 1.3, а), распространяются вдоль его оси и могут эффективно захватывать энергию падающего света, что приводит к увеличению длины оптического пути в материале и, как следствие, к повышенному поглощению при энергиях, превышающих ширину запрещенной зоны материала [54]. Аналогичные резонансные явления наблюдаются и для одиночных ННК, расположенных горизонтально на подложке [54–56]. Данный тип резонансного поглощения обладает спектральной селективностью, которую можно настраивать в широком диапазоне длин волн путем варьирования диаметра ННК. Такой подход позволяет добиться формирования узких резонансных пиков на спектре поглощения (рисунок 1.3, б).

Структура массива также влияет на эффективность поглощения. Как показано в работе [13], фототок и пространственное распределение поглощенного излучения, определенные как экспериментально, так и на основе численного моделирования, существенно зависят от расстояния между ННК. На рисунке 1.3 (в, 1-4) приведены значения фототока и карты распределения поглощения. При больших периодах ($\geq 1,5$ мкм) ННК работают как самостоятельные фотодетекторы, а при меньших ($<1,5$ мкм) возникают интерференционные эффекты, влияющие на поглощение света [13,57,58].

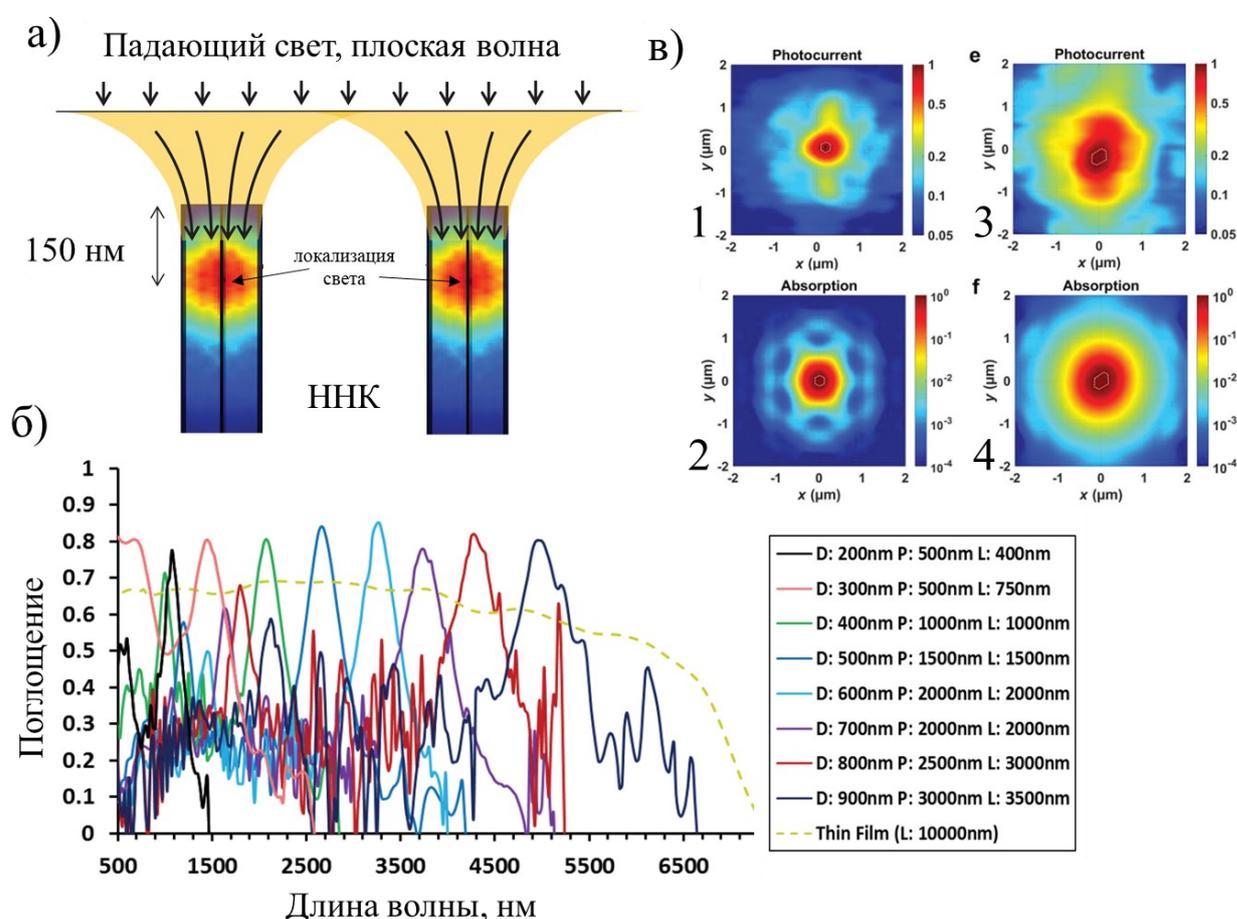


Рисунок 1.3 - а) Схематическое представление концентрации электромагнитной волны в ННК, б) моделирование оптического поглощения в ННК InSb с указанным диаметром (D), периодом (P) и длиной (L), штриховая линия - спектр поглощения тонкой пленки толщиной в) карты фототока и поглощения одиночного ННК в массиве с шагом: 1,2 - 0,8 мкм; 3,4 - 2,2 мкм [13]

Для повышения фотоотклика необходимо оптимизировать геометрические параметры массива: диаметр и длину ННК, а также период их расположения. Следует учитывать, что в реальных структурах расположение ННК в массиве отклоняется от идеального. Такие отклонения изменяют характер интерференционных эффектов и могут снижать эффективность отдельных ННК.

Помимо оптической оптимизации важным аспектом является структура фотодиода, обеспечивающая разделение и сбор фотогенерированных носителей. В ННК такие структуры могут реализовываться в виде р-п-перехода или контакта металл-полупроводник с барьером Шоттки.

Фотодиоды на основе р-п перехода обеспечивают более высокую скорость отклика, меньший темновой ток и стабильную работу при комнатной температуре по сравнению с фотодетекторами, работающими в режиме фотопроводимости. Существует возможность формирования гетероструктур различной геометрии. Аксиальные гетероструктуры представляют собой ННК, в которых последовательные слои различных полупроводниковых материалов формируются вдоль оси роста ННК. Это может быть как чередование различных полупроводниковых материалов (гетероструктуры, например, InAs/InP или GaAs/AlGaAs [59]), так и областей с разным типом легирования (гомоструктуры, например, n-i-p InAs), контроль профиля концентрации в которых является важной диагностической задачей [60]. В таком случае границы перпендикулярны направлению роста, и структура состоит из чередующихся сегментов. Радиальные гетероструктуры («ядро-оболочка») формируются за счет осаждения второго материала на грани ННК [61,62]. В этом случае граница располагается в радиальном направлении, образуя ядро и окружающую его оболочку. На рисунке 1.4 изображено схематическое представление данных структур.

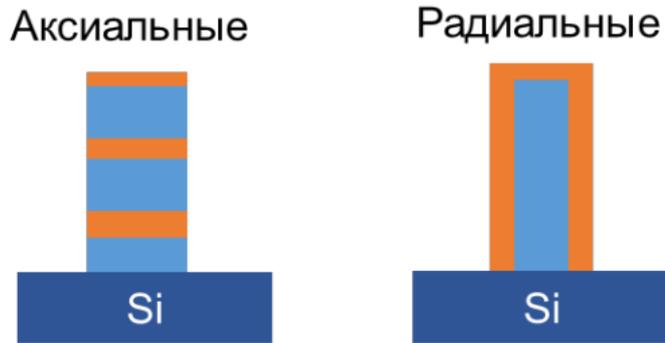


Рисунок 1.4 - Схематическое изображение аксиальных и радиальных гетероструктур

Так, в работе [63] были представлены фотодетекторы на основе массивов НК InAs_{0,93}Sb_{0,07} с аксиальной p-i-n структурой, выращенные на кремниевых подложках (рисунок 1.5). Приборы характеризуются плотностью тока утечки около 2 мА/см² и длинноволновой границей отклика 2,3 мкм при 300 К. Это рекордно низкий уровень темнового тока для устройств на основе InAsSb.

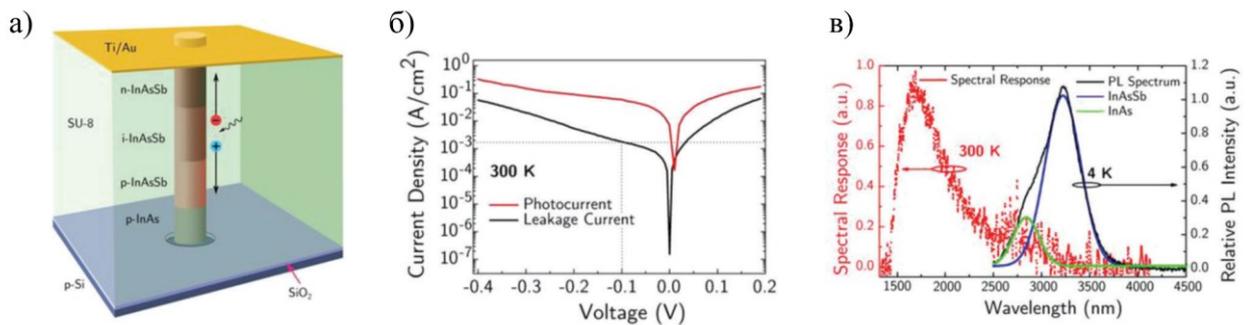


Рисунок 1.5 - P-i-n-фотоиод на основе InAs_{0,93}Sb_{0,07}: а) схематическое представление, б) вольт-амперная характеристика в полулогарифмическом масштабе, в) спектральный отклик и спектры фотолюминесценции (ФЛ) [63]

В работе [64] описан фотодетектор на основе массивов НК InAs, сформированных методом селективной эпитаксии на подложках InP, с образованием гетероперехода на интерфейсе НК/подложка. Для данных приборов плотность темнового тока, нормированная на площадь гетероперехода,

составила 130 мА/см^2 при 300 К и обратном смещении $0,5 \text{ В}$. Спектральный диапазон чувствительности при комнатной температуре достиг $2,5 \text{ мкм}$.

В другой работе [65] было показано, что структуры на основе радиального р-п перехода способны работать без внешнего напряжения, обеспечивая детектирование на уровне одиночных фотонов. Это достигается за счет высокого встроенного электрического поля ($> 3 \times 10^5 \text{ В/см}$) и узкой области обеднения ($\sim 40 \text{ нм}$), что обеспечивает быстрый отклик.

Фотодиоды на основе барьера Шоттки представляют собой перспективную альтернативу р-п структурам благодаря более простой технологии изготовления, меньшим затратам и низкой емкости перехода. Разность между работой выхода полупроводника и металла контакта приводит к образованию потенциального барьера, в области которого возникает встроенное электрическое поле, разделяющее фотогенерированные носители заряда. Эффективность формирования таких выпрямляющих контактов к ННК и их высокая чувствительность к состоянию поверхности подтверждаются экспериментальными исследованиями электрофизических свойств [66]. Так, в работе [67] продемонстрирован фотодетектор на основе массива ННК GaAs с прозрачным электродом на основе оксида индия олова (ИТО). Высота барьера Шоттки составила $0,65\text{-}0,7 \text{ эВ}$, а пиковая чувствительность достигла $0,65 \text{ А/Вт}$ при длине волны 850 нм .

Синтез ННК может осуществляться методами металлоорганической газовой эпитаксии (МОГФЭ) [68] или молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) [69]. При этом метод МПЭ является предпочтительным, так как рост материалов происходит в условиях высокого или сверхвысокого вакуума ($10^{-9}\text{-}10^{-11} \text{ Торр}$) путем испарения чистого ($>6\text{N}$) материала из молекулярных источников, что обеспечивает низкое содержание примесей и контроль кинетики роста на атомарном уровне. В случае формирования р-п-переходов критически важна резкая и воспроизводимая гетерограница. В условиях МОГФЭ достижение такой границы может быть затруднено из-за сравнительно больших диффузионных длин прекурсоров и инерционности переключения потоков, что приводит к размыванию

профиля легирования и формированию переходной области. В отличие от этого, МПЭ обеспечивает атомарно-точный контроль потоков элементов и легирующих примесей, что позволяет получать резкие интерфейсы и минимизировать диффузию атомов.

При этом структурирование подложки может осуществляться методами электронной, оптической или микросферной литографии. Применение данных подходов позволяет формировать упорядоченные центры кристаллизации. Геометрические параметры ННК, в частности диаметр и шаг (период) их расположения, могут задаваться с высокой точностью за счет контроля диаметра предварительно сформированных отверстий, а также условий роста, включая температуру подложки и соотношение потоков материалов из эпитаксиальных источников. Это особенно важно при создании приборных структур, где воспроизводимость морфологии напрямую влияет на оптические и электрические характеристики приборов. Микросферная литография предпочтительна для формирования упорядоченного массива благодаря простоте, низкой стоимости и высокой масштабируемости процесса. Она позволяет регулировать диаметр и период расположения отверстий за счет размера сфер и обеспечивает равномерность и плотность структур на больших площадях, что требует дорогостоящего оборудования при использовании электронной или проекционной оптической литографии [70].

В качестве прозрачного контакта в системах на основе ННК A^3B^5 полупроводников ИТО уже давно зарекомендовал себя как оптимальный материал для ИК-диапазона благодаря сочетанию высокой электропроводности (плотность свободных носителей $>10^{20}$ см⁻³, удельное сопротивление порядка 10^{-4} Ω·см) и прозрачности свыше 80% до 2 мкм [71]. Также рассматриваются альтернативные материалы: металлические наносетки (Ag-сетки, проволоки [72]), которые хотя и демонстрируют низкое удельное сопротивление, склонны к коррозии и сложностям при получении однородных покрытий; углеродные нанотрубки (УНТ), обеспечивающие механическую гибкость, но характеризующиеся высоким поверхностным сопротивлением, плохой адгезией к подложкам и нестабильностью

электрофизических свойств; графен, обладающий выдающейся прочностью и гибкостью, однако требующий многослойного формирования для достижения приемлемой проводимости, что ухудшает прозрачность и повышает контактное сопротивление. Оксид цинка, легированный алюминием (AZO), несмотря на высокую прозрачность в широком спектральном диапазоне и доступность сырья, характеризуется сравнительно низкой электропроводностью. Даже при оптимизации условий его удельное сопротивление уступает характеристикам высококачественного ИТО. Легированный фтором оксид олова (FTO) отличается высокой химической и термической стабильностью, однако его использование осложняется технологическими факторами. Получение качественных пленок требует высокотемпературных процессов ($>500\text{ }^{\circ}\text{C}$), что делает материал несовместимым с рядом узкозонных полупроводников и усложняет интеграцию в многослойные ИК-структуры. Перспективным направлением также является использование наноразмерных пленок диоксида титана (TiO_2) в качестве селективных транспортных слоев n-типа, способных улучшить сбор носителей заряда на границе с прозрачным электродом [73]. Все эти материалы уступают ИТО по балансу «прозрачность / проводимость» и степени отработанности технологии.

Таким образом, анализ показывает, что ННК представляют собой перспективную платформу для создания ИК-фотодетекторов нового поколения. Их уникальная геометрия обеспечивает как решение технологических проблем, позволяя интегрировать полупроводники A^3B^5 с кремнием за счет релаксации напряжений, так и фундаментальные оптические преимущества, включая высокое поглощение света при малом объеме активного материала. Рассмотренные подходы к формированию p-n переходов различной конфигурации, созданию омических контактов и упорядочиванию ННК в массивы формируют технологическую основу для разработки приборов с заданными характеристиками. Среди всего многообразия полупроводниковых соединений для ближнего ИК-диапазона особый интерес представляют арсенид индия и его твердые растворы с фосфором $\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$. Рассмотрению особенностей и примеров реализации фотодетекторов на основе этих материалов и посвящен следующий раздел.

1.3 ИК-детекторы на основе НК In(As,P)

Фотодиоды на основе массивов НК в последние годы вызывают особый интерес благодаря их потенциалу для работы в ближнем и среднем ИК диапазоне. В таблице 1 приведены обобщенные характеристики устройств на основе различных материалов: [74], InP [75,76], InN [77], InGaAs [78], InAsSb [63,79] и InAsP [80].

Таблица 1 - основные показатели фотодетекторов на основе массивов НК

НК/ подложка	Рабочий диапазон, нм	Отклик, А/Вт	Т, К	Темновой ток	ВКЭ/ усиление	Ссылка
InAs/Si	500-1000	0,15	300	1×10^{-7} А, -1 В	2,5 %, (1500 нм)	[81]
InAs/Si	1400-3300	0,07	77	1×10^{-4} А/см ² , -0,1 В	5%, (1500 нм)	[74]
InP/InP	477-1240	—	300	1×10^{-13} А/см ² , -1 В	—	[75]
InP/InP	477-1240	—	300	1×10^{-5} А, -0,8 В	—	[76]
InN/Si	635-1550	—	300	—	—	[77]
InGaAs/ GaAs	900-1470	0,28	300	3×10^{-8} А, -5 В	30%, (1500 нм)	[78]
InAsSb/ GaAs	1000-3500	0,19	227	2×10^{-5} А, -0,5 В	20% (1500 нм)	[79]
InAs _{0.93} Sb _{0.07} / Si	1500-2500	—	5	2×10^{-3} А/см ²	—	[63]
InAs/InP	800-1400	0,2	300	1×10^{-4} А/см ² , -0,1 В	5% (1500 нм)	[80]

Одним из ключевых материалов для создания ИК-фотодетекторов на основе НК является InAs(P) благодаря широкому спектральному диапазону (1-3,5 мкм) и возможности роста на кремниевых подложках. Кроме того, НК InAs могут

формироваться по самоиндуцированному механизму роста [22,23], что выгодно отличает их от выращенных по механизму пар-жидкость-кристалл с использованием золотого катализатора, который может негативно сказываться на эффективности приборных структур вследствие образования глубоких уровней на примесных атомах Au [82–84].

В работе [81] методом МОГФЭ были получены ННК InAs на кремниевой подложке. Полученные ННК имели средний диаметр 40 нм и структуру цинковой обманки. На основе гетероперехода n-InAs/p-Si были изготовлены фотодиоды в виде вертикально ориентированных массивов (рисунок 1.6), демонстрирующие низкий уровень обратного тока (10^{-6} А/см²).

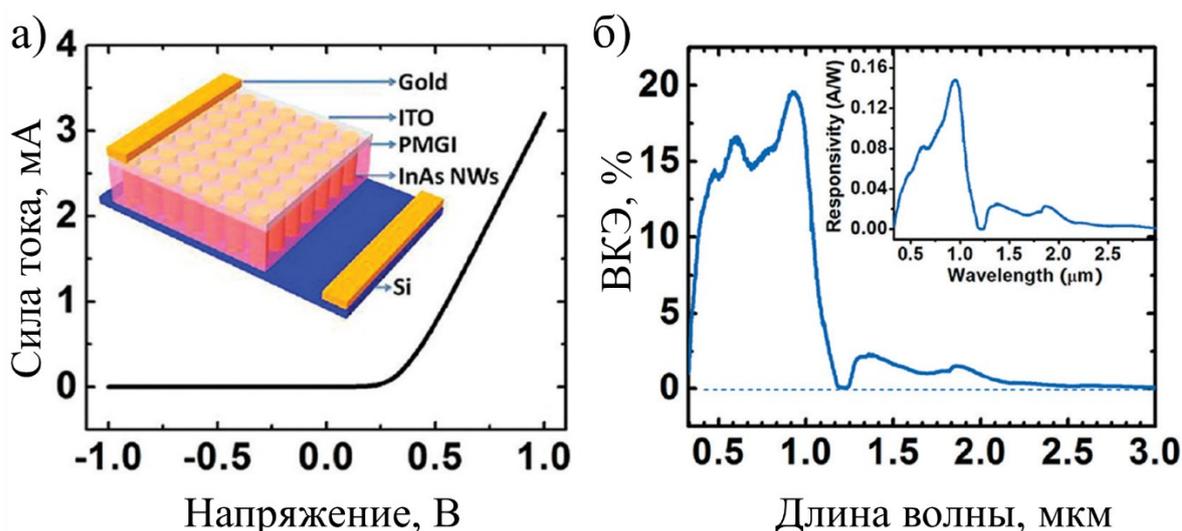


Рисунок 1.6 - Фотодетектор на основе ННК InAs на Si подложке: а) ВАХ в темновом режиме при комнатной температуре, на вставке представлена конструкция прибора, б) Спектр внешней квантовой эффективности, на вставке спектральный отклик

Температурные измерения показали линейный рост напряжения холостого хода при понижении температуры и немонотонное изменение внешней квантовой эффективности (ВКЭ), которая представляет число фотогенерированных электронно-дырочных пар, отнесенное к числу падающих фотонов. В области

прозрачности подложки Si ($\lambda > 1200$ нм) в фототок вносят вклад только НК InAs, тогда как выше края поглощения Si вклады вносят как Si, так и InAs (рисунок 1.6, б). При $\lambda = 1500$ нм ВКЭ = 1,8%, при $\lambda = 2000$ нм ВКЭ = 1%, измерения проведены при комнатной температуре.

В работе [74] было показано, что фотодиоды на основе массивов InAs на подложках Si демонстрируют максимальную детектирующую способность $1,9 \times 10^8$ см \cdot Гц $^{1/2}\cdot$ Вт $^{-1}$ при 77 К.

Характерной особенностью InAs является закрепление уровня Ферми (пиннинг) на поверхности в зоне проводимости (на 0,10-0,15 эВ выше дна зоны), обусловленное высокой плотностью поверхностных состояний [85,86]. Это приводит к формированию обогащенного приповерхностного слоя с высокой концентрацией электронов 10^{12} - 10^{13} см $^{-2}$, который образует проводящий канал, шунтирующий активную область прибора. Наличие такого канала вызывает резкий рост поверхностных токов утечки и ограничивает обнаружительную способность фотодетекторов. Для подавления поверхностных состояний необходима дополнительная пассивация, например водородной плазмой, оксидом алюминия, серой или фосфидом индия [87–91].

В этой связи твердые растворы InAsP представляют собой перспективную альтернативу [12,24]. В InAs $_{1-x}$ P $_x$ эффект пиннинга уровня Ферми снижается за счет увеличения ширины запрещенной зоны ($E_g = 0,35$ - $1,38$ эВ). В работе [11] проведены численные исследования обнаружительной способности модели фотодетектора на основе НК InAsP в зависимости от концентрации фосфора и геометрических параметров НК в сравнении с «золотым стандартом» телекоммуникаций In $_{0,53}$ Ga $_{0,47}$ As, который имеет $E_g = 0,82$ эВ (при $T = 2$ К), ограничивающей диапазон чувствительности до $\lambda = 1,5$ мкм. Для увеличения рабочего диапазона (например, до $\lambda \approx 2,6$ мкм) необходимо использовать метаморфные буферные слои [92,93]. Однако это приводит к усложнению технологии, поскольку требует прецизионного управления градиентом состава. Несмотря на оптимизацию градиентных профилей, даже в наиболее совершенных структурах на основе метаморфных слоев сохраняется плотность дислокаций на уровне $>10^6$ см $^{-2}$, что на порядок выше, чем

в решеточно-согласованных системах [94–96]. Наличие дислокаций ограничивает время жизни неосновных носителей и повышает темновой ток, что снижает предельную чувствительность фотодетекторов. В то же время, InAsP позволяет покрывать аналогичный и даже более длинноволновый диапазон за счет изменения состава (в сравнении с InGaAs).

Как было показано в работе [24], по сравнению с традиционными InGaAs-детекторами (например, In_{0,83}Ga_{0,17}As с несоответствием решеток $\Delta a/a = 2,0\%$), устройства на основе InAsP ($\Delta a/a = 2,7\%$) демонстрируют более высокую квантовую эффективность за счет отсутствия потенциального барьера в валентной зоне, препятствующего сбору дырок, а также снижения потерь на безызлучательную рекомбинацию. Это позволяет достичь меньшей плотности темнового тока при 300 К и повысить SNR. На рисунке 1.7 (а) представлена спектральная чувствительность двух детекторов ($U = -0,1$ В, $T = 300$ К) в зависимости от длины волны. Максимумы наблюдались при $\lambda \approx 2,4$ мкм для обоих детекторов со спектральной границей на $\lambda \approx 2,6$ мкм. Интегральный спектральный отклик детектора InAsP был выше на 15% в диапазоне длин волн 1,6 - 2,3 мкм. Это обусловлено зонными структурами, как показано на вставке к рисунку 1.7 (б), на гетерогранице детектора InGaAs наблюдается разрыв валентной зоны ($\Delta E_v = 200$ мэВ), препятствующий эффективному транспорту дырок в верхний контактный слой. Однако в InAsP, благодаря плавному профилю валентной зоны в гомопереходе InAsP, был достигнут более эффективный транспорт дырок в верхний контактный слой. Удельная обнаружительная способность (D^*) представлена как функция напряжения смещения (рисунок 1.7, в). Величина D^* рассчитывалась исходя из отношения мощности выходного сигнала к мощности шума, измеренной при 300 К.

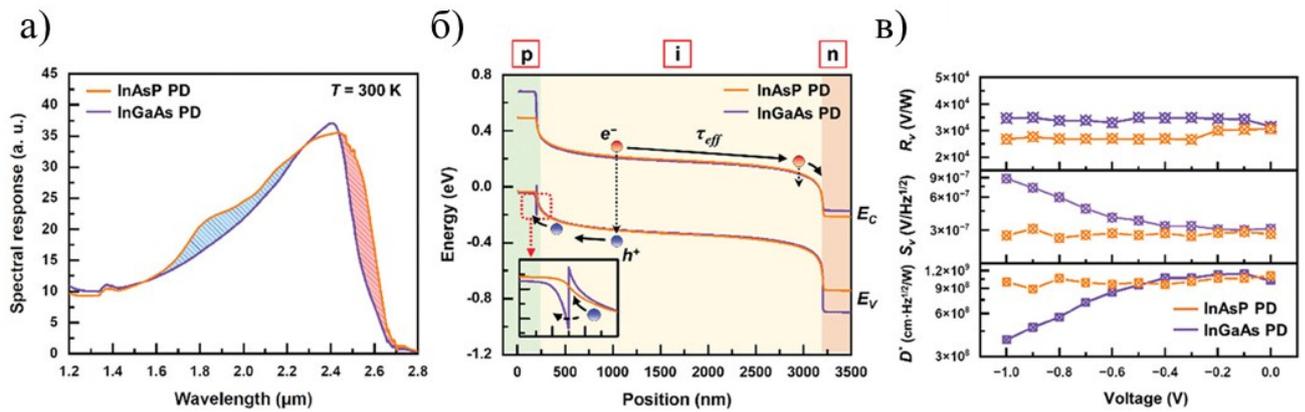


Рисунок 1.7 – Результаты сравнения фотодетекторов на основе InAsP и InGaAs: а) спектральный отклик, б) рассчитанные зонные диаграммы при $U = -0,1$ В при 300 К, в) Измеренная чувствительность (В/Вт), спектральная плотность мощности шума напряжения (В/Гц^{1/2}) и удельная обнаружительная способность (см·Гц^{1/2}·Вт⁻¹) в зависимости от напряжения смещения при 300 К [24]

Фотодетектор демонстрировал высокую однородность отклика ($1,0 \times 10^9$ см·Гц^{1/2}·Вт⁻¹) в широком диапазоне напряжений смещения при комнатной температуре, что выгодно отличает его от InGaAs (рисунок 1.7 в).

Использование $\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$ в ННК для ИК-фотодетекторов представлено в литературе отдельными успешными примерами. Например, в работе [12] продемонстрирована возможность настройки границы фотоотклика в диапазоне 0,9-2,9 мкм путем варьирования количества фосфора ($0 \leq x \leq 1$) в $\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$ ННК. В работе [97] ННК n^+i-n^+ InP были выращены методом МОГФЭ на подложках InP с квантовыми дисками InAsP, встроенными в i -область, с целью расширения спектральной чувствительности. Показано, что именно они формируют фототок при комнатной температуре ($\lambda \approx 2,0$ мкм, чувствительность до 7 А/Вт при 1,38 мкм и 2 В). В последующих работах была продемонстрирована высокая фоточувствительность, в зависимости от смещения и оптической мощности: до 250 А/Вт при 980 нм/20 нВт и 990 А/Вт при 532 нм/60 нВт, при напряжении смещения 3,5 В. Благодаря вставкам из квантовых дисков InAsP спектральный

отклик охватывает широкий диапазон ($\lambda \approx 0,6 - 1,7$ мкм), что превосходит возможности традиционных детекторов на InGaAs [98].

Проведенный анализ показывает, что ННК InAs(P) являются перспективной основой для ИК-детекторов. Использование геометрии ННК решает проблему рассогласования решеток с подложкой и обеспечивает высокое оптическое поглощение при малом объеме активной области, что необходимо для снижения темнового тока. Введение фосфора позволяет варьировать ширину запрещенной зоны, подавляя термогенерацию и настраивая рабочий спектральный диапазон. Вместе с тем, реализация фотодетекторов на основе самоиндуцированных ННК InAs(P), выращенных методом МПЭ непосредственно на кремнии, ранее не демонстрировалась.

1.4 Выводы к главе 1

В результате анализа развития методов регистрации ИК-излучения и конструкций фотодетекторов установлено, что переход к фотодиодным структурам позволил существенно повысить чувствительность, быстродействие и спектральную селективность приборов.

Показано, что ключевым недостатком фотодетекторов на основе InAs является высокий темновой ток, вызванный термогенерацией носителей. Переход к твердым растворам InAs(P) позволяет увеличить ширину запрещенной зоны, что обеспечивает экспоненциальное снижение темнового тока и дает возможность спектральной настройки рабочего диапазона. Кроме того, геометрия ННК позволяет сохранить высокую квантовую эффективность при малом объеме активной области за счет оптических резонансов. Также за счет релаксации упругих напряжений на боковых гранях ННК возможно формировать структуры высокого кристаллического качества на сильно рассогласованных подложках кремния. При этом предпочтительным является самоиндуцированный метод роста, исключаящий использование золота. Отсутствие золота предотвращает

образование глубоких примесных уровней (ловушек) и обеспечивает совместимость с кремниевой технологией.

Таким образом, сочетание структурных и оптических преимуществ НК InAs(P) позволяет снизить уровень темнового тока и повысить рабочую температуру фотодетекторов. Использование НК InAs(P), выращенных методом МПЭ на кремниевых подложках по самоиндуцированному механизму формирования, в качестве материала активной области является актуальной исследовательской задачей и открывает перспективы для создания интегрируемых с кремниевой технологией ИК-фотодетекторов нового поколения.

ГЛАВА 2. Численное моделирование оптических и электрофизических свойств гетероструктур на основе ННК InAs на Si подложке

Разработка фотодетекторов ближнего ИК-диапазона требует анализа как оптических, так и электрофизических характеристик используемых материалов и структур. В данной главе представлено численное моделирование оптических и электрофизических параметров фотодиодов на основе ННК InAs(P)/Si, включая определение оптимальных геометрических характеристик массивов, исследование зонной структуры и анализ вольт-амперных характеристик различных конфигураций. Проведена оценка чувствительности структур с учетом их морфологических особенностей. Исследование направлено на оптимизацию приборных структур и обоснование преимуществ ННК InAs(P) по сравнению с тонкопленочными аналогами.

2.1 Расчет оптических свойств упорядоченных вертикально ориентированных массивов ННК InAs на Si подложке

Оптические свойства гексагонально упорядоченного массива ННК InAs были исследованы с использованием пакета программ COMSOL Multiphysics для длины волны $\lambda = 1,55$ мкм. Данное значение отвечает минимуму потерь в кварцевом оптическом волокне и является стандартом для современных телекоммуникационных систем. На рисунке 2.1 (а) изображена рассматриваемая система, которая представляла собой кремниевую пластину, с расположенным на ее поверхности упорядоченным вертикальным массивом ННК InAs, инкапсулированным в полимерную матрицу из фоторезиста SU-8. На рисунке 2.1 представлено пространственное распределение напряженности электрического поля (б), плотности потока энергии (модуль вектора Пойнтинга) (в), а также плотность поглощенной мощности (г). Эти данные соответствуют одному из оптимальных наборов параметров: высота ННК 1,5 мкм, диаметр 300 нм, период 1500 нм.

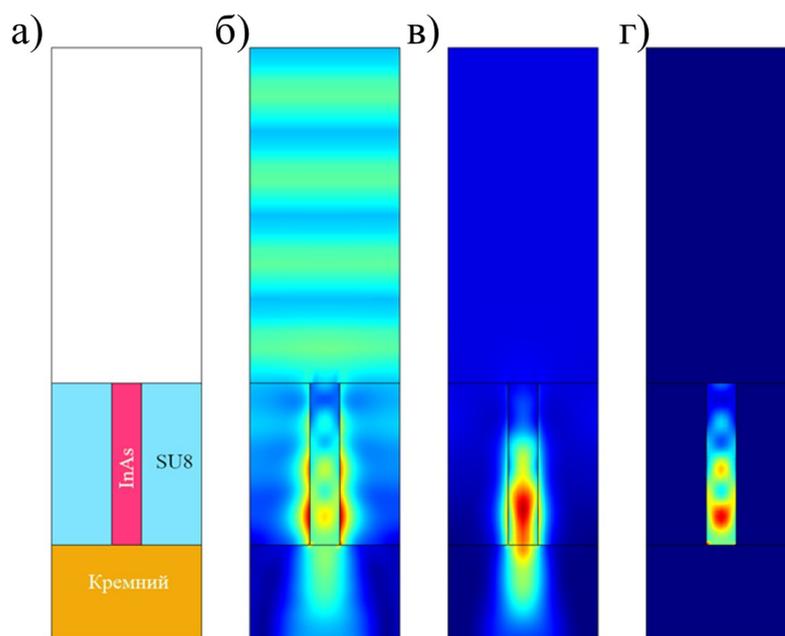


Рисунок 2.1 — Внешний вид исследуемой системы в сечении (а) и результаты моделирования для массива НК (высота 1,5 мкм, диаметр 300 нм, период 1500 нм): распределение напряженности электрического поля (б), модуль вектора Пойнтинга (в) и плотность поглощенной мощности (г)

На полученных картах видно, что часть падающей оптической энергии проходит сквозь массив НК, не поглощаясь полностью, и взаимодействует с подложкой. При этом максимум поглощения наблюдается в области гетерограницы InAs/Si, что потенциально может способствовать повышению фотоотклика за счет усиленного разделения фотогенерированных носителей заряда вблизи гетероперехода.

С целью определения минимальной высоты НК, достаточной для эффективного поглощения при минимальном объеме активной области, были рассчитаны карты зависимости поглощенной мощности от геометрических параметров массива (длины, диаметра и периода следования НК). Результаты моделирования представлены на рисунке 2.2. В качестве критерия оптимизации была выбрана характеристическая длина поглощения, при которой интенсивность

падающего излучения уменьшается в e раз, что соответствует поглощению $\approx 63\%$ мощности.

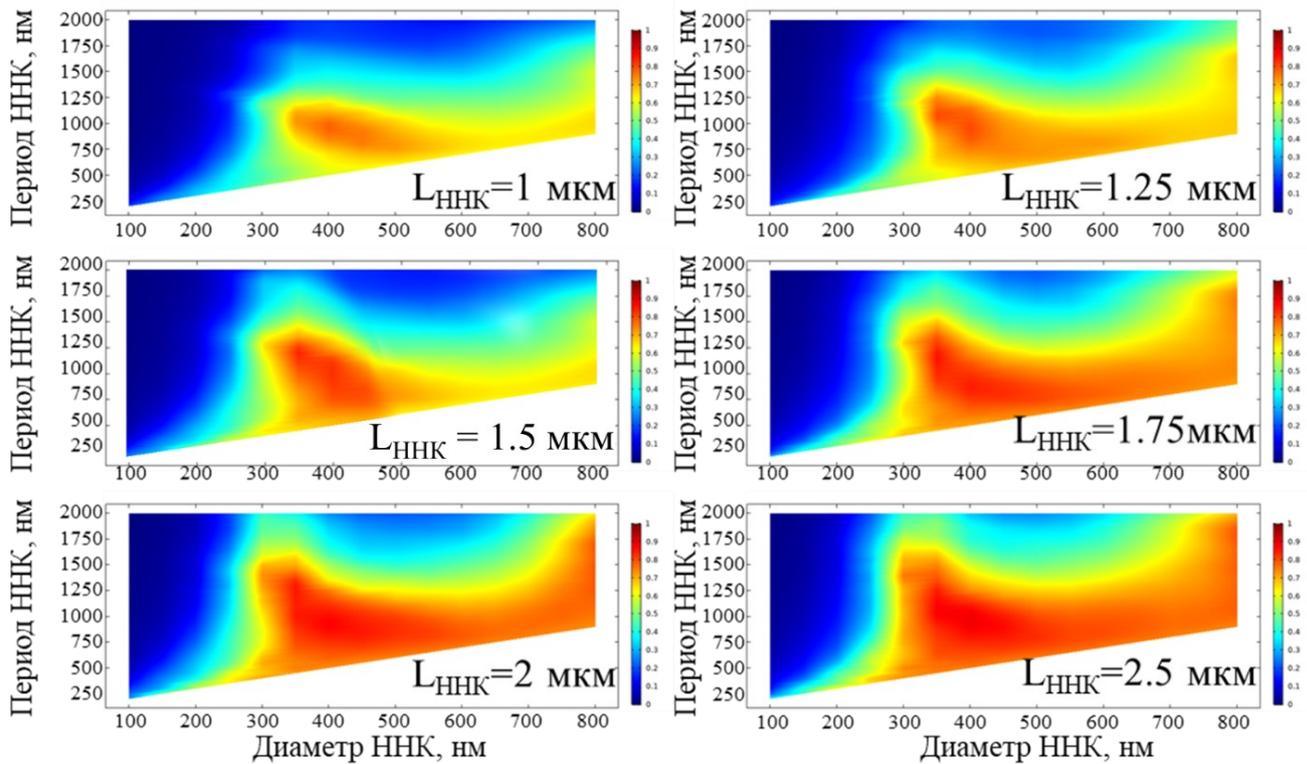


Рисунок 2.2 — Карты зависимости доли мощности световой волны, поглощенной в ННК от полной мощности падающего света в зависимости от диаметра и периода следования ННК для различной высоты ННК ($L_{\text{ННК}}$)

Также учитывалось, что экспериментальные массивы ННК, как правило, имеют разброс по диаметру. Например, в работе [99] стандартное отклонение для ННК высотой 1,67 мкм и средним диаметром 543 нм достигало 30%. Основываясь на результатах настоящего моделирования, можно заключить, что для массива ННК с диаметром 407 ± 90 нм и периодом в диапазоне 610 - 1500 нм минимальная высота составляет 1,5 мкм. Данное значение соответствует выходу зависимости на насыщение. Дальнейшее увеличение высоты не приводит к существенному росту поглощения, однако линейно увеличивает объем активной области, что приводит к росту генерации темнового тока (шума) прибора.

Для сравнения различных геометрических параметров массива ННК введена обобщенная метрика, обозначаемая здесь как G-SNR (Geometry-normalized Signal-to-Noise Ratio). В отличие от классического параметра сравнения характеристик фотодиодов, такого как SNR, данная характеристика отражает поглощение с учетом объема активной области структуры и определяется как:

$$G-SNR = \frac{\eta_{abs}}{V_{ННК}}, \quad (1)$$

где η_{abs} - доля поглощенной мощности массивом ННК от падающей мощности, $V_{ННК}$ - объем активной области структуры. Физический смысл параметра заключается в том, что полезный сигнал пропорционален количеству поглощенных фотонов, а темновой ток пропорционален объему активной области. Максимизация данного параметра позволяет найти геометрию, обеспечивающую наилучший баланс между высоким поглощением и низким уровнем шума. Карты распределения значений данной метрики приведены на рисунке 2.3.

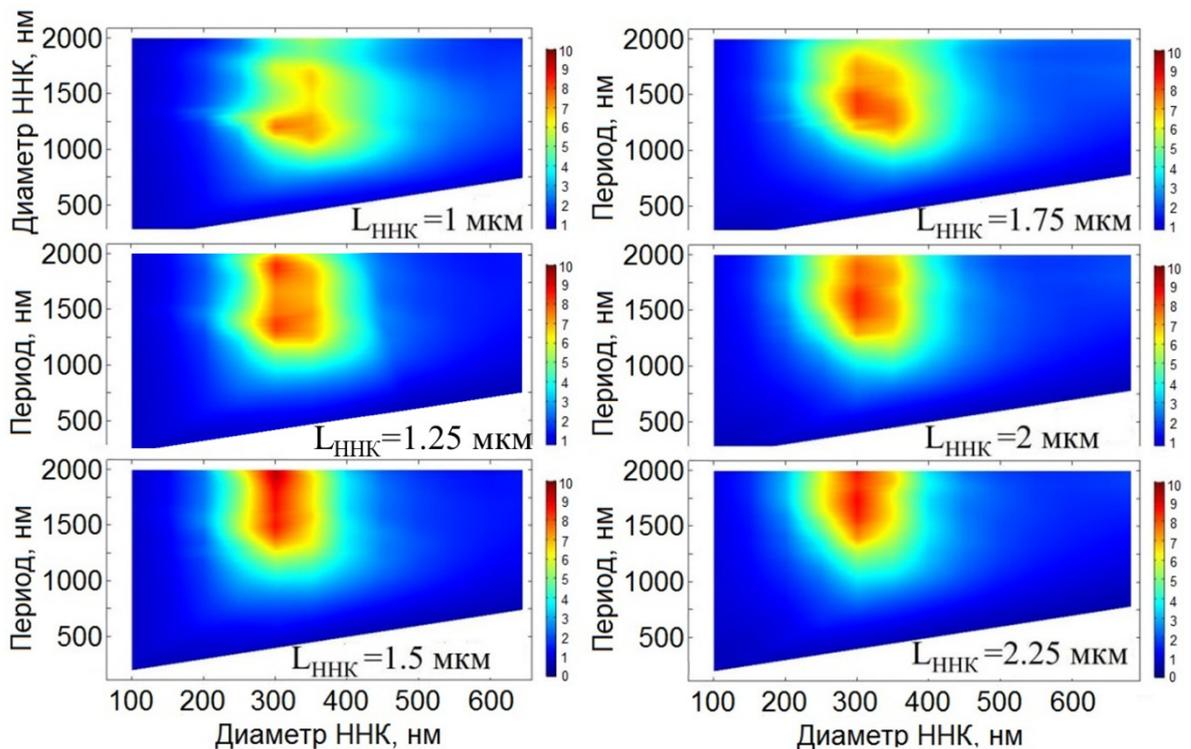


Рисунок 2.3 — Карты распределения G-SNR в зависимости от диаметра и периода ННК для различной высоты ННК ($L_{ННК}$)

Как видно из полученных карт, возникают условия ограничения максимального диаметра ННК: максимальные значения G-SNR достигаются в области диаметров 250-370 нм и периодов 1250-2000 нм. При этом высота оказывает второстепенное влияние на итоговый результат, что позволяет сосредоточиться на регулировании поперечных размеров массива.

Для анализа зависимости оптимальных геометрических параметров (диаметра и периода) от длины волны падающего излучения была использована модель, в которой ННК имели высоту 6 мкм. Такой подход позволил исключить влияние подложки, эффект взаимодействия с которой все еще присутствует при минимальной длине ННК в 1,5 мкм (рисунок 2.1, в), и целенаправленно исследовать, как меняются условия максимального поглощения для различных участков ИК-диапазона. Анализ проводился в спектральном диапазоне 1550 - 2500 нм, который представляет практический интерес для телекоммуникации и инфракрасной техники [6,7,9,100]. В результате были получены двумерные карты распределения доли поглощенной и отраженной мощности в зависимости от диаметра и периода. Эти зависимости представлены на рисунке 2.4 (а, в, д — поглощение; б, г, е — отражение) для трех характерных длин волн: 1550 нм, 2000 нм, 2500 нм.

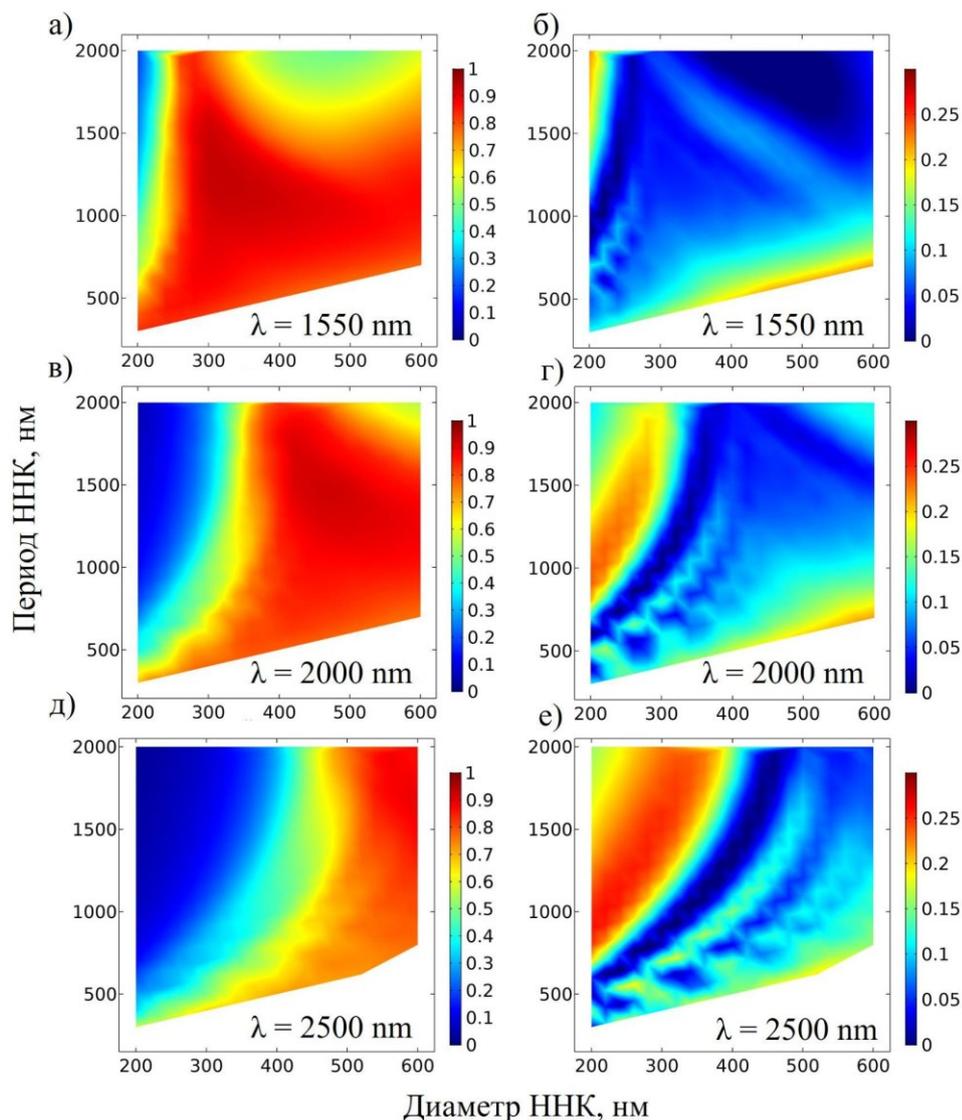


Рисунок 2.4 — Двумерные карты распределения доли поглощенной (а, в, д) и отраженной (б, г, е) мощности в массивах ННК InAs при различных диаметрах и периодах для трех длин волн: 1550 нм, 2000 нм, 2500 нм

Полученные карты позволяют определить диапазоны параметров, в которых поглощение света максимально. В результате интерференции падающей электромагнитной волны, которая распространяется вдоль соседних ННК, возникают условия для формирования стоячих волн в поперечном сечении ННК при некотором соотношении диаметров и периода их расположения, что естественным образом отражается на картах. Для обеспечения наибольшей эффективности поглощения при длине волны 1550 нм (рисунок 2.4, а) диаметр

ННК должен составлять 250 - 500 нм с периодом 1000 - 1500 нм. При увеличении длины волны наблюдается смещение эффективной области к большим диаметрам 400 - 600 нм и периодам до 2000 нм. При рассмотрении карт отражения стоит обратить внимание, что минимум отражения совпадает с максимумом поглощения в области 40-60%. Это означает, что при эффективном поглощении излучения гексагонально упакованным массивом ННК на спектре отражения не будет наблюдаться “нулевого” уровня. Величина коэффициента отражения сохраняется на уровне 4,7-8,4%, что является типичным для резонансных систем [101].

На основе обобщенного анализа полученных результатов установлено, что упорядоченный массив ННК InAs с диаметром $0,42 \pm 0,15$ мкм, периодом следования $1,4 \pm 0,35$ мкм и высотой не ниже 1,5 мкм обеспечивает эффективное поглощение ИК-излучения при нормальном падении в спектральном диапазоне длин волн 1,5-2,0 мкм на уровне 71-91%.

Для оценки эффективности использования наноструктур рассчитывалась толщина тонкой пленки, которая, согласно закону Бугера-Ламберта-Бера, обеспечивает ту же величину поглощения, что и массив ННК по формуле:

$$t_{bulk} = -\frac{1}{\alpha} \ln\left(\frac{I}{I_0}\right), \quad (2)$$

где I/I_0 — доля прошедшего излучения, α — коэффициент поглощения (мкм^{-1}), t — толщина пленки. Такой подход позволяет определить, во сколько раз можно уменьшить количество материала при сохранении требуемого поглощения. Полученное значение сравнивалось с реальным объемом материала в ННК, результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2 - основные результаты оценки эффективности использования материала в ННК по сравнению с эквивалентной по поглощению пленкой

Таблица 2 – основные результаты оценки эффективности использования материала в ННК по сравнению с эквивалентной по поглощению пленкой

Падающая длина волны, мкм	1,55	2	2,5
Поглощение в ННК	0,710	0,910	0,473
Отражение от ННК	0,084	0,047	0
Эквивалентная толщина пленки, мкм	1,613	4,065	0,950
$V_{\text{ННК}}/V_{\text{пленки}}, \%$	1,6 - 21%	0,7 - 8%	2,8 - 35%

Наилучший результат получен для длины волны 2 мкм, где объем активной области оказывается меньше в 40 раз по сравнению с эквивалентной пленкой. Расчет относительного объема ($V_{\text{ННК}}/V_{\text{пленки}}, \%$) показывает, какая доля материала массива ННК необходима, чтобы достичь того же уровня поглощения в пленке.

Стоит отметить, что отдельный оптический расчет для InAsP не выполнялся, поскольку в рабочем диапазоне длин волн его показатель преломления практически совпадает с показателем преломления InAs. Для самого InAsP в литературе нет достаточного объема достоверных спектральных данных показателей преломления $n(\lambda)$ и поглощения $k(\lambda)$, поэтому для оценки использовалась работа [11], в частности состав $\text{InAs}_{0.7}\text{P}_{0.3}$ ($\lambda=1550$ нм). Данное решение продиктовано тем, что на положение резонансов в основном влияет n . При этом k влияет на величину поглощения и определяет требуемую длину ННК, необходимую для достижения оптимального поглощения. В рамках отклонения n на 3% пики сместятся в область больших диаметров. Уменьшение коэффициента поглощения k может потребовать увеличения высоты ННК (по оценкам, не более чем в 2 раза). Принятое допущение позволяет опираться на достоверные данные по n и не вносит качественной ошибки в поиск резонансных диаметров.

2.2 Расчет процессов разделения носителей заряда в фотодетекторах на основе ННК InAs(P) на Si подложке

В данном разделе представлено численное моделирование электрофизических свойств гетероструктур на основе ННК InAs и твердых растворов InAsP на кремнии. Расчеты выполнены с учетом зонной структуры, параметров легирования и температурных зависимостей.

В работе рассматривались следующие типы структур: InAs/p-Si, n-InAs/i-InAs/p-Si (аксиальная конфигурация n-i-p), p-InAs/i-InAs/n-Si (аксиальная конфигурация p-i-n) и InAsP/p-Si. Структура InAs/p-Si использовалась как базовый вариант для оценки свойств гетероструктуры и влияния границы с Si. Структуры n-i-p и p-i-n использовались для сравнения особенностей формирования области пространственного заряда (ОПЗ) внутри ННК. Выбор структуры InAsP/p-Si обусловлен шириной запрещенной зоны ($E_g = 0,5$ эВ), обеспечивающей работу в ближнем ИК-диапазоне, и снижением темнового тока благодаря уменьшенной собственной концентрации носителей [11].

Численное моделирование проводилось в среде COMSOL Multiphysics с использованием модуля полупроводниковых устройств (Semiconductor Module). Модель основана на самосогласованном решении системы уравнений непрерывности и Пуассона в рамках дрейфово-диффузионного приближения. Такой подход позволяет учесть ключевые процессы, определяющие работу фотодиода: дрейф и диффузию носителей заряда, их генерацию и рекомбинацию по механизму Шокли-Рида-Холла, а также пространственное распределение электростатического потенциала.

2.2.1 Гетероструктуры InAs/Si

Геометрические параметры массива ННК InAs (высота 1500 нм, диаметр 300 нм, период 1500 нм) были выбраны на основе анализа карт поглощения и спектральной зависимости G-SNR, полученных на этапе оптического моделирования. Интенсивность падающего света была выбрана равной 1 Вт/м^2 . В качестве верхнего контакта в полупроводниковую модель на поверхность вершины

ННК был добавлен слой ИТО. Для корректной постановки граничных условий модели важно сравнить основные энергетические параметры полупроводников, формирующих гетероструктуру. Ширина запрещенной зоны кремния составляет 1,17-1,15 эВ для температур 0 - 300 К, а сродство к электрону (χ) 4,05 эВ. В свою очередь, ширина запрещенной зоны кубической модификации InAs проявляет существенную зависимость от температуры и лежит в диапазоне 0,415-0,354 эВ при $\chi = 4,9$ эВ. С точки зрения энергетического выравнивания, разрыв зоны проводимости (E_C) для системы InAs/Si составляет 0,8-0,9 эВ. Это создает высокий барьер для электронов и препятствует их переходу из InAs в кремний. Разрыв валентной зоны (E_V) близок к нулю (около 0,1 эВ), что обеспечивает согласование валентных зон и облегчает переход дырок из p-Si в InAs.

В модель InAs ННК на боковую поверхность были добавлены дефекты, наличие которых приводит к изгибу зон вблизи поверхности и дополнительному вкладу в процесс разделения носителей заряда при работе диода. Для формирования диодной структуры необходимо использовать кремний дырочной проводимости. Поскольку его валентная зона энергетически согласована с валентной зоной InAs, это обеспечивает инжекцию дырок из подложки в ННК и способствует формированию ОПЗ. На рисунке 2.5 представлена зонная структура фотодиода n-InAs/p-Si, рассчитанная в продольном (а) и поперечном (б) направлениях при 200 К.

В продольном направлении (рисунок 2.5, а) формируется изгиб зон, обусловленный разницей в ширине запрещенной зоны и работе выхода [102,103].

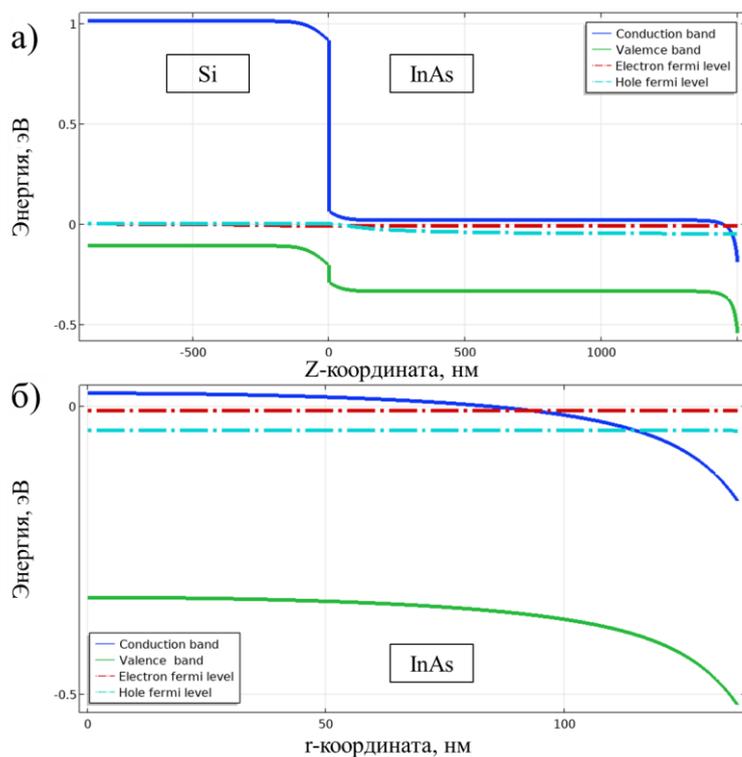


Рисунок 2.5 — Зонная структура фотодиода на основе n-InAs/p-Si в продольном (а) и поперечном (б) направлениях

В поперечном направлении (рисунок 2.5, б) зона проводимости и валентная зона изгибаются вниз у боковой поверхности. Это связано с пиннингом уровня Ферми на поверхностных состояниях ($\sim -4,7$ эВ), расположенных выше дна зоны проводимости InAs ($\sim -4,8$ эВ). В результате возникает поверхностное электрическое поле, которое разделяет носители в радиальном направлении и снижает вероятность объемной рекомбинации.

На рисунке 2.6 представлены вольт-амперные характеристики фотодиода на основе НК n-InAs/p-Si при различных температурах. Для сравнения приведены характеристики тонкопленочного диода n-InAs/p-Si с аналогичным уровнем поглощения, достигнутым за счет толщины активной области, рассчитанной в приближении закона Бугера-Ламберта-Бера для поглощения света при условии нулевого отражения от поверхности. Подобный подход использовался в разделе 2.1. На графиках показаны соответствующие зависимости для тонкопленочной структуры (пунктирные линии) и массива НК (сплошные линии).

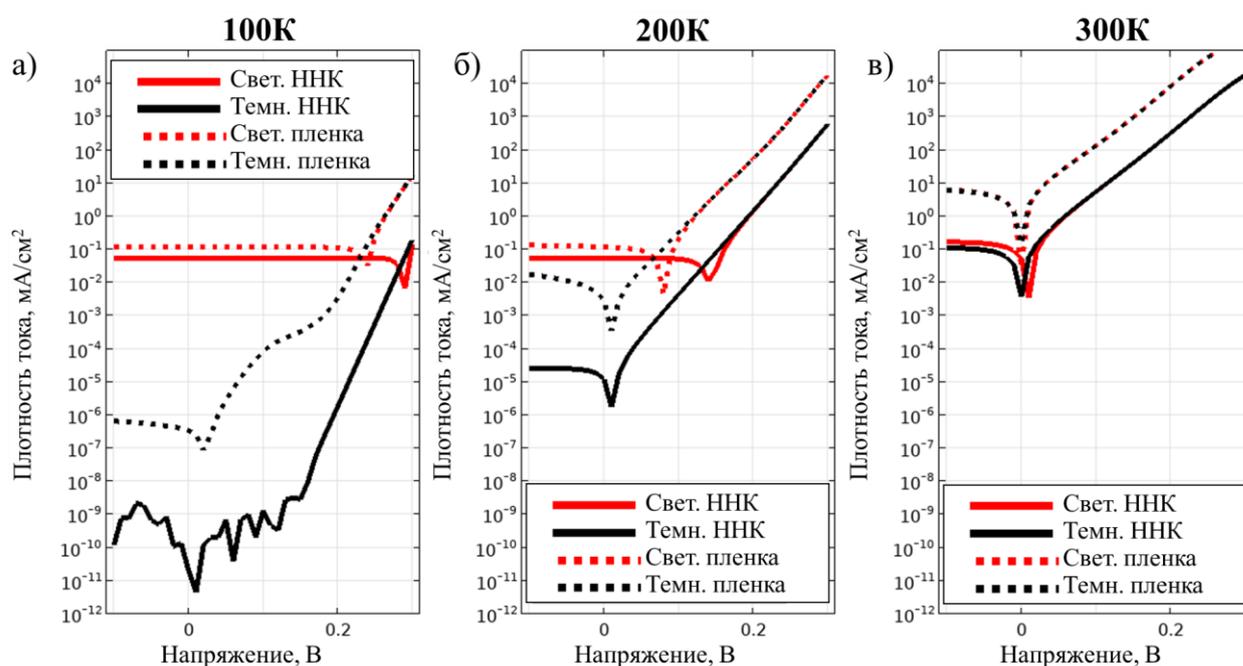


Рисунок 2.6 - ВАХ фотодиода на основе ННК InAs/p-Si и аналогичной тонкопленочной структуры в зависимости от температур а) 100К, б) 200К, в) 300 К в полулогарифмическом масштабе

Сравнение световых ВАХ демонстрирует хорошее согласование уровней фототока при обратном смещении между ННК и тонкопленочными диодами. Это подтверждает эффективность оптической фокусировки в массиве ННК, которая обеспечивает эквивалентное поглощение света при уменьшении объема активной области. Небольшое расхождение между расчетными кривыми обусловлено неполным поглощением излучения в ННК при выбранных геометрических параметрах. Однако этот эффект компенсируется значительным снижением темнового тока в данных структурах.

Анализ темновых характеристик показывает, что при обратном смещении уровень тока в ННК-фотодиодах на 1-3 порядка ниже, чем в тонкопленочных структурах. Это значительно превышает ожидаемое снижение, связанное с уменьшением объема, которое составляет около 25 раз для рассматриваемой геометрии. Причиной такого эффекта являются поверхностные состояния на

боковых гранях ННК, вызывающие вырождение полупроводника вблизи поверхности, где почти все низкоэнергетические состояния в зоне проводимости уже заняты электронами. Это означает, что число доступных состояний для термоактивации электронов из валентной зоны сильно уменьшается, и скорость интегральной термогенерации падает, что приводит к снижению темнового тока. Зависимость характеристик от температуры (рисунок 2.6) подтверждает указанную тенденцию. При температуре 300 К интенсивность падающего излучения 1 Вт/м^2 соответствует предельному уровню обнаружения в ННК, так как фототок находится лишь немного выше темнового уровня. Для тонкопленочного диода при тех же условиях данный световой поток оказывается ниже уровня темнового тока. С понижением температуры уровень темнового тока экспоненциально уменьшается. Так, при 200 К минимальная интенсивность обнаруживаемого излучения для ННК-фотодиода составляет около 600 мкВт/м^2 . Дальнейшее снижение температуры до 100 К позволяет регистрировать сигналы уровня 10 нВт/м^2 , что на 2-3 порядка ниже предельных значений для тонкопленочного аналога. Анализ влияния уровня легирования ННК и подложки представлен на рисунке 2.7.

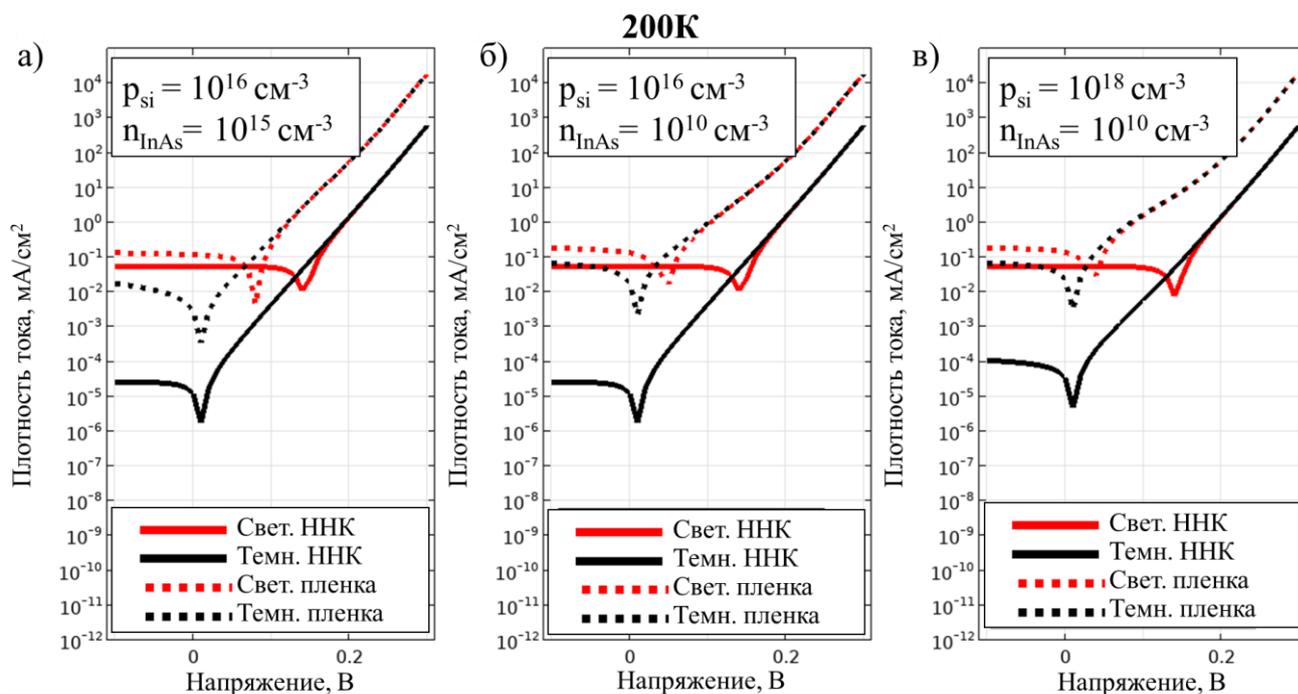


Рисунок 2.7 — ВАХ фотодиода на основе ННК InAs/p-Si и аналогичной тонкопленочной структуры в зависимости от уровней легирования при температуре 200 К в полулогарифмическом масштабе

Согласно расчетам, легирование ННК InAs до концентрации 10^{15} см^{-3} оказывает незначительное влияние на величину темнового тока фотодиода, что указывает на слабую зависимость параметров устройства от данного фактора (рисунок 2.7 а, б). В то же время увеличение концентрации легирующих примесей в кремниевой подложке с 10^{16} до 10^{18} см^{-3} приводит к существенным изменениям в распределении электрического поля и геометрии ОПЗ (рисунок 2.7 б, в). Несмотря на уменьшение толщины обедненного слоя в подложке и одновременное увеличение глубины его проникновения в ННК, суммарный эффект выражается в росте темнового тока примерно в пять раз при температуре 200 К. Данное обстоятельство ограничивает минимальный уровень детектируемой интенсивности света и подчеркивает необходимость оптимизации профиля легирования гетероструктур.

2.2.2 Гетероструктуры n-i-p и p-i-n InAs

На следующем этапе было проведено численное моделирование фотодиодов на основе ННК InAs n-i-p и p-i-n структур на кремниевой подложке. Рассматривались зонная структура и положение дна зоны проводимости при различных температурах, вольт-амперные характеристики при 200 К, влияние легирования подложки, а также рассчитывалась квантовая эффективность. Геометрическая модель ННК представляла собой гексагональную призму с высотой 2500 нм и диаметром 300 нм. Для формирования ОПЗ вблизи вершины ННК толщина эмиттерного слоя InAs в верхней части составляла 50 нм при концентрации легирующей примеси 10^{18} см^{-3} . Наличие дефектов и политипных включений в структуре моделировалось путем варьирования времени рекомбинации Шокли-Рида-Холла, которое в пересчете на значение длины диффузии варьировалось в диапазоне 0,025-2,5 мкм. Для снижения вычислительной нагрузки влияние поверхностных состояний на гранях ННК на этапе первого приближения не учитывалось. В модели рассмотрены две конфигурации: n-InAs/i-InAs/p-Si, показанная на рисунке 2.8 (а), которая соответствует условию формирования барьера для дырок и инжекции электронов, и p-InAs/i-InAs/n-Si, представленная на рисунке 2.8 (б), описывающая противоположную полярность и характерные отличия зонной структуры.

Особенностью n-i-p конфигурации (рисунок 2.8, а) является распространение ОПЗ в область гетерограницы, что в случае рассматриваемой геометрии может приводить к появлению токов утечки в экспериментальных условиях [87,104].

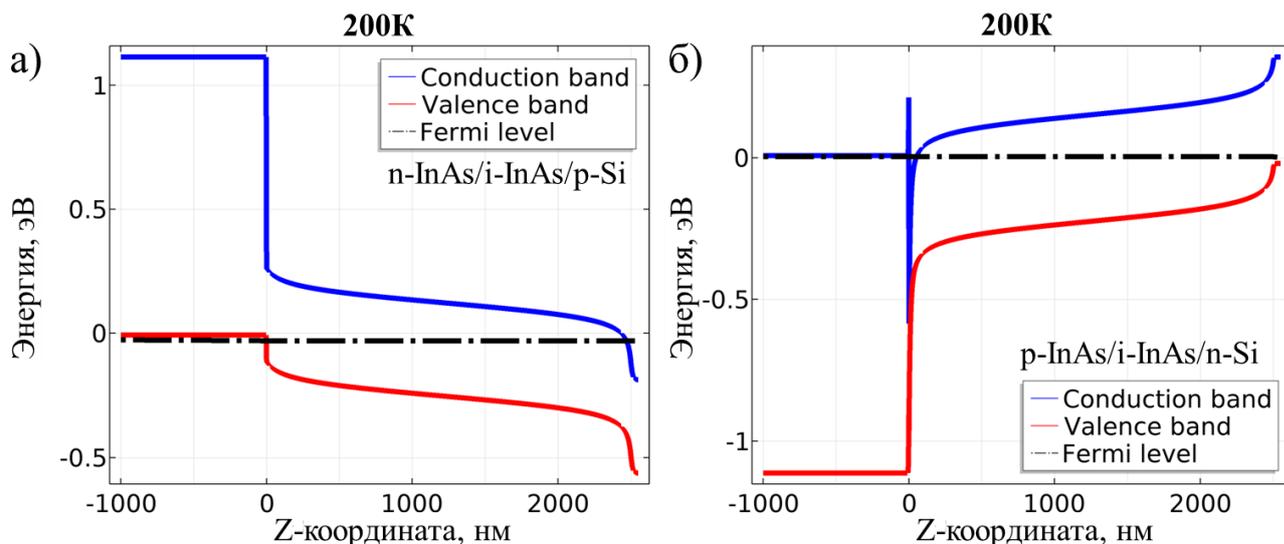


Рисунок 2.8 - Зонные структуры для а) n-i-p и б) p-i-n InAs структур при температуре 200 К

В p-i-n-структуре фотодиода на основе НК InAs разрыв зоны проводимости (ΔE_c) на гетерогранице InAs/Si может создавать потенциальный барьер для электронов, затрудняя их переход из i-области в n-контакт и снижая эффективность сбора носителей. Для уменьшения этого барьера профиль энергетических зон вблизи интерфейса корректируется подбором уровня легирования приповерхностного слоя InAs. Благодаря малой эффективной массе электрона для InAs $m^*=0,023m_0$ даже умеренное донорное легирование приводит к значительному сдвигу уровня Ферми относительно дна зоны проводимости и, как следствие, к изгибу зонной диаграммы. Подстановка значения эффективной массы в выражение для энергии Ферми показала, что для компенсации ΔE_c достаточно уровня легирования подложки порядка 10^{19} см^{-3} . Расчет уровня легирования был выполнен по формуле энергии Ферми:

$$E_F = \left(\frac{\hbar^2}{2m^*} \right) \cdot (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}}, \quad (3)$$

где m^* - эффективная масса электрона (для InAs $m^*=0,023m_0$ [105]), n - концентрация носителей, \hbar - приведенная постоянная Планка.

Результаты показывают (рисунок 2.8, б), что при таком уровне легирования изгиб зон обеспечивает снижение потенциального барьера для электронов в кремнии до величины, не препятствующей их прохождению, что способствует высокой проводимости через гетерограницу. В реальных условиях требуемая концентрация может быть даже ниже, поскольку в InAs вдоль оси ННК из-за резкого изгиба зон возникает размерное квантование, уменьшающее плотность состояний, заселенных электронами, и, соответственно, необходимый сдвиг уровня Ферми.

Для оценки оптимальных условий, при которых фотодетектор демонстрирует максимальную эффективность, было проведено моделирование зонной структуры конфигурации p-InAs/i-InAs/n-Si при различных температурах, результаты представлены на рисунке 2.9.

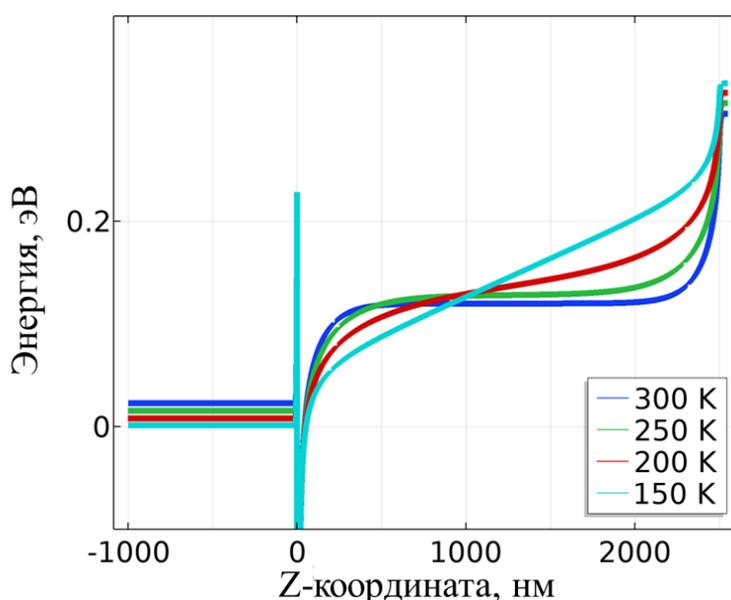


Рисунок 2.9 - Положение дна зоны проводимости для p-i-n структуры в зависимости для различных температур

Проведенные исследования температурной зависимости зонной структуры показали, что при комнатной температуре в обеих конфигурациях электрическое поле в объеме ННК экранируется за счет высокой собственной концентрации

носителей. При снижении температуры концентрация носителей уменьшается, и область пространственного заряда начинает проникать в объем ННК. Этот эффект наиболее выражен при температурах ниже 200 К. Таким образом, для работы массивов ННК в режиме фотодиодов может потребоваться дополнительное охлаждение.

На рисунке 2.10 представлен анализ ВАХ диодных гетероструктур на основе ННК InAs при температуре 200 К и длине диффузии 25 нм. Такое значение позволяет исследовать поведение структуры при ограниченной подвижности носителей, что актуально для реальных наноструктур с высоким уровнем дефектов и неоднородностей.

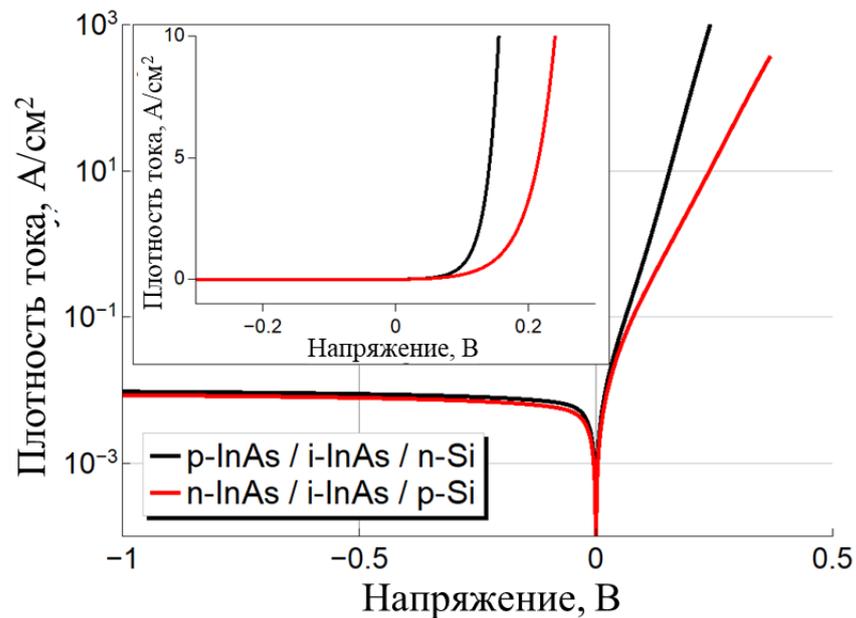


Рисунок 2.10 - ВАХ p-i-n и n-i-p диодов при температуре 200 К в полулогарифмическом масштабе, на вставке приведен линейный масштаб

Результаты численного моделирования показали, что значения обратного тока практически совпадают для обеих конфигураций (n-i-p и p-i-n) и обусловлены термогенерацией носителей в объеме ННК. Однако поведение в области прямого смещения существенно различается. Диод, сформированный на подложке кремния

n-типа, демонстрирует более раннее «открытие», что видно по началу экспоненциального роста прямого тока при меньших напряжениях.

Для количественной оценки отклонения ВАХ от идеального диодного поведения использовалась аппроксимация экспериментальных данных с помощью обобщенной формулы Шокли для идеального p-n перехода, записываемой как:

$$I_D = I_S \left(e^{\frac{V_D}{nV_T}} - 1 \right) \quad (4)$$

где I_D — ток через диод, I_S — ток насыщения обратного смещения, V_D — приложенное напряжение, тепловое напряжение $V_T = \frac{kT}{q}$ (k - постоянная Больцмана, q - заряд электрона), а n — коэффициент идеальности диода. Коэффициент идеальности n характеризует степень соответствия работы реального диода идеальному случаю. Значение $n \approx 1$ указывает на доминирование диффузионного тока, а увеличение n свидетельствует о возрастании влияния рекомбинации в ОПЗ, поверхностных утечек или туннелирования. Согласно расчетам, p-i-n структура демонстрирует коэффициент идеальности 1,1, что указывает на преимущественно объемные рекомбинационные процессы и высокое качество гетероструктуры. В свою очередь, для n-i-p диода получено значение коэффициента идеальности $n = 2,1$, что указывает на наличие дополнительных механизмов переноса, таких как рекомбинация через дефекты или барьерные неоднородности в области гетерограницы. Это также объясняет более высокое напряжение начала проводимости у n-i-p конфигурации. Следовательно, p-i-n структура предпочтительна для высокочастотных и сверхвысокочастотных устройств, в которых важна работа при низких порогах открывания, например в преобразователях частоты и детекторных схемах. По сравнению со структурой InAs/Si уровень темнового тока оказывается ниже на порядок.

Анализ фотодиодных свойств гетероструктур на основе ННК InAs был проведен с помощью моделирования процесса разделения фотогенерированных носителей заряда в условиях отсутствия внешнего смещения, что позволило оценить внутренние характеристики структуры как фотодетектора и проанализировать эффективность работы в режиме собственного фототока. Для

обоих вариантов структур были построены температурные зависимости фототока и квантовой эффективности. Моделирование фотогенерации проводилось путем задания однородного объемного темпа генерации носителей, равного $1,4 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}/\text{с}$. Эта величина соответствует условиям освещения полупроводникового материала с длиной волны 1,55 мкм (типичная телекоммуникационная длина волны) и интенсивностью падающего излучения $1 \text{ Вт}/\text{м}^2$. Для оценки эффективности работы структуры в качестве фотодиода использовалась квантовая эффективность (η) - безразмерная характеристика, отражающая долю эффективно собранных носителей от общего числа фотогенерированных. Поскольку генерация в модели является однородной, полный ток генерации равен произведению заряда электрона, темпа генерации и объема ННК. Расчетная формула имеет следующий вид:

$$\eta = \frac{I_{ph}}{q \cdot G \cdot V}, \quad (5)$$

где I_{ph} - величина фототока, q - заряд электрона, G - объемная скорость генерации электронно-дырочных пар, V - объем ННК. Подобный подход к расчету квантовой эффективности при моделировании наноструктур используется во многих современных работах. Например, в [106] и [107] подчеркивается необходимость учета геометрии и диффузионных характеристик при оценке фототока в ННК-фотодетекторах. На рисунках 2.11 а и б представлены двумерные карты, иллюстрирующие зависимость квантовой эффективности фотогенерации от температуры структуры и длины диффузии носителей. Данные диаграммы позволяют наглядно оценить влияние температурного режима и транспортных характеристик носителей на эффективность работы фотодиодных структур в пассивном режиме.

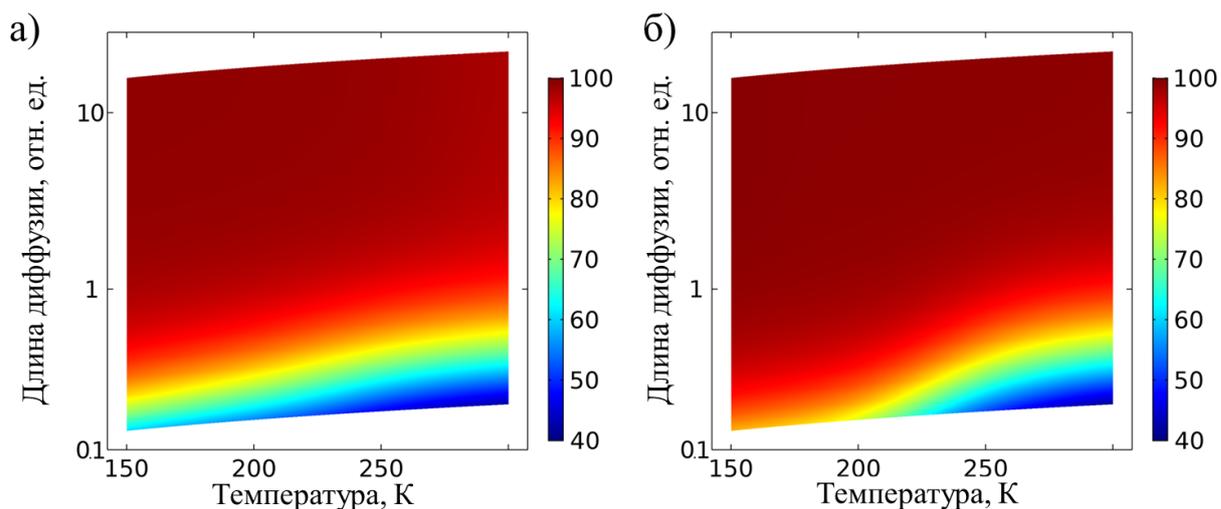


Рисунок 2.11 - Рассчитанные карты зависимости эффективности сбора фотогенерированных носителей заряда от температуры и длины диффузии носителей заряда, отнесенной к длине активной области НК, для конфигураций n-i-p (а) и p-i-n (б)

Анализ карт показывает, что при высоких значениях длины диффузии для обеих конфигураций достигается практически полное разделение фотогенерированных носителей заряда. При уменьшении длины диффузии, особенно в области 0,1 отн. ед., начинают проявляться существенные различия, и квантовая эффективность становится чувствительной к температуре. Для структуры с конфигурацией n-i-p наблюдается рост квантовой эффективности от $\approx 40\%$ при 300 К до $\approx 80\%$ при 150 К, что объясняется уменьшением концентрации термогенерированных носителей и, как следствие, снижением экранирующего эффекта внутри НК. В противоположность этому, p-i-n структура демонстрирует меньший рост квантовой эффективности при аналогичных условиях. При 0,1 отн. ед. и температуре 150 К квантовая эффективность увеличивается лишь до $\approx 60\%$, несмотря на аналогичное начальное значение при 300 К. Даже при высоких значениях длины диффузии наблюдается более низкая квантовая эффективность в случае p-i-n конфигурации. Это явление связано с особенностями распределения заряда вблизи гетерограницы. Для структуры p-i-n характерно наличие

обогащенной электронами области вблизи границы между InAs и кремнием, что увеличивает вероятность рекомбинации фотогенерированных дырок в зоне интерфейса. Таким образом, часть носителей не вносит вклад в общий фототок, снижая квантовую эффективность устройства. Тем не менее, даже при наличии указанных различий обе конфигурации демонстрируют достаточно высокую эффективность разделения фотогенерированных носителей.

2.2.3 Гетероструктуры InAsP/Si

По аналогии с InAs, было проведено моделирование зонной структуры и вольт-амперных характеристик ННК InAsP при 300 К. Для анализа был выбран состав твердого раствора ($\text{InAs}_{0,8}\text{P}_{0,2}$) с $E_g \approx 0,5$ эВ. Такой выбор обусловлен несколькими причинами. Во-первых, данная ширина запрещенной зоны позволяет перекрыть важный спектральный диапазон 2,0 - 2,5 мкм. Во-вторых, этот состав является аналогом метаморфных структур InGaAs с высоким содержанием индия ($x \approx 0,8 - 0,9$), что позволяет проводить прямое сравнение [108]. В-третьих, как будет показано далее, именно такое увеличение E_g (по сравнению с InAs) теоретически обеспечивает оптимальный баланс между сохранением чувствительности в ИК-диапазоне и кардинальным снижением темнового тока.

На рисунке 2.12 представлена зонная структура фотодиода InAsP/p-Si в продольном (а) и поперечном (б) направлениях.

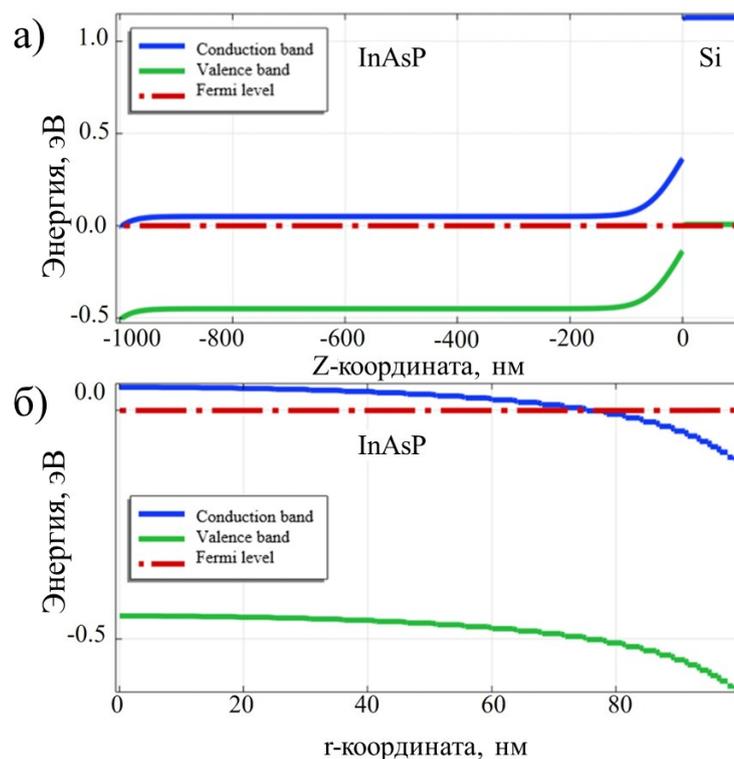


Рисунок 2.12 - Зонная структура фотодиода n-InAsP/p-Si в продольном (а) и поперечном (б) направлениях

Сравнение зонных диаграмм гетеропереходов InAs/Si и InAsP/Si показывает, что именно распределение разрыва запрещенной зоны определяет различие в их электрических характеристиках. Для InAs/Si разность E_g составляет около 0,77 эВ, что по эмпирическому правилу Адачи (соотношение 2:1) [103] соответствует разрыву зоны проводимости порядка 0,51 эВ и валентной зоны около 0,26 эВ. В случае InAsP/Si ($E_g=0,50$ эВ) разность E_g уменьшается до $\sim 0,62$ эВ, и, соответственно, разрыв зоны проводимости составляет $\sim 0,41$ эВ, а валентной зоны $\sim 0,21$ эВ. Таким образом, в гетеропереходе InAsP/Si сохраняется значительный разрыв зоны проводимости, препятствующий инжекции электронов в подложку, при этом условия для транспорта дырок остаются благоприятными.

Как известно, поверхностные состояния ННК сильно влияют на зонную диаграмму наноструктур. В рассматриваемой модели для InAsP ННК на боковую поверхность были добавлены дефекты, наличие которых в случае материала InAsP с шириной запрещенной зоны не более 600-650 мэВ приводит к пиннингу уровня

Ферми в зоне проводимости и накоплению электронов, что вызывает характерный изгиб зон вблизи поверхности (рисунок 2.12, б).

На рисунке 2.13 представлены результаты численного расчета ВАХ фотодиода на основе ННК InAsP/p-Si в темновом режиме работы при 300 К.

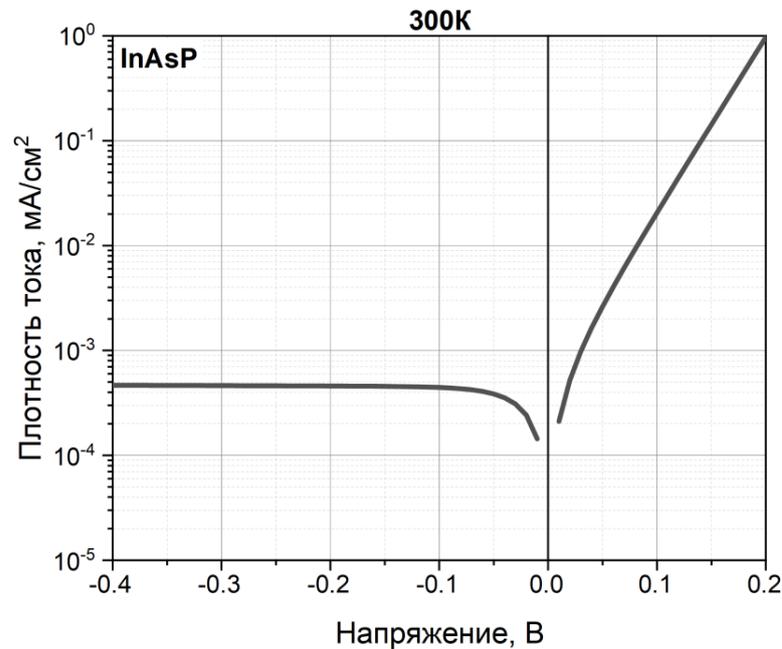


Рисунок 2.13 — ВАХ фотодиода на основе ННК InAsP/p-Si при 300 К

При обратном смещении наблюдается постоянная величина плотности тока, порядка $4,66 \times 10^{-4}$ мА/см², что в сравнении с гетероструктурой InAs/Si ниже на 3 порядка. Это связано с увеличением ширины запрещенной зоны. Согласно выражению:

$$n_i^2 = N_C \cdot N_V \cdot \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right), \quad (6)$$

где n_i - собственная концентрация носителей, N_C — эффективная плотность состояний в зоне проводимости, N_V - эффективная плотность состояний в валентной зоне, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура. Собственная концентрация носителей экспоненциально уменьшается с ростом E_g , что приводит к снижению генерационно-рекомбинационного тока в ОПЗ и, как следствие, к уменьшению темнового тока. Квантовая эффективность такой

структуры определяется в первую очередь коэффициентом поглощения и эффективностью разделения носителей, а низкий уровень собственной концентрации носителей и темнового тока обеспечивает более высокое SNR.

2.3 Выводы к главе 2

На основе численного моделирования установлено, что минимальная высота ННК InAs, необходимая для эффективного поглощения (>63%), излучения составляет 1,5 мкм. Показано, что дальнейшее увеличение высоты ННК не приводит к существенному приросту поглощательной способности.

С помощью предложенной метрики G-SNR, учитывающей поглощение на единицу объема, установлены оптимальные геометрические параметры, накладывающие ограничение на средний диаметр массива ННК для максимальной фоточувствительности. В диапазоне длин волн 1550-2250 нм они составляют: диаметр 250-370 нм и период 1250-2000 нм.

Установлено, что гексагонально упорядоченные массивы ННК InAs обеспечивают эффективное поглощение излучения при значительно меньшем объеме активного материала по сравнению с тонкопленочными структурами. Эта особенность обусловлена резонансной локализацией электромагнитного поля в массиве. Так, для достижения того же уровня поглощения на длинах волн $\lambda = 1,55$ мкм, $\lambda = 2$ мкм и $\lambda = 2,5$ мкм массиву ННК минимально требуется лишь 1,6%, 0,7% и 2,8% от объема эквивалентной пленки соответственно.

Численное моделирование фотодиода на основе массива ННК n-InAs/p-Si показало его преимущество по сравнению с тонкопленочным аналогом. При эквивалентном уровне фототока наблюдается снижение темнового тока на 1-3 порядка. Охлаждение до 100 К позволяет регистрировать сигналы на уровне ~ 10 нВт/м², что на 2-3 порядка ниже пределов для пленочных структур.

Установлено, что для формирования диодной структуры необходимо использовать кремниевую подложку р-типа проводимости. Показано, что легирование самих ННК InAs слабо влияет на параметры прибора, тогда как

увеличение уровня легирования p-Si подложки с 10^{16} до 10^{18} см⁻³ приводит к росту темнового тока в пять раз (при 200 К).

Проведено сравнение аксиальных n-i-p и p-i-n конфигураций НК InAs. Структура p-i-n демонстрирует коэффициент идеальности, близкий к единице (1,1), тогда как n-i-p конфигурация обладает более высокой квантовой эффективностью в условиях высокой плотности дефектов. Обе аксиальные структуры обеспечивают снижение темнового тока на порядок по сравнению с гетероструктурой InAs/Si.

Моделирование фотодиода на основе НК InAsP/Si выявило, что использование твердого раствора InAs_{0,8}P_{0,2} обеспечивает снижение темнового тока на 3 порядка при 300 К по сравнению с гетероструктурой НК InAs/Si. Это обусловлено увеличением ширины запрещенной зоны, что приводит к экспоненциальному уменьшению собственной концентрации носителей.

Результаты численного расчета, представленного в главе 2, позволяют заключить, что использование массивов НК InAs(P) на кремниевых подложках обеспечивает принципиальные преимущества перед тонкопленочными структурами.

ГЛАВА 3. Эпитаксиальный рост и характеристика массивов ННК InAs(P)

Создание высокоэффективных фотодиодов на основе ННК InAs и твердых растворов $\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$ требует точного контроля морфологии, кристаллической структуры и уровня легирования материала. В рамках настоящего исследования использовались образцы, выращенные методом молекулярно-пучковой эпитаксии по самоиндуцированному механизму роста, при котором формирование ННК происходило без применения капли-катализатора из сторонних материалов [109]. Предварительное окисление поверхности Si-подложек, очищенных по модифицированному методу Ширази [110], осуществлялось путем их кипячения в водном аммиачно-перекисном растворе ($\text{H}_2\text{O}_2 : \text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O} - 1:1:3$). Центрами зарождения ННК выступали дефекты в слое SiO_x с As-полярной поверхностью, формирующиеся в процессе термического отжига в условиях сверхвысокого вакуума и последующего охлаждения до ростовой температуры под потоком As_4 . Самоиндуцированный механизм подтверждается следующими наблюдениями: (1) формирование ННК происходит в режиме ограничения потоком In, когда скорость увеличения объема ННК пропорциональна потоку In, и (2) на вершинах ННК, даже в случае прекращения роста путем одновременной остановки молекулярных потоков As_4 и In, на поверхности структуры не наблюдается капель In [111]. Данный подход позволяет формировать массивы ННК с высокой поверхностной плотностью, при этом наблюдаемая дисперсия размеров (~20%) обусловлена статистическим характером центров зарождения нанокристаллов.

В работе рассматриваются два подхода, реализованные при получении использованных образцов:

- Раздел 3.1.1 и 3.1.2 - Самоорганизованный рост. Рассматриваются гетероструктуры вида ННК InAs(P)/p-Si, p-i-n и n-i-p InAs/Si;
- Раздел 3.2.3 - Рост ННК InAs на подложках, структурированных методом микросферной фотолитографии.

Для оценки морфологии и размеров выращенных ННК использовался метод СЭМ, который позволяет получать высокоразрешающие изображения поверхности

образцов. Благодаря высокой глубине резкости и широкому диапазону увеличений существует возможность детально анализировать формы, диаметры, высоты и плотности ННК. Данный метод позволяет проводить статистическую оценку морфологических параметров массивов ННК, что является важным этапом при корреляции технологических режимов роста с конечными структурными и оптическими характеристиками фотодетекторных структур. В последующих разделах главы приведено описание использованных образцов, включая геометрические параметры ННК, а также условия их получения, необходимые для понимания последующей характеристики и анализа фотодетекторных структур.

3.1 Синтез массивов ННК InAs(P) на Si подложках

Формирование самоорганизованных массивов ННК арсенида индия и его фосфоросодержащих твердых растворов осуществлялось методом молекулярно-пучковой эпитаксии на Si (111) подложках. На рисунке 3.1 представлена схема исследуемых гетероструктур, которым в работе присвоены условные обозначения. Выбор радиальной структуры обусловлен тем, что направления поглощения света и сбора носителей в ней пространственно разделены (перпендикулярны). Свет поглощается вдоль ННК, а носители преодолевают расстояние по радиусу, что минимизирует потери на рекомбинацию. Кроме того, такая геометрия технологически надежнее: наличие оболочки упрощает формирование верхнего контакта, исключая риск замыкания p- и n-областей.

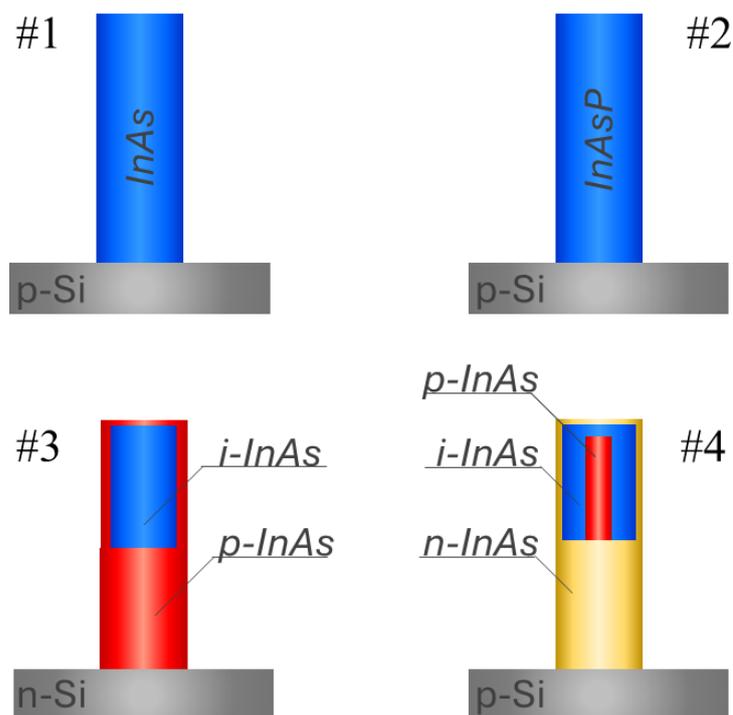


Рисунок 3.1 - Схематическое изображение исследуемых гетероструктур: #1 InAs/p-Si, #2 InAsP/p-Si, #3 p-InAs/i-InAs/n-Si, #4 n-InAs/i-InAs/p-InAs/p-Si

3.1.1 Рост самоорганизованных массивов НК InAs(P)/p-Si

Рост НК InAs проводился на подложках кремния (111) p-типа, с разориентацией $4,0 \pm 0,5^\circ$ в направлении $[11\bar{2}]$ при температуре 450°C и соотношении потоков V/III = 180. Предварительная подготовка подложек включала термический отжиг до 750°C , что приводило к утонению поверхностного слоя SiO_x и образованию мест зарождения для роста вертикально ориентированных НК. СЭМ-анализ показал, что НК имеют преимущественно шестигранную форму. Средний диаметр составлял НК 120 ± 40 нм, высота 1900 ± 300 нм, плотность массива составляла $5,4$ мкм⁻². На рисунке 3.2 представлены СЭМ изображения полученных массивов НК InAs.

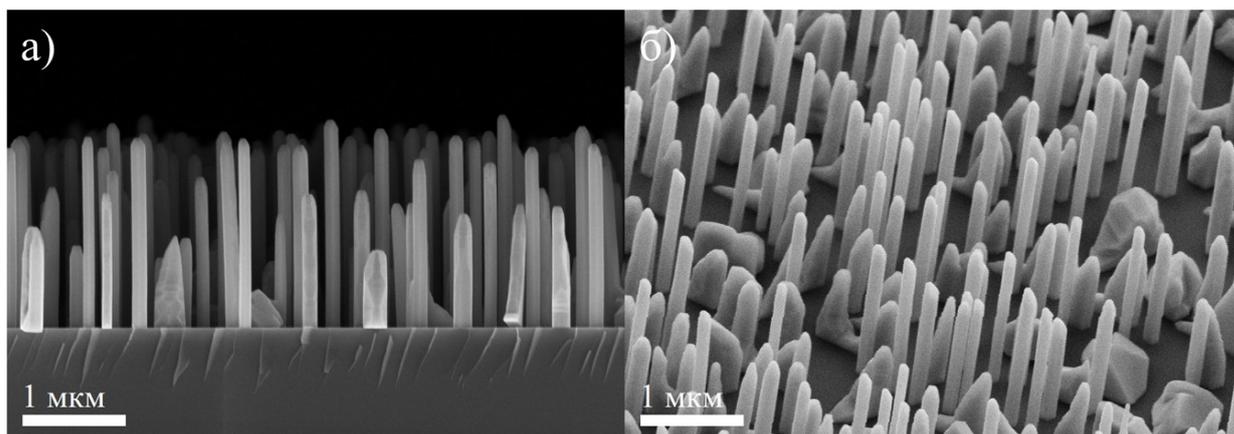


Рисунок 3.2 - СЭМ-изображение InAs/p-Si структур #1 в поперечном сечении (а) и изометрическом представлении (б)

Рост ННК InAsP осуществлялся также по самоиндуцированному механизму формирования на подложках кремния (111) p-типа, с разориентацией $4.0 \pm 0.5^\circ$. Подложки подвергались термическому отжигу при 750°C . Рост осуществлялся при температуре 500°C и соотношении потоков $\text{P}_2/\text{As}_4 = 1$. Образец “А” имел: средний диаметр 110 ± 41 нм, длину 900 ± 300 нм и поверхностную плотность около $5,5$ мкм^{-2} .

Согласно численному моделированию, проведенному в разделе 2.1, ННК такого диаметра обладают низким коэффициентом поглощения, что было подтверждено экспериментально: расчетная величина поглощения для массива не превысила 7%. Низкая оптическая эффективность, в свою очередь, привела к низким значениям внешней квантовой эффективности (ВКЭ), которая даже при 100 К не превышала 0,23%, что соответствует внутренней квантовой эффективности (IQE) на уровне всего $\sim 2,3\%$. Такой результат указывает на значительные потери, связанные как с малой долей поглощенного света, так и с высокой скоростью рекомбинации носителей. Следовательно, для повышения фоточувствительности было необходимо оптимизировать морфологию массива в соответствии с результатами моделирования. Увеличение диаметра ННК до значений более 250 нм должно было существенно повысить коэффициент

поглощения, а также снизить относительное влияние поверхностных состояний, тем самым повысив эффективность фотогенерации и сбора носителей.

Для этого рост ННК проводился в течение более длительного времени для формирования укрупненных ННК: 445 минут при соотношении потоков $(As_4 + P_2)/In = 90$ и равных парциальных давлениях. В результате был получен образец “В” с более крупными ННК: средний диаметр составлял 320 ± 125 нм, высота 3600 ± 850 нм и поверхностная плотность около $1,5 \text{ мкм}^{-2}$. На рисунке 3.3 представлены СЭМ-изображения полученных массивов ННК InAsP в различных проекциях.

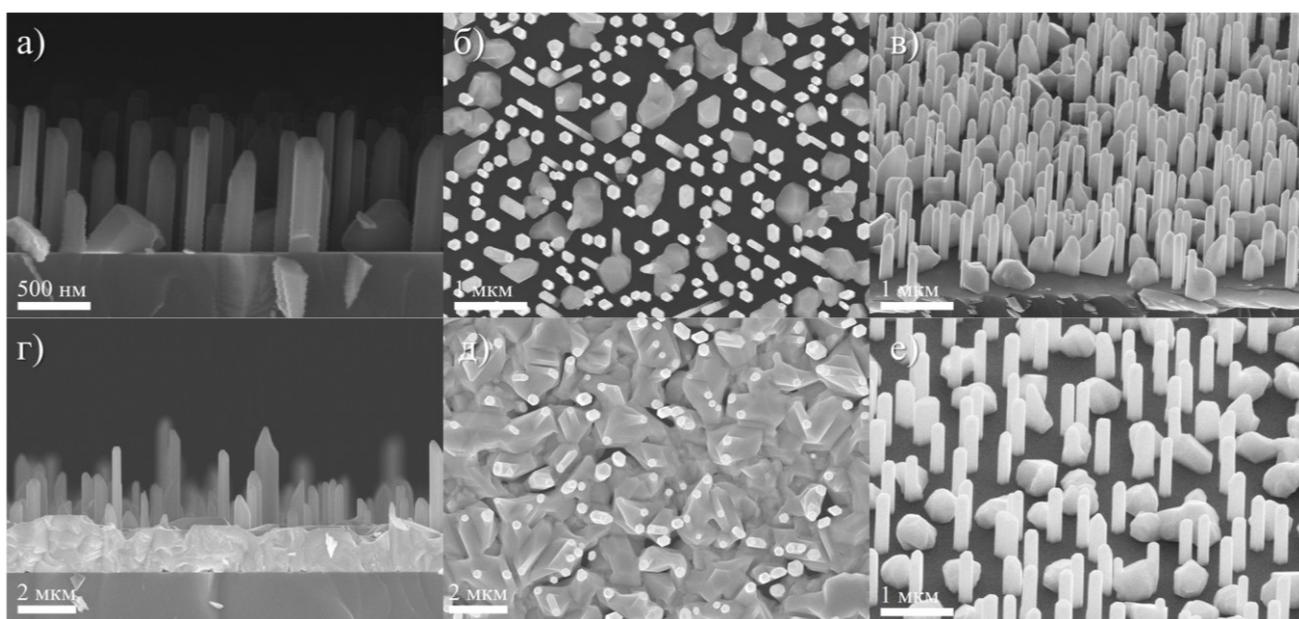


Рисунок 3.3 - СЭМ-изображение структур InAsP/p-Si #2 с различной геометрией: образец “А” (а, б, в) и образец “В” (г, д, е)

Принципиальным отличием от образца “А” является формирование паразитного слоя на поверхности подложки, который может оказывать существенное влияние на транспортные свойства структур. Подобный эффект объясняется изменением кинетики роста при введении фосфора: снижение критического пересыщения и изменение поверхностной энергии приводят к образованию трехмерных островков, которые при слиянии образуют двумерный

слой. Подобную морфологию необходимо учитывать при интерпретации электрических характеристик и моделировании приборов на их основе. Сопоставление этих структур с массивами InAs позволяет выявить вклад геометрических параметров и химического состава в формирование оптических и фотоэлектрических свойств.

3.1.2 Рост самоорганизованных массивов НК InAs/Si с p-i-n и n-i-p структурой

Структура p-i-n InAs «#3», представленная на рисунке 3.4, была выращена на сильно легированной n^+ -Si (111) подложке с удельным сопротивлением $\sim 0,003 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ и разориентацией 2° в направлении $[11\bar{2}]$. Отжиг подложки осуществлялся при 750°C . Рост i-области при $T\sim 450^\circ\text{C}$, p-оболочки при $T\sim 420^\circ\text{C}$. Полученные массивы НК имели следующие геометрические параметры: в центре подложки средний диаметр $175\pm 60 \text{ нм}$ с высотой $1800\pm 400 \text{ нм}$ и поверхностной плотностью $4,4 \text{ мкм}^{-2}$.

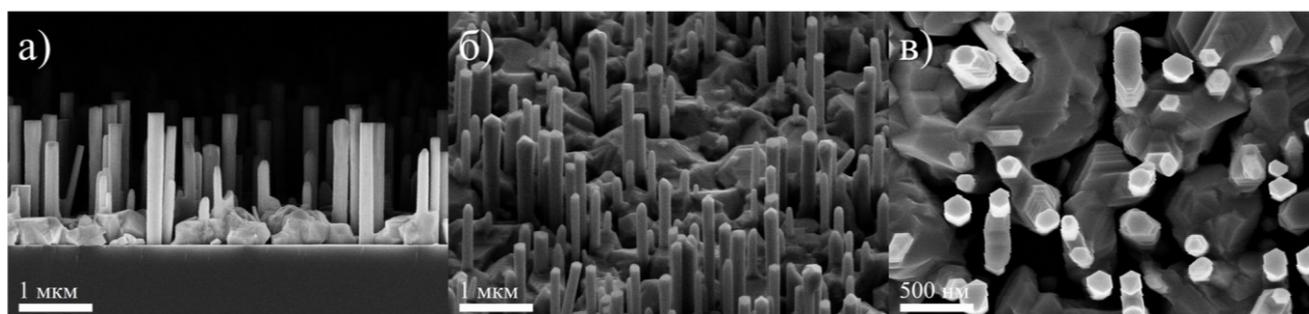


Рисунок 3.4 - СЭМ изображения выращенных гетероструктур НК InAs #3: а) поперечное сечение, б) изометрическая проекция, в) вид сверху

Рост НК структуры «#4» n-i-p InAs сопровождался поэтапным легированием для формирования базовой области эмиттеров с различным типом проводимости. Рост включал последовательное выращивание: 6 минут InAs ($V/III=180$), 60 минут InAs:Be ($480-490^\circ\text{C}$ $V/III=180$), 20 минут InAs (492°C ,

V/III=180), 60 минут InAs (417°C, V/III=27), 40 минут InAs:Si (420°C V/III=27). На рисунке 3.5 представлены СЭМ-изображения полученных ННК гетероструктур.

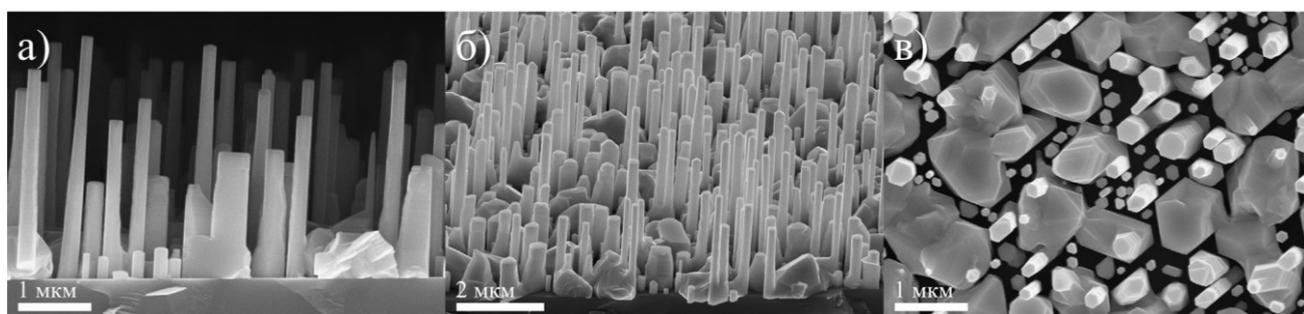


Рисунок 3.5 - СЭМ изображения выращенных гетероструктур ННК InAs #4: а) поперечное сечение, б) изометрическая проекция, в) вид сверху

СЭМ-анализ показал, что гетероструктуры ННК InAs образуют плотный вертикально ориентированный массив с включениями в виде трехмерных островков. По результатам измерений средний диаметр ННК составил 200 ± 40 нм, средняя высота 2700 ± 600 нм, а поверхностная плотность $2,12 \text{ мкм}^{-2}$. Разработанная технология позволила реализовать самоорганизованные гетероструктуры с радиальной геометрией переходов на основе ННК InAs на Si подложках.

3.1.3 Рост упорядоченных массивов ННК InAs/Si

Результаты численного моделирования, представленные в Главе 2, показали, что оптические свойства вертикально ориентированных массивов ННК InAs, в частности их поглощающая и отражательная способности, критически зависят от их диаметра и периода. Было установлено, что именно гексагонально упорядоченные структуры обеспечивают максимальный коэффициент поглощения за счет резонансных эффектов. Целью данного раздела является экспериментальное подтверждение этих теоретических выводов. Для этого были сформированы упорядоченные массивы ННК InAs методом селективной эпитаксии

на предварительно структурированных подложках $\text{SiO}_x/\text{Si}(111)$ с последующим исследованием их спектров оптического отражения.

Для формирования упорядоченных структур, используемых в качестве ростовой маски при селективной эпитаксии ННК, был использован метод микросферной фотолитографии [112]. Данный подход позволяет получать массивы с заданной поверхностной плотностью и существенно уменьшает разброс ННК по диаметру по сравнению с самоорганизованным ростом. Ключевые этапы предростовой подготовки подложек представлены на рисунке 3.6.

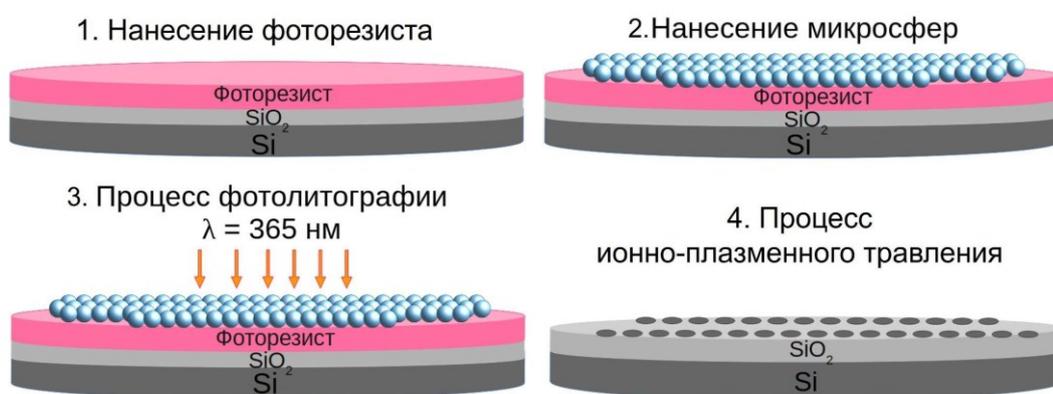


Рисунок 3.6 - Иллюстрация технологического процесса подготовки ростовых пластин к эпитаксии методом микросферной литографии

На первом этапе кремниевые подложки подвергались стандартной химической очистке по методике Ширази, после чего методом термического окисления на их поверхности формировался слой SiO_2 толщиной 50 нм. Далее на образцы методом центрифугирования наносился фоторезист (ФР), служащий фоточувствительным слоем при последующей фотолитографии. В качестве фотошаблона использовался массив монодисперсных SiO_2 микросфер (диаметр 1,5 мкм), сформированный методом центрифугирования из 5%-й водной суспензии. После формирования регулярного массива сфер осуществлялось экспонирование образцов УФ-излучением с длиной волны 365 нм. В результате проявления ФР формировался упорядоченный рисунок в виде массива отверстий с диаметром $\sim 350 \text{ nm}$. На следующем этапе посредством реактивного ионно-плазменного

травления в атмосфере CF_4 осуществлялось перенесение рисунка на оксидный слой. Удаление остатков ФР и органических соединений проводилось в растворе $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (1:1:3) при кипячении в течение 10 минут. Непосредственно перед загрузкой в эпитаксиальную камеру естественный оксид кремния, образовавшийся в отверстиях маски, удалялся путем жидкостного травления в буферизированном растворе на основе плавиковой кислоты (HF) и 40%-го раствора фторида аммония (NH_4F) в объемном соотношении 1:6.

Проведенные эксперименты показали, что селективное зарождение ННК в маске возможно при ростовой температуре $\sim 450^\circ\text{C}$ и соотношении потоков $\text{As}_4/\text{In} = 180$. Время роста составило 6 часов. В данных условиях обеспечивался рост одного ННК в каждой отверстии, что необходимо для формирования монокристаллических структур без дефектов коалесценции. При снижении отношения потоков As_4/In уменьшалось отношение высоты ННК к диаметру. Повышение температуры роста выше оптимального значения вызывало десорбцию материала с поверхности, что приводило к снижению однородности массива. По результатам СЭМ-анализа выращенные упорядоченные массивы имели следующие геометрические параметры: средний диаметр 280 ± 60 нм, высоту 7700 ± 1800 нм.

3.2 Морфологические, структурные и оптические характеристики массивов ННК InAs(P) на Si подложках.

Для установления физических основ функционирования приборных структур был проведен детальный анализ геометрических, структурных и оптических характеристик выращенных массивов ННК.

3.2.1 Морфология массивов ННК

Согласно определенным на основе СЭМ-изображений геометрическим параметрам, приведенным в таблице 3, образцы самоорганизованных массивов ННК различаются по диаметру (d), высоте (h) и плотности расположения (N), что отражается на доле заполнения поверхности (f) и, соответственно, на

относительном объеме активной области (V). Под диаметром ННК в работе понимается видимая ширина, измеренная в поперечном сечении. Указанная в работе погрешность измерений учитывает как случайную составляющую, обусловленную естественным разбросом размеров ННК, так и систематическую, вносимую методом измерения.

Таблица 3 - Основные геометрические параметры исследуемых структур

Образец	d, нм	h, нм	N, мкм ²	f, %	V, мкм ³
InAs #1	130 ± 40	1900 ± 300	5,4 ± 1,1	7,9	0,150
InAsP #2 "А"	110 ± 42	900 ± 300	5,5 ± 1,1	5,8	0,052
InAsP #2 "В"	320 ± 126	3600 ± 850	1,5 ± 0,3	13,3	0,479
p-i-n InAs #3	174 ± 120	1800 ± 400	4,4 ± 0,9	11,7	0,211
n-i-p InAs #4	200 ± 40	2700 ± 600	2,1 ± 0,4	7,3	0,196

Обе структуры на основе InAs имеют схожий фактор заполнения поверхности (7,9% и 7,3%). Образец #1 представляет собой плотный массив (5,4 мкм²) из относительно тонких ННК, а образец #4 имеет более разреженный массив (2,1 мкм²), но состоящий из более крупных ННК. За счет значительно большей высоты и диаметра ННК в образце #4, его суммарный объем активного материала оказывается почти на 30% больше (0,196 против 0,150 мкм³), что указывает на его более высокий потенциал к поглощению света.

При практически одинаковой плотности массивов (~5,4 мкм²), образец InAsP "А" состоит из значительно более тонких и коротких ННК по сравнению с InAs #1. Это приводит к существенному снижению как фактора заполнения (5,8% против 7,9%), так и, что более критично, суммарного удельного объема активной области - почти в 3 раза (0,052 против 0,150 мкм³). Такая морфология делает образец "А" менее эффективным с точки зрения поглощения света и наиболее подверженным влиянию поверхностных эффектов.

Переход от условий роста образца “А” к условиям для “В” позволил, несмотря на снижение плотности массива, изменить морфологию. За счет значительного увеличения диаметра (~ в 3 раза) и высоты (~ в 4 раза) ННК, фактор заполнения поверхности вырос более чем вдвое, а суммарный объем активного материала более чем в 9 раз. Образец “В” обладает самым большим объемом (0,479 мкм³) активной области среди всех исследованных структур, что, согласно моделированию, является ключевым условием для достижения высокого поглощения.

3.2.2 Структурные и оптические свойства ННК InAs(P)

Для формирования приборных структур также необходимо точное представление о химическом составе и зонной структуре формируемых твердых растворов InAs_{1-x}P_x. Для исследования их свойств применялись методы рентгеновской дифракции, низкотемпературной ФЛ и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), совмещенной с методом энергодисперсионной спектроскопии (EDX). Так, изменение постоянной решетки при формировании твердых растворов InAs_{1-x}P_x позволяет судить о их химическом составе по закону Вегарда. В свою очередь, спектральное положение ФЛ отклика определяется шириной запрещенной зоны формирующегося твердого раствора.

Известно, что для InAs_{1-x}P_x самоиндуцированный рост на кремниевых подложках часто сопровождается стабилизацией гексагональной (WZ) фазы, которая термодинамически метастабильна относительно кубической (ZB) модификации [113,114]. Данный фактор имеет принципиальное значение, поскольку наличие фазы WZ и сопутствующих структурных дефектов (таких как двойники и дефекты упаковки) существенно влияет на электронные свойства ННК [115]. В частности, в кристаллах с WZ-фазой изменяются ширина запрещенной зоны и положение краев зон [116,117], что может отражаться на процессах переноса носителей заряда. Так, высокая плотность дефектов упаковки в ННК InAs(P) может приводить к формированию локализованных состояний внутри запрещенной зоны [118], которые могут выступать центрами рекомбинации или,

напротив, каналами туннельного транспорта, напрямую определяя электрофизические характеристики фотодиодов на их основе.

ПЭМ-исследования высокого разрешения проводились на JEOL JEM-2100F, при напряжении 200 кВ. ННК механически отделялись от подложки и переносились на сетку ПЭМ.

На рисунке 3.7 представлены результаты ПЭМ-исследования кристаллической структуры. ННК InAsP демонстрируют неравномерное распределение дефектов упаковки, при этом наиболее крупные бездефектные области находятся у основания. Соответствующие изображения ПЭМ и картины электронной микродифракции (SAED), полученные вдоль оси зоны WZ $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ в верхней и нижней областях ННК (отмечены пунктирными прямоугольниками на рисунке 3.7, а), показаны на рисунке 3.7 (в-е). В нижней области картина SAED показывает четкие линии, характерные для идеальной WZ-структуры. Это подтверждает высокое качество кристалла в этой области (рисунок 3.7, е). SAED-картина (рисунок 3.7, д) демонстрирует широкие, размытые полосы, что указывает на большое количество дефектов упаковки.

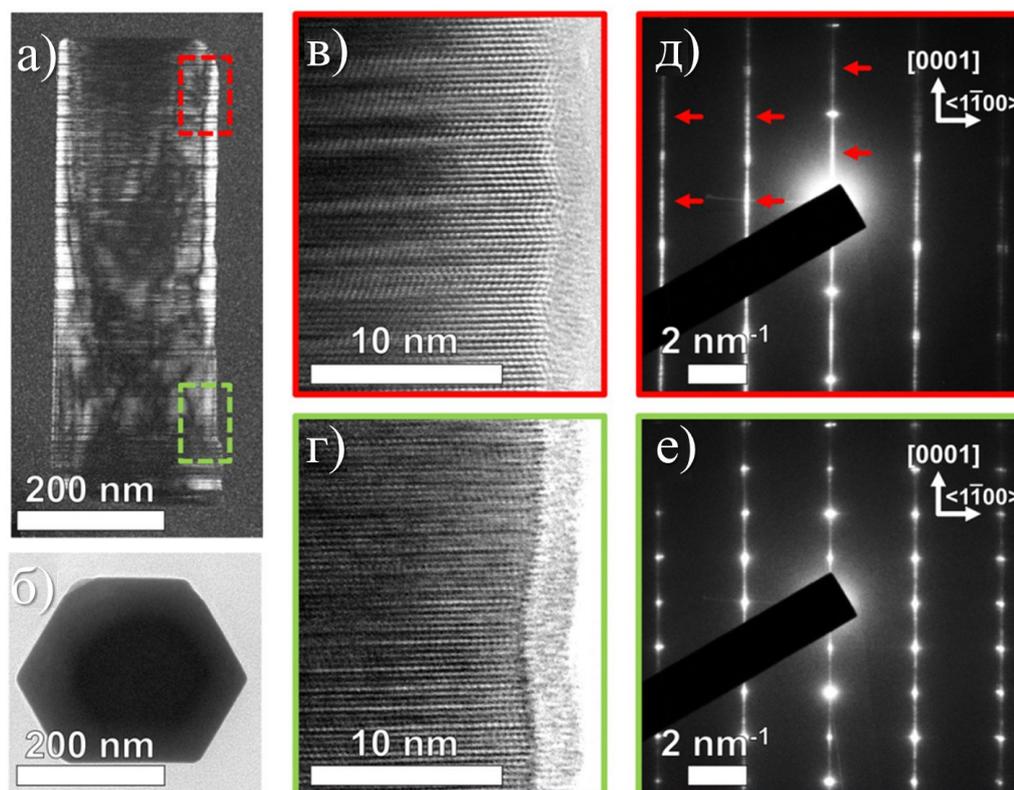


Рисунок 3.7 - ПЭМ-изображения НК $\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$: (а) темнопольные при ориентации электронного пучка вдоль направления $\langle 11\bar{2}0 \rangle$; (б) светлопольные при ориентации пучка вдоль оси роста НК $[0001]$; (в), (г) ПЭМ высокого разрешения верхней и нижней областей НК, соответственно (области выделены пунктиром на изображении (а)); (д), (е) соответствующие картины электронной микродифракции, полученные вдоль оси зоны $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ для WZ-структуры

Ни в одной области НК не обнаружены дифракционные точки, характерные для ZB-фазы, во всех исследованных образцах. Однако формирование 3D островков зачастую происходит в ZB фазе. ПЭМ-изображение на рисунке 3.7, б, полученное при выравнивании электронного пучка вдоль оси роста $\langle 0001 \rangle$, подтверждает, что НК InAsP обладают шестиугольным поперечным сечением, аналогичным НК InAs .

Встраивание фосфора было напрямую подтверждено с помощью метода энергодисперсионной спектроскопии (EDX) в просвечивающем электронном

микроскопе в режиме картирования, представленного на рисунке 3.8. Показано, что НК имеет неоднородный состав InAsP по длине, с более высокой концентрацией Р у основания.

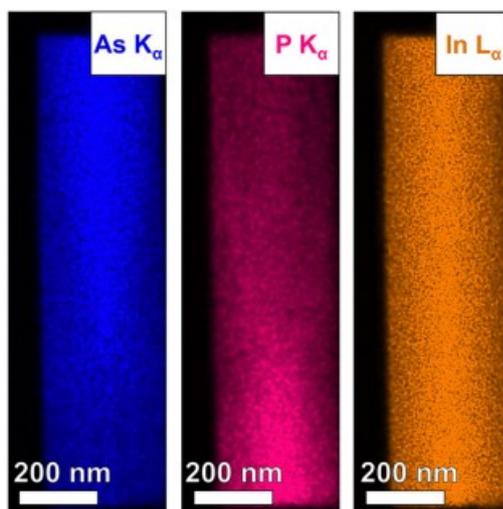


Рисунок 3.8 - Распределение интенсивностей рентгеновского излучения для In, As и P на картах EDX для $\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$

На рисунке 3.9 представлены карты обратного пространства рентгеновской дифракции (XRD-RSM) для образцов InAs и $\text{InAs}_{0,8}\text{P}_{0,2}$ “А”, полученные вблизи брэгговских отражений (0006), (а) и $(4\bar{4}03)$ (б), а также соответствующие профили интенсивности (в, г). Симметричное отражение (0006) нечувствительно к дефектам упаковки и используется для оценки параметра решетки вдоль оси роста [0001]. Асимметричное отражение $(4\bar{4}03)$, несмотря на вытянутость из-за диффузного рассеяния, позволяет определить параметр решетки в плоскости роста.

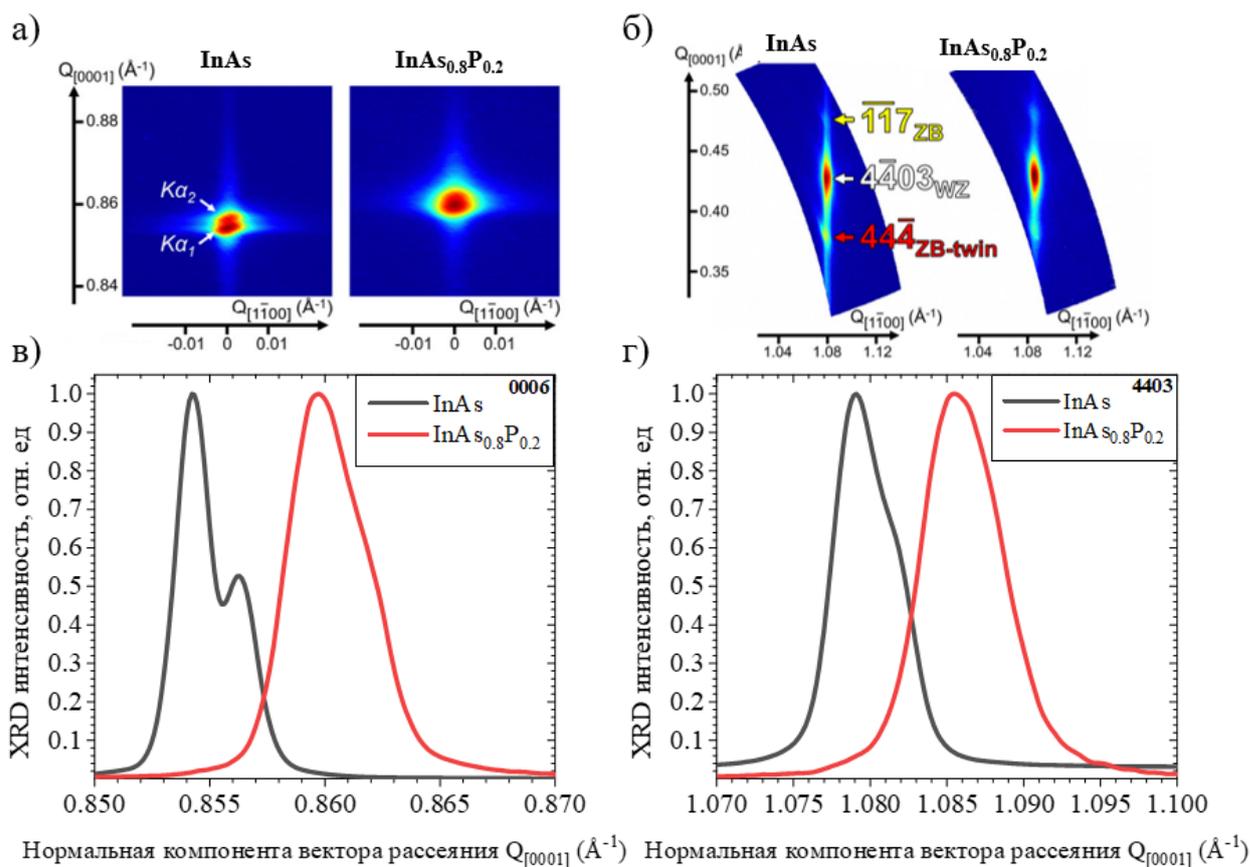


Рисунок 3.9 - Карты обратного пространства рентгеновской дифракции (XRD-RSM), снятые вблизи брегговских отражений: (а) (0006) и (б) ($4\bar{4}03$), построенные в нулевой зоне Лауэ структуры WZ в направлении $\langle 11\bar{2}0 \rangle$; профили линейной интенсивности дифракции для отражений (0006) (в) и ($4\bar{4}03$), (г), вдоль $[0001]$ и $[1100]$, соответственно

Профили интенсивности (рисунок 3.9 в, г) показывают, что переход от образца InAs к InAs_{0.8}P_{0.2} приводит к смещению максимумов в область больших векторов рассеяния, что подтверждает встраивание фосфора и уменьшение параметров элементарной ячейки. Для образца InAs_{0.8}P_{0.2} также наблюдается уширение рефлекса, свидетельствующее о химической неоднородности.

Анализ карт XRD-RSM (рисунок 3.9, б) выявляет наличие отражений (117) и (444), относящихся к двойникованию фазы ZB. Интенсивность этих отражений в образце InAs_{0.8}P_{0.2} заметно выше, чем в образце InAs. Учитывая данные электронной микроскопии, указывающие на усиление паразитного островкового

роста с увеличением потока фосфора, наблюдаемые отражения ZB могут быть отнесены к трехмерным кристаллитам InAsP. Данное предположение согласуется с данными электронной дифракции (ДБЭО, SAED), подтверждающими доминирующую WZ-структуру непосредственно в ННК.

Для характеристики оптических свойств были измерены спектры ФЛ образцов InAs и InAs_{0,8}P_{0,2} “А” при температуре 10 К (рисунок 3.10, а). Дополнительно для оценки концентрации фосфора в рассматриваемом образце результаты измерений низкотемпературной ФЛ были сравнены с результатами моделирования в рамках теории функционала плотности (см. рисунок 3.10, б).

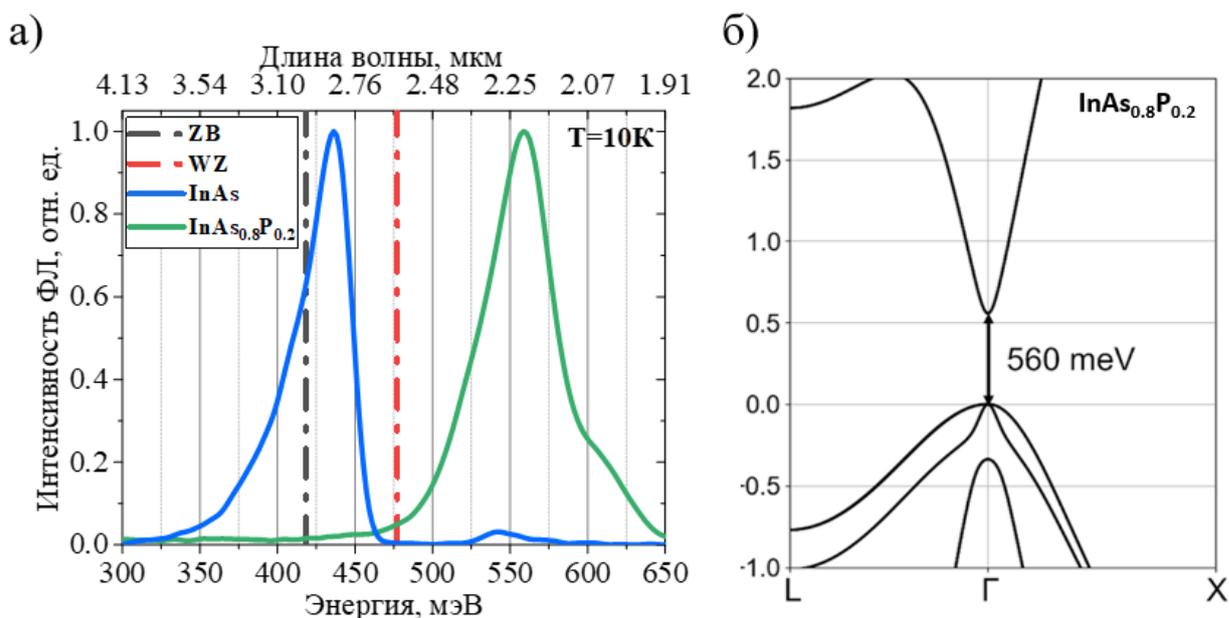


Рисунок 3.10 - а) Спектры низкотемпературной (10К) ФЛ от эпитаксиальных массивов ННК InAs и InAs_{0,8}P_{0,2}. Пунктирными линиями на рисунке обозначено расчетное положение энергии запрещенной зоны кубической и гексагональной фазы InAs, б) Расчетная зонная диаграмма InAs_{0,8}P_{0,2}

Положение максимума ФЛ InAs_{0,8}P_{0,2} сдвинуто в область более высоких энергий, относительно InAs ННК на 120 мэВ, что подтверждает формирование более широкозонного твердого раствора. Уширение полос ФЛ в обоих образцах может быть связано как с химической неоднородностью, так и с вкладом

паразитных 3D-островков со структурой ZB. Экспериментальное значение энергии максимума ФЛ для $\text{InAs}_{0,8}\text{P}_{0,2}$ располагается между теоретическими значениями для ZB и WZ фаз (рисунок 3.10 черная и красная пунктирные линии, соответственно) [119]. Это свидетельствует о смешанном фазовом составе НКК, что согласуется с данными рентгеновской дифракции.

Расчет проводился в программе ABINIT [120]. Для моделирования электрооптических свойств твердых растворов применялось приближение виртуальных кристаллов (VCA). Для представления волновых функций использовался базис плоских волн, а при оптимизации геометрии использовался вид обменно-корреляционной энергии PBEsol [121], для корректного описания электронных свойств и при построении зонных диаграмм использовался meta-GGA потенциал TB09 [122]. Расчет проводился с учетом спин-орбитального взаимодействия. В соответствии с результатами расчетов (рисунок 3.10, б), наблюдаемый сдвиг положения максимума ФЛ соответствует составу $\text{InAs}_{0,8}\text{P}_{0,2}$.

Методы рентгеновской дифракции, низкотемпературной ФЛ и ПЭМ позволили установить связь между условиями роста, структурными особенностями и функциональными свойствами НКК. Спектры EDX и ФЛ подтверждают формирование более широкозонного твердого раствора. Выявленные особенности кристаллической структуры необходимо учитывать при исследовании и разработке фотодетекторов на основе массивов $\text{InAs}(\text{P})$.

3.2.3 Анализ отражательной способности упорядоченных массивов НКК

Спектры оптического отражения эпитаксиальных массивов НКК, сформированных на структурированных кремниевых подложках, были получены в диапазоне длин волн 0,5-2,5 мкм. В качестве источника излучения применялась галогенная лампа, излучение от которой направлялось в монохроматор (SOLAR Laser Systems M266-IV), после чего отраженный от поверхности образца свет регистрировался с помощью откалиброванного InGaAs -фотодиода (IG26X2000G1i, LASER COMPONENTS) или, в случае образца “А” - GaSb -фотодиода. Измерение фототока осуществлялось с применением токового предусилителя Stanford

Research Systems SR570 и синхронного детектора Stanford Research Systems SR830. В качестве эталонного отражающего элемента использовалось алюминиевое зеркало с известным спектром отражения.

Исследование включало два типа структур: упорядоченные массивы ННК InAs, выращенные методом селективной эпитаксии на предварительно структурированных кремниевых подложках, представленные на рисунках 3.11 (а, б) и самоорганизованные (неупорядоченные) массивы ННК InAs, приведенные на рисунках 3.11 (в, г).

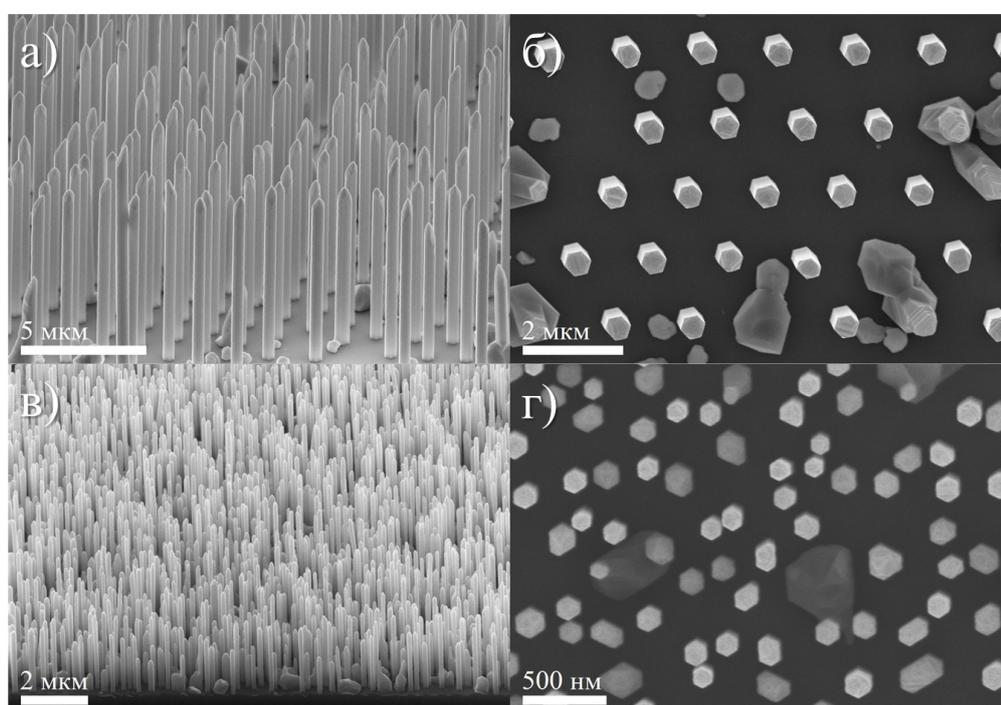


Рисунок 3.11 - СЭМ-изображения упорядоченных (а, б) и самоорганизованных (в, г) массивов ННК InAs, полученных под углом 30 градусов и сверху, соответственно

На рисунке 3.12 представлены полученные спектры отражения исследуемых образцов. Для сравнения приведен расчетный спектр отражения от объемного InAs [123], характеризующейся высоким коэффициентом отражения, превышающим 30 % во всем диапазоне измерений.

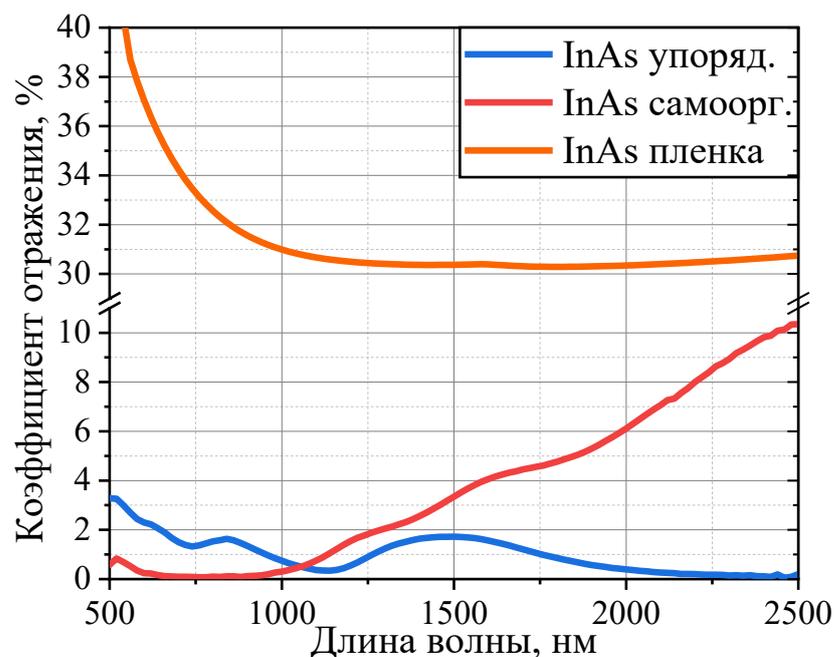


Рисунок 3.12 - Спектры оптического отражения в диапазоне длин волн 0,5 - 2,5 мкм для упорядоченного и самоорганизованного массивов ННК InAs на Si, в сравнении с расчетным спектром отражения от объемного InAs

Полученные данные свидетельствуют о выраженном антиотражающем эффекте для всех исследуемых массивов ННК по сравнению с InAs подложкой. Характер спектра отражения существенно зависит от пространственной организации ННК. Для самоорганизованных массивов характерен резонансный минимум в диапазоне 600-950 нм. Его положение определяется средним диаметром ННК и соответствует возбуждению поперечных оптических мод. В длинноволновой области ($\lambda > 950$ нм) спектр становится более сглаженным, поскольку отсутствие строгой периодичности подавляет коллективные резонансные эффекты. Напротив, в спектрах отражения упорядоченных массивов наблюдаются четко выраженные минимумы и максимумы, особенно в диапазоне 1000-2500 нм. Эти особенности являются проявлением резонансной локализации оптического поля внутри ННК. Упорядоченное расположение в массиве усиливает возбуждение мод, что приводит к более эффективному поглощению света. В диапазоне 700-2500 нм коэффициент отражения не превышает 1,7%, а на отдельных длинах волн достигает рекордно низких значений. Так, при $\lambda = 1550$ нм

отражение снижается более чем в 18 раз по сравнению с подложкой InAs, а в области $\lambda = 2000$ нм его минимальное значение составляет 0,4%. Наблюдаемые различия в положении спектральных особенностей между массивами обусловлены варьированием их геометрических параметров (периода, диаметра и высоты ННК). Эти результаты полностью согласуются с выводами численного моделирования (глава 2). Как было показано теоретически, для резонансных систем максимум поглощения не обязательно совпадает с минимумом отражения. Оптимальное поглощение достигается при наилучшем согласовании падающего излучения с модами массива, что может происходить при конечном, ненулевом значении коэффициента отражения.

3.3 Выводы к главе 3

Проведенная в данной главе комплексная характеристика позволила определить структурные и оптические свойства выращенных массивов ННК, полностью подтвердив их соответствие поставленным задачам.

Было экспериментально подтверждено успешное формирование твердого раствора $\text{InAs}_{0,8}\text{P}_{0,2}$ на кремниевых подложках, состав которого был определен методом XRD с применением закона Вегарда. Метод EDX дополнительно подтвердил встраивание фосфора в объем ННК. Спектроскопия ФЛ продемонстрировала увеличение ширины запрещенной зоны, выраженное в смещении пика в коротковолновую область на величину ~ 120 мэВ относительно чистого InAs. Структурный анализ методами ПЭМ показал, что ННК кристаллизуются преимущественно в гексагональной фазе (структура вюрцита) с высокой плотностью дефектов упаковки.

Исследование спектров отражения упорядоченных структур также экспериментально подтвердило теоретические выводы главы 2: массивы демонстрируют выраженный антиотражающий эффект со снижением коэффициента отражения более чем на порядок по сравнению с объемным InAs, что доказывает возможность управления оптическими свойствами путем контроля морфологии массива.

ГЛАВА 4. Технология изготовления фотодетекторов на основе массивов ННК InAs(P)

Данная глава посвящена технологии создания фоточувствительных приборных структур на основе массивов ННК InAs(P), описанных в предыдущей главе. Здесь подробно описывается разработанный многостадийный процесс постростовой обработки, включающий пассивацию водородной плазмой, планаризацию массива с использованием диэлектрика и формирование верхнего (прозрачного) и нижнего (омического) контактов. Целью главы является создание функциональных мезоструктур фотодетекторов, пригодных для последующего исследования их оптоэлектронных характеристик.

4.1 Анализ проводимости одиночных ННК

Перед формированием фотодетекторов на основе массивов ННК была проведена оценка базовых электрофизических свойств одиночных ННК. Целью данного этапа являлась предварительная проверка их проводимости и общего кристаллического качества без влияния гетероперехода с кремниевой подложкой.

Процесс отделения ННК от ростовой подложки включал в себя следующие этапы:

1. Часть ростовой пластины погружалась в раствор изопропилового спирта с деионизованной водой в пропорции 1:1 и подвергалась обработке в ультразвуковой ванне (рисунок 4.1, а). В процессе ультразвуковой обработки ННК отделялись от поверхности подложки под воздействием вибраций.

2. Полученная суспензия с ННК осаждалась на вспомогательные подложки Si/SiO_x при помощи микродозатора (рисунок 4.1, б). Контроль плотности ННК на поверхности подложки осуществлялся с помощью высокоразрешающей оптической микроскопии и итерационным нанесением суспензии.

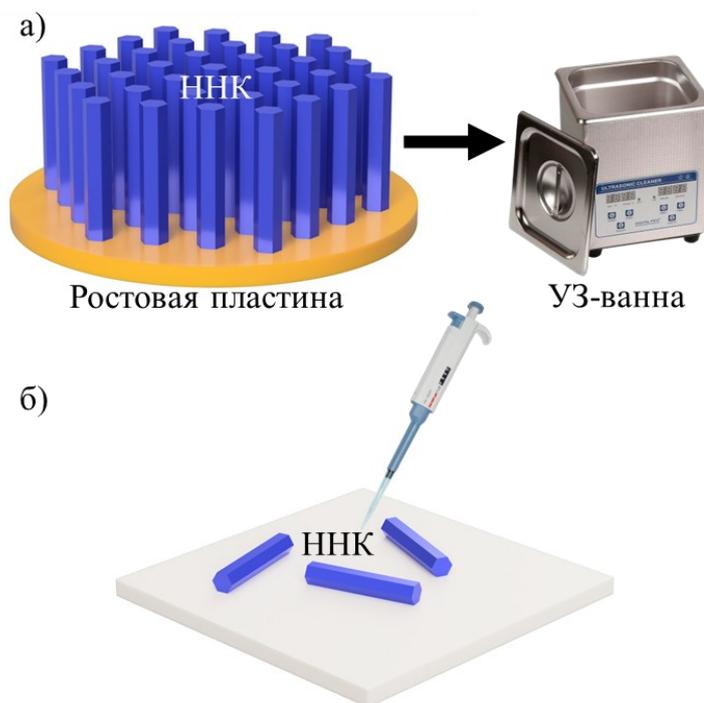


Рисунок 4.1 — Схема процесса отделения ННК от ростовой подложки: (а) исходный массив ННК, (б) перенос ННК на вспомогательную подложку

Для формирования контактных площадок к одиночным ННК была использована методика взрывной фотолитографии с применением двух фоторезистивных слоев. Процесс литографии включал следующие этапы:

1. На подготовленную вспомогательную подложку наносился фоторезист Microchem PMGI SF9 методом центрифугирования при 3000 об/мин. в течение 60 секунд. Затем образцы отжигались при температуре 170 °С в течение 5 минут на горячей плите для отверждения и удаления растворителей.

2. Поверх слоя PMGI наносился фоторезист AZ MIR 701 методом центрифугирования при скорости 4000 об/мин. в течение 45 секунд. Сушка верхнего слоя проводилась при температуре 90 °С в течение 90 секунд. Этот слой служил светочувствительным элементом для формирования контактного рисунка посредством лазерной литографии.

3. Формирование рисунка контактов осуществлялось методом лазерной литографии на установке Heidelberg DWL 66FS. В процессе экспонирования использовались заранее подготовленные дизайны маски, соответствующие

геометрии двухконтактных структур (зазор между контактами варьировался в пределах 1-2 мкм). Параметры экспонирования подбирались с учетом чувствительности слоя AZ MIR 701.

4. Процесс проявления экспонированного рисунка проводился в две стадии: 1) Первичное проявление в водном растворе гидроксида тетраметиламмония концентрацией 2,38% в течение 1 минуты при комнатной температуре. 2) Остановка проявления путем погружения образца в деионизованную воду на 1 минуту с последующей сушкой потоком азота. Результатом проявления являлось образование окон в ФР.

5. Металлизация проводилась методом вакуумного термического напыления на установке Voc Edwards Auto 500. Образцы устанавливались на держатель в камеру напыления, производилась предварительная откачка камеры до остаточного давления ниже 5×10^{-6} Торр. Материалы осаждались в следующей последовательности: титан (Ti) толщиной 10 нм, выполняющий роль адгезионного подслоя, и золото (Au) толщиной около 500 нм для обеспечения высокой электропроводности контактов и их устойчивости к внешним воздействиям.

6. После нанесения металлического покрытия проводился процесс «взрывного» удаления слоев ФР вместе с осажденным на него металлом. Образцы погружались в диметилсульфоксид, подогретый до 80 °С на 5 минут для полного удаления остаточных слоев ФР с металлом. Для удаления следов растворителей образцы промывались в деионизованной воде и высушивались в потоке азота. Схема и результат формирования контактных площадок приведены на рисунке 4.2.

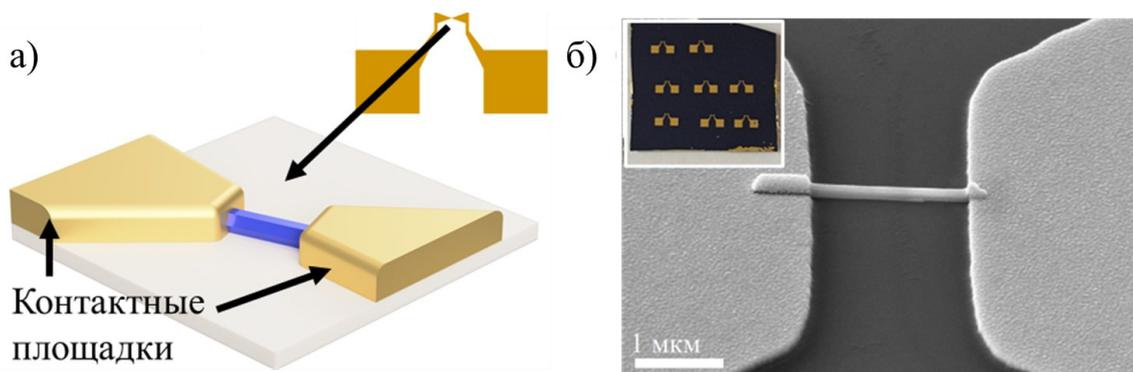


Рисунок 4.2 — Контактные площадки к одиночному ННК: (а) дизайн контактов; (б) типичное СЭМ изображение сформированных контактных площадок к одиночному ННК, на вставке группы электродов

В рамках описанной выше методики были подготовлены и исследованы одиночные ННК InAs. Измерение электрических характеристик проводилось с использованием зондовой станции и источника-измерителя Keithley 2401 в двухконтактном режиме. Типичные ВАХ одиночных ННК InAs приведены на рисунке 4.3.

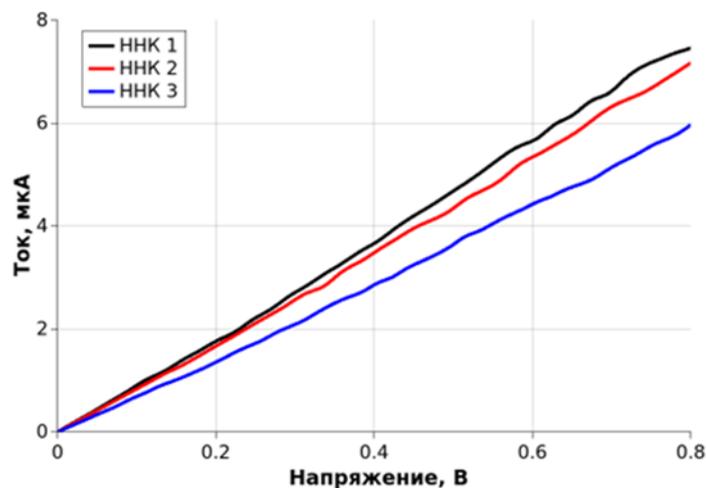


Рисунок 4.3 - ВАХ одиночных ННК

На основе проведенных измерений ВАХ и СЭМ анализа геометрических размеров ННК были рассчитаны значения удельной электропроводности (σ) ННК. Для InAs $\sigma \approx 29$ См/см превышает значение собственной электропроводности для

объемного InAs ($\sigma \approx 6$ См/см). Наиболее вероятными причинами этого могут быть: (i) непреднамеренное встраивание примесей из остаточной атмосферы ростовой камеры МПЭ, (ii) наличие состояний на боковых поверхностях ННК InAs, которые приводят к изгибу зон и формированию приповерхностного обогащенного электронами слоя, увеличивающего общую проводимость. Наблюдаемая удельная электропроводность свидетельствует о пригодности материала для формирования активной области фотодетекторов.

4.2 Создание фотодетекторов на основе массивов ННК InAs(P) на Si подложках

Для исследования функциональных характеристик эпитаксиальных массивов ННК InAs(P) на кремниевых подложках были созданы фоточувствительные мезаструктуры, технологический процесс изготовления которых подробно описан в данном разделе. На этапе проектирования конструкции освещение прибора предполагалось непосредственно со стороны массива ННК.

Для снижения плотности поверхностных состояний на гетерогранице ННК/Si была проведена пассивация в водородной плазме. Обработка осуществлялась в установке плазмохимического осаждения (PECVD) Oxford Instruments Plasmalab System 100, оснащенной ВЧ-генератором с рабочей частотой 13,56 МГц. Процесс проводился в среде чистого водорода при давлении 500 мТорр и температуре подложкодержателя 350°C. Мощность ВЧ-разряда была ограничена значением 20 Вт. Выбор режима «мягкой» плазмы (низкая мощность, повышенное давление) обусловлен необходимостью предотвращения повреждения кристаллической решетки InAsP высокоэнергетичными ионами при сохранении достаточной концентрации химически активных радикалов. Длительность процесса составила 5 минут.

Механизм пассивации заключается в химическом насыщении оборванных связей на интерфейсе с кремнием атомарным водородом, образующимся в результате диссоциации молекул H_2 в плазменном разряде. Благодаря малому радиусу и высокому коэффициенту диффузии, атомарный водород эффективно

проникает в материал, формируя ковалентные связи Si-H, что обеспечивает снижение плотности поверхностных состояний. Эффективность данного подхода для наноструктур на кремнии была ранее подтверждена для гетероструктуры GaN/Si [116].

Для удаления естественного оксидного слоя с тыльной стороны подложки, перед формированием нижнего электрода тыльная сторона обрабатывалась в водном растворе плавиковой кислоты (соотношение HF:H₂O 1:3) при комнатной температуре. Затем тыльная сторона подложки аккуратно промывалась в деионизованной воде для предотвращения попадания травителя на лицевую сторону, что могло бы привести к поломке ННК из-за поверхностного натяжения воды. Далее образец незамедлительно загружался в вакуумную камеру напыления для предотвращения повторного окисления (рисунок 4.4, а).

Формирование нижнего электрода из алюминия осуществлялось методом вакуумного термического испарения из резистивного источника на установке Auto 500 Voc Edwards. Толщина осаждаемого слоя составляла ~200 нм. Затем для подложек p-Si ($n > 10^{16} \text{ см}^{-3}$) проводился термический отжиг на установке RTA Jipelec JetFirst 100 при температуре 300 °C в течение 10 минут в среде газообразного азота. Целью отжига являлось снижение контактного сопротивления между металлом и кремнием. В процессе вжигания происходит диффузия алюминия в подложку, что обеспечивает ее приповерхностное легирование до p⁺⁺ типа и формирование омического контакта (рисунок 4.4, б). В случае подложек n-Si ($n > 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) для образования омического контакта вжигание не требовалось, так как низкая высота барьера Шоттки на интерфейсе Si/Al и высокое легирование подложки обеспечивают омический контакт с низким сопротивлением без дополнительной термической обработки.

В связи с вертикально-ориентированной геометрией ННК, для обеспечения возможности формирования сплошного верхнего контакта и диэлектрической развязки требовалась предварительная планаризация поверхности массива (рисунок 4.4, в). Для этого применяются различные полимерные и неорганические материалы, включая PMMA, HSQ/FO_x, SiO₂ и SU-8. PMMA характеризуется

удобством литографической обработки, но имеет низкую химическую стойкость и недостаточную термическую устойчивость, что усложняет последующие технологические операции. Неорганические диэлектрики (например, FОх) обеспечивают высокие изолирующие характеристики, однако требуют высокотемпературного отжига (400-500 °С). Такое термическое воздействие может привести к деградации наноструктур вследствие взаимной диффузии компонентов. Кроме того, значительная оптическая дисперсия данных материалов обуславливает дополнительные потери сигнала в ближнем ИК-диапазоне.

В качестве изоляционного материала был выбран эпоксидный ФР SU-8, который отличается технологической простотой формирования толстых слоев, высокой химической и термической стойкостью, а также высокой прозрачностью в ближнем ИК-диапазоне [124].

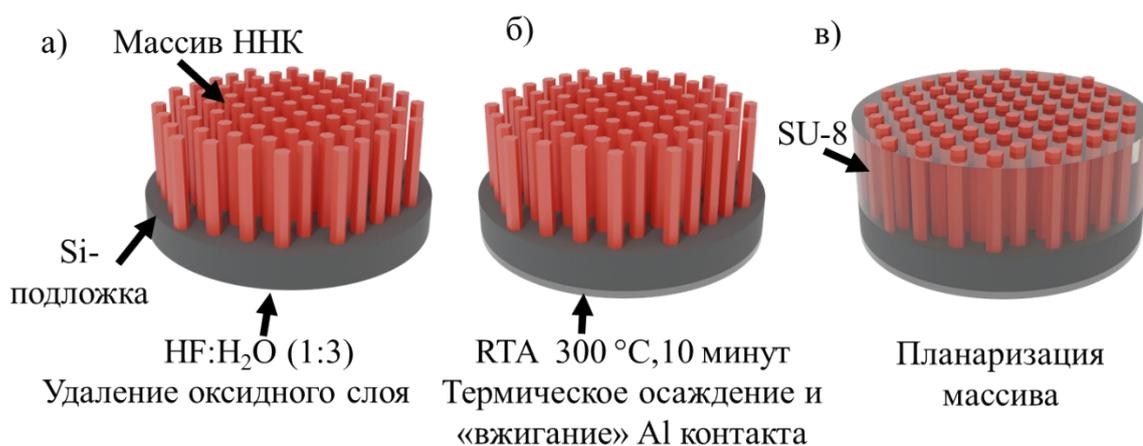


Рисунок 4.4 — Процесс формирования фотодетектора на основе ННК на Si подложке: а) пассивация в водородной плазме и удаление оксидного слоя с тыльной стороны подложки, б) термическое осаждение и последующее вжигание Al-контакта, в) планаризация массива ННК слоем фоторезиста SU-8

Методом центрифугирования на лицевую сторону структуры наносился слой SU-8. Параметры (скорость, время) подбирались таким образом, чтобы ФР заполнял свободное пространство между ННК. При облучении SU-8 светом с

длиной волны 365 нм фотоинициатор распадается с образованием кислот, которые открывают эпоксидные кольца и запускают межмолекулярное сшивание смолы; глубина и равномерность отверждения при этом зависят от дозы облучения и толщины слоя. После УФ-облучения материал подвергается двухэтапной термообработке: сначала выдержке при 90-95 °С (1-2 мин) на плите, завершающей кислотно-каталитические реакции, а затем «жесткому» отжигу при 200-250 °С (5-10 мин). В результате SU-8 приобретает высокую химическую стойкость к растворителям, кислотам и щелочам, а также термическую стабильность до ~300 °С, что делает его идеальным для формирования на нем последующих функциональных слоев. Для вскрытия верхушек ННК из-под SU-8 образец помещался в установку плазменной очистки PiNK PlasmaSystem V14-G, где проводилась обработка в кислородной плазме при давлении 15 Па и мощности источника 400 Вт. Контроль высоты вскрытия верхушек ННК проводился с использованием СЭМ (рисунок 4.5).

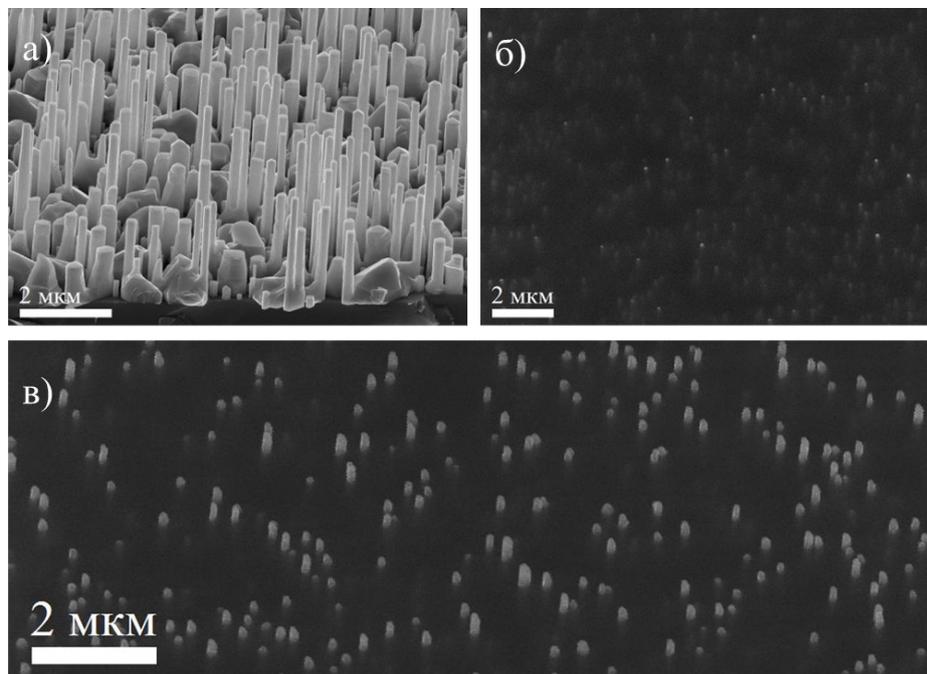


Рисунок 4.5 — СЭМ изображение процесса планаризации: а) исходная структура ННК; б) массив ННК, залитый SU-8; в) ННК после процедуры плазменного травления

Исходя из литературных данных в качестве верхнего прозрачного контакта был выбран материал ITO. Как было показано в [125] низкотемпературное магнетронное осаждение ITO позволяет создавать однородное покрытие с высокой химической стойкостью. Для оценки пригодности слоя ITO в качестве прозрачного верхнего контакта было проведено исследование его оптических характеристик. Измерения спектра пропускания проводились с использованием ИК-Фурье-спектрометра, что обеспечивало высокое энергетическое разрешение и широкий спектральный диапазон [126–128]. В качестве подложки для анализа использовались кварцевые пластины: сначала снимался спектр пропускания участка без слоя, затем спектр участка с нанесенным слоем ITO. Спектрометрическое программное обеспечение автоматически рассчитывало логарифмическое значение коэффициента поглощения. На рисунке 4.6 представлена спектральная зависимость коэффициентов пропускания и поглощения. Видно, что в области длин волн от 2,5 до 5 мкм пропускание монотонно падает с 90 % до 55 %, в то время как поглощение демонстрирует соответствующее повышение. Существенное падение пропускания и резкий пик поглощения около 4,25 мкм обусловлены полосами поглощения атмосферных газов H₂O и CO₂.

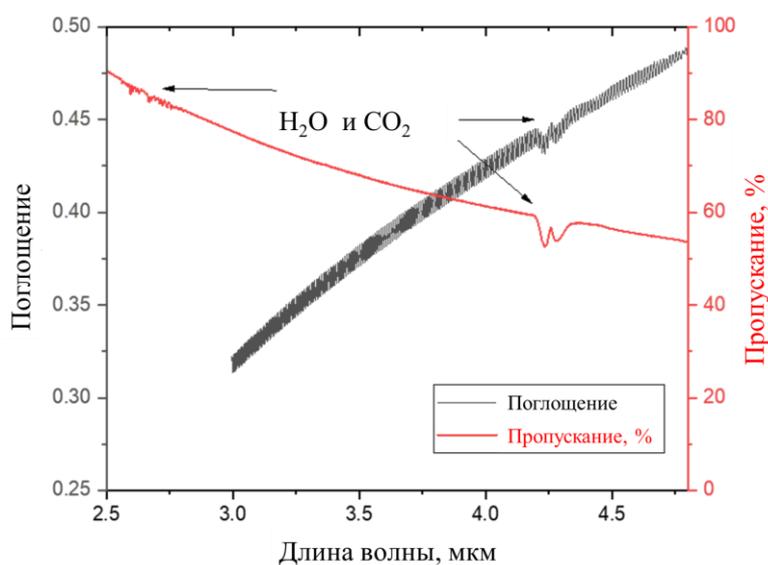


Рисунок 4.6 — Спектральная зависимость коэффициента пропускания (красная кривая) и поглощения (черная кривая) пленки ITO

Наблюдаемый спектральный характер подтверждает достаточный уровень пропускания ИК-излучения в рабочем диапазоне детектора (не ниже 68%), что делает данный материал пригодным для использования в качестве верхнего прозрачного контакта в фотодетекторных структурах на основе InAs и InAs_{1-x}P_x.

Для удаления поверхностного окисла с вершин ННК перед формированием верхнего электрода структуры подвергались химической обработке в водном растворе соляной кислоты (HCl: H₂O в соотношении 1:3). Формирование верхнего прозрачного электрода ITO (рисунок 4.7) осуществлялась методом высокочастотного магнетронного напыления на установке Voc Edwards Auto 500 RF. Осаждение производилось из мишени ITO при остаточном давлении в камере не выше $5 \cdot 10^{-6}$ мБар, что обеспечивало высокое качество пленки с минимальными включениями и загрязнениями. Напыление ITO проводилось с использованием теневой маски, формирующей круглые контакты диаметром 2,5 мм ($S \approx 0,49$ см²), расположенные строго над вершинами ННК. Толщина напыляемого слоя составляла 200 нм (рисунок 4.7, б).

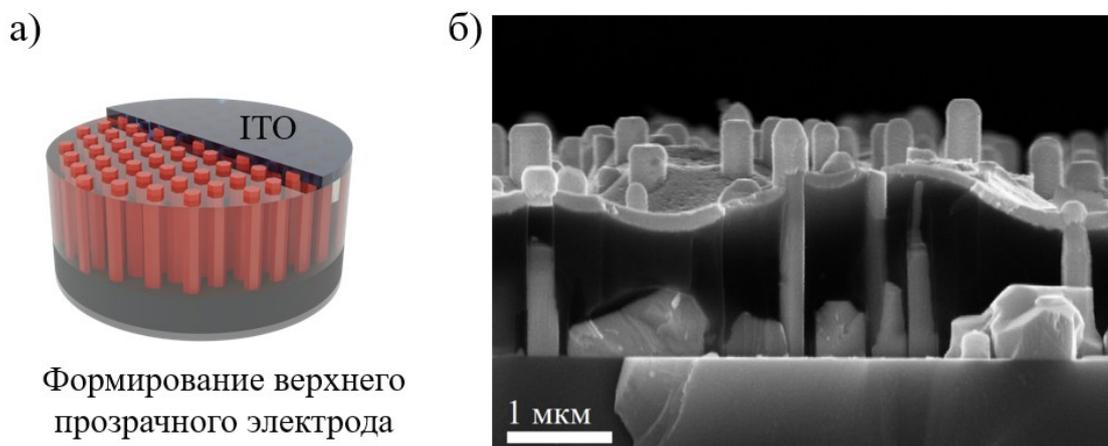


Рисунок 4.7 — а) Схема формирования верхнего прозрачного контакта из ITO, б) СЭМ-изображение структуры в поперечном сечении

Для обеспечения надежного контакта дополнительно наносилась точка из серебряной пасты диаметром не более 0,5 мм. На рисунке 4.8 представлено изображение со сформированными мезаструктурами на основе массивов InAs(P) ННК.

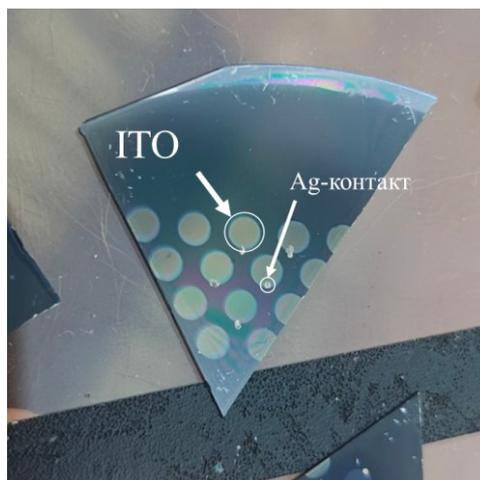


Рисунок 4.8 - Фотография образца с сформированными мезоструктурами

Для проверки структуры на наличие непрозрачных дефектов и коротких замыканий была проведена визуализация тока, индуцированного оптическим лучом (ОВИС). В данном методе реализовано сканирование поверхности сфокусированным лазерным лучом ($\lambda = 632$ нм) для генерации электрон-дырочных пар в полупроводниковой гетероструктуре. На рисунке 4.9 представлена карта распределения токов, полученная с помощью метода ОВИС.

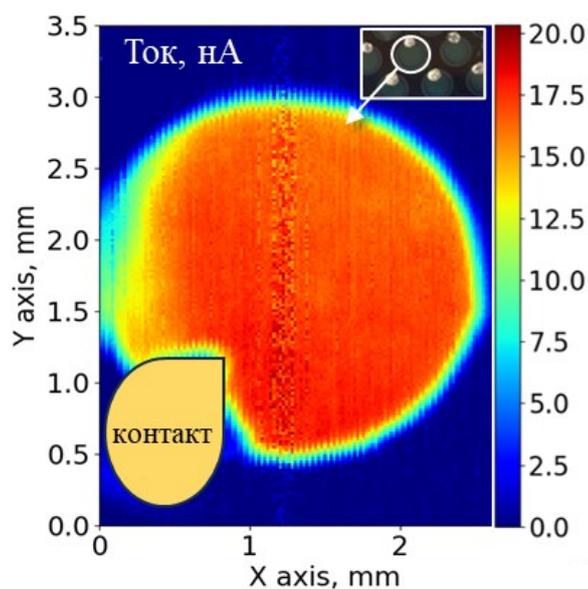


Рисунок 4.9 - Карта распределения величины наведенного тока

На представленных картах наблюдается равномерное распределение наведенного фототока по поверхности мезаструктуры с максимальным значением 2 нА. Локальная неоднородность в левой части карты связана с неполной термостабилизацией лазерной системы на начальном этапе измерений и не отражает реальных дефектов структуры. Такой характер картины свидетельствует о высокой однородности верхнего контакта и отсутствии локальных непрозрачных дефектов, которые могли возникнуть в процессе формирования. Это подтверждает пригодность технологии планаризации с использованием фоторезиста SU-8: она обеспечила надежную диэлектрическую развязку верхнего контакта от подложки и позволила сформировать электрод, обеспечивающий равномерное протекание тока.

4.3 Выводы к главе 4

В четвертой главе представлены результаты формирования фотодетектора ближнего ИК-диапазона на основе массивов нитевидных нанокристаллов InAs(P) на кремниевой подложке. Было показано, что одиночные ННК InAs обладают высокой удельной электропроводностью при комнатной температуре.

Была разработана конструкция фотодетекторов ближнего ИК-диапазона с оптической засветкой через прозрачный контакт ITO со стороны ННК InAs(P), выращенных на кремниевой подложке с дырочным ($p > 10^{16} \text{ см}^{-3}$), либо электронным ($n > 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) типом проводимости. Исходя из данных ОВИС, применение технологии планаризации с использованием фоторезиста SU-8 обеспечивает диэлектрическую развязку верхнего контакта от подложки и формирование однородного верхнего контакта. Полученные результаты формируют основу для дальнейшего исследования технологии создания фотодетекторов на основе ННК InAs(P).

ГЛАВА 5. Исследование вольт-амперных и спектральных характеристик фотодетекторов на основе НК InAs(P)

Разработка фоточувствительных гетероструктур на основе самоорганизованных НК InAs(P), сформированных на кремниевых подложках, требует комплексной оценки их функциональных характеристик в реальных условиях работы. В данной главе представлены результаты экспериментального исследования электрофизических и спектральных характеристик фотодиодов, изготовленных на основе массивов НК InAs(P). Было проведено исследование влияния пассивации водородом гетерограницы InAs/Si, выполненной на этапе формирования структур (см. гл. 4). Основное внимание уделено сравнительному анализу следующих структур:

- InAs/p-Si (#1) и n-InAs/i-InAs/p-InAs/p-Si (#4);
- InAs/p-Si (#1) и InAs_{0,8}P_{0,2}/p-Si (#2);
- InAs_{0,8}P_{0,2}/p-Si (#2) “А” и “В”

Сравнение проводится по вольт-амперным характеристикам, уровню темнового тока и спектру ВКЭ. Полученные данные позволяют оценить влияние структуры перехода, геометрии НК и материала на фотоэлектрические параметры устройств.

5.1 Влияние пассивации гетерограницы на электрофизические характеристики фотодетекторов

Для массивов НК InAs(P) на Si подложках существенным фактором, определяющим электрические свойства, является качество гетерограницы InAs(P)/Si. Существенное рассогласование параметров решетки между InAs(P) и Si, отличие симметрии кристаллической структуры, а также различие коэффициентов теплового расширения приводят к формированию высокой плотности дефектов на границе раздела. Параметры проведенной пассивации водородной плазмой описаны в главе 4. На рисунке 5.1 приведены ВАХ фотодиодов на основе структуры InAs/Si для контрольного и пассивированного образцов. Полученные

зависимости имеют диодный характер, что подтверждает формирование р-п перехода на гетерогранице InAs/Si.

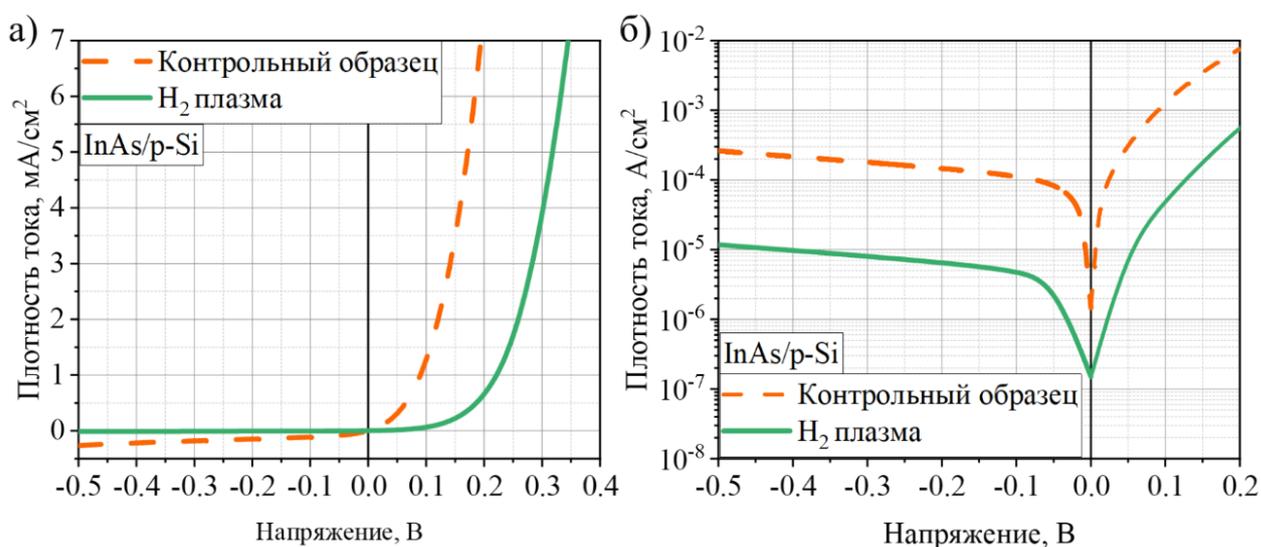


Рисунок 5.1 - ВАХ фотодиодов на основе гетероструктуры InAs/Si для контрольного и пассивированного образцов в линейном (а) и полулогарифмическом (б) масштабах

Плотность фототока в исследуемых структурах определялась как отношение измеренного тока к площади прозрачного контакта ИТО. Поскольку для всех исследованных структур использовались мезы одинакового диаметра, суммарная площадь поперечного сечения НКК (фактор заполнения), попадающих под контакт, была примерно одинаковой для сравниваемых образцов, что обеспечивало корректность сравнения плотностей тока. После пассивации наблюдается существенное улучшение электрофизических характеристик: темновой ток снизился в 30 раз, а напряжение открытия диода возросло на 0,14 В. В n-i-p структурах ОПЗ формируется внутри НКК, а основной темновой ток генерируется в объеме i-области, поэтому водородная пассивация может оказывать незначительное влияние на ВАХ. На рисунке 5.2 приведены результаты измерений для структуры n-InAs/i-InAs/p-InAs/p-Si.

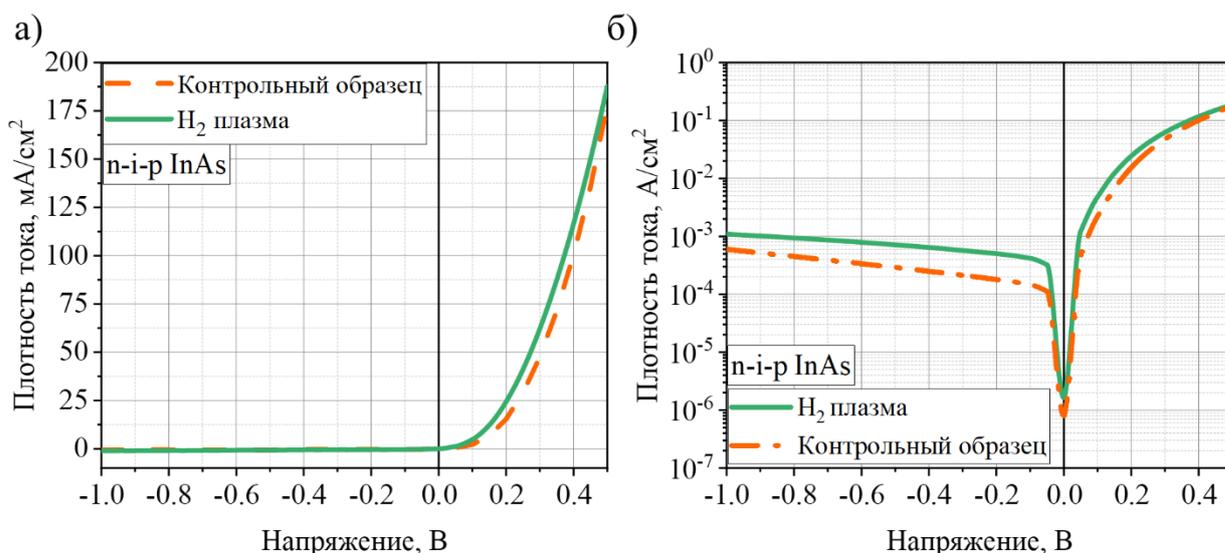


Рисунок 5.2 - ВАХ фотодиодов на основе гетероструктуры n-InAs/i-InAs/p-InAs/p-Si для контрольного и пассивированного образцов в линейном (а) и полулогарифмическом (б) масштабах

Для структуры n-InAs/i-InAs/p-InAs/p-Si уровень темнового тока изменился в два раза по сравнению с исходным образцом, что можно считать несущественным. При этом напряжение открытия уменьшилось, что указывает на незначительное влияние обработки на выпрямляющие свойства. Это свидетельствует о том, что электрофизические характеристики рассматриваемой гетероструктуры в значительной степени определяются ее внутренним распределением ОПЗ и параметрами перехода, а не эффектами на интерфейсе ННК/Si.

Показано, что пассивация водородной плазмой приводит к снижению темновых токов преимущественно в гетероструктурах с ОПЗ, локализованной на интерфейсе InAs/Si. Уменьшение плотности дефектных состояний на гетерогранице способствует росту выпрямляющих свойств. В образцах, где ОПЗ находится в объеме ННК, данный эффект выражен слабо.

5.2 Электрофизические и спектральные характеристики фотодетекторов на основе НК InAs(P) на Si подложке

Электрофизические и спектральные измерения проводились на зондовой станции, смонтированной на холодном пальце азотного криостата, обеспечивающего стабильный температурный режим в диапазоне 100 - 300 К. В качестве источника монохроматического излучения применялась галогенная лампа в сочетании с монохроматором SOLAR Laser Systems M266-IV, обеспечивающим перестраиваемое излучение в диапазоне длин волн от 400 до 2500 нм. Световой поток модулировался механическим чоппером с частотой 500 Гц. Регистрация сигнала выполнялась по схеме синхронного детектирования с использованием токового предусилителя Stanford Research Systems SR570 и синхронного усилителя SR830. Для калибровки абсолютных значений мощности применялся эталонный фотодиод (IG26X2000G1i, LASER COMPONENTS) с известной спектральной характеристикой.

5.2.1 Характеристики фотодетекторов на основе НК InAs/p-Si

На рисунке 5.3 представлены ВАХ структуры InAs/p-Si в диапазоне температур 150-250К.

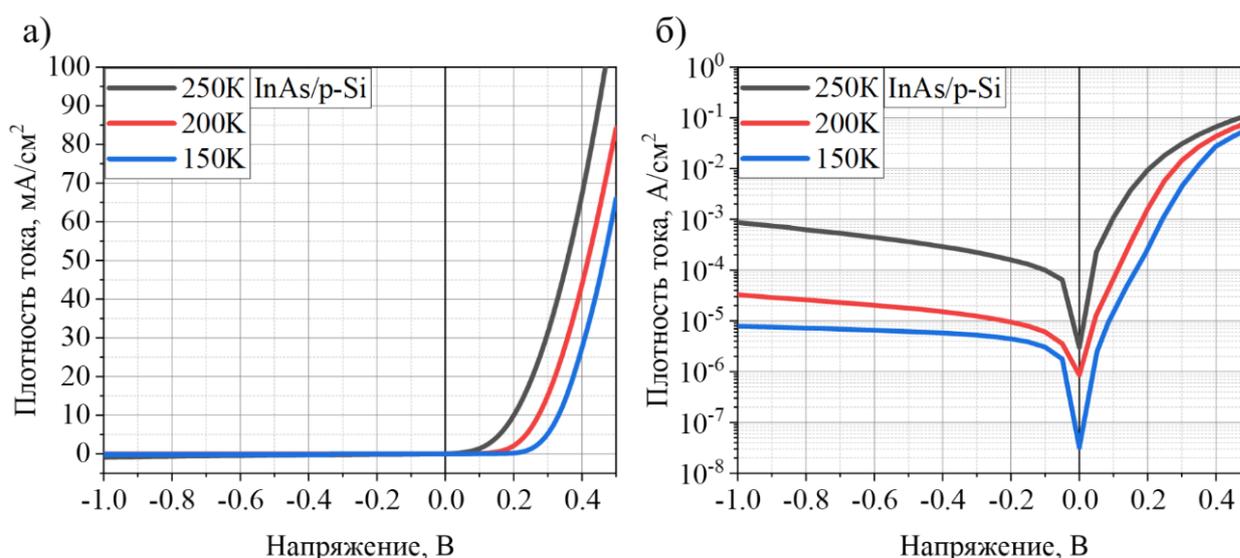


Рисунок 5.3 - ВАХ структуры InAs/p-Si при различных температурах в линейном (а) и полулогарифмическом (б) масштабах

В прямом смещении наблюдается рост порогового напряжения с понижением температуры, который объясняется двумя факторами: (i) увеличением ширины запрещенной зоны в НК InAs, что сдвигает энергетический барьер для инжекции носителей, и (ii) подавлением туннелирования с участием ловушек (ТАТ-механизма от англ. Trap-Assisted Tunneling [129]) в ОПЗ. На доминирующую роль ТАТ-механизма также указывает характерное отклонение обратной ветви ВАХ от зависимости для идеального диода [130]. При 250 К вклад ТАТ-механизма является доминирующим, и обратный ток достигает максимального значения ($J = 8,6 \times 10^{-4} \text{ А/см}^2$). При снижении температуры до 200 К термическая активация ловушек на границе InAs/Si подавляется, что приводит к заметному уменьшению обратного тока ($J = 3,2 \times 10^{-5} \text{ А/см}^2$). Дальнейшее охлаждение до 150 К ($J = 7,86 \times 10^{-6} \text{ А/см}^2$) приводит к практически полному «вымораживанию» ТАТ-механизма, в результате чего ВАХ выходит на насыщение. Спектры ВКЭ структуры InAs/Si полученные в диапазоне 1000 - 1900 нм при температурах 250 К, 200 К и 150 К представлен на рисунке 5.4.

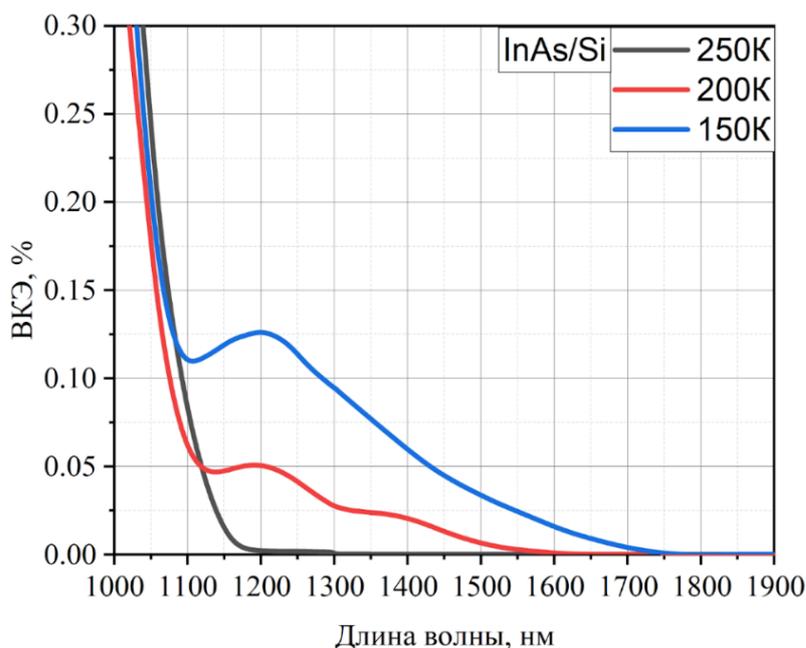


Рисунок 5.4 - Спектры ВКЭ структуры InAs/p-Si, при различных температурах

Поскольку кремниевая подложка ($E_g \approx 1,12$ эВ) эффективно поглощает излучение лишь при $\lambda \lesssim 1100$ нм, спектральный отклик в длинноволновой области ($\lambda > 1100$ нм) определяется исключительно вкладом ННК InAs. Максимум спектра, наблюдаемый около 1200 нм, коррелирует со средними диаметрами ННК, определяющим положение резонансных мод поглощения. Температурная зависимость спектрального отклика определяется двумя основными факторами. Во-первых, полное отсутствие фотосигнала при 250 К обусловлено экранированием ОПЗ термогенерированными носителями. При этой температуре доминирует генерация через дефекты на гетерогранице InAs/Si, и высокая концентрация свободных носителей препятствует эффективному разделению фотогенерированных электрон-дырочных пар. Охлаждение до 200 К подавляет термическую генерацию, восстанавливая ОПЗ и дрейфовый механизм сбора, что позволяет зарегистрировать фотоотклик. Во-вторых, наблюдаемое увеличение спектрального диапазона чувствительности (с ~ 1500 нм при 200 К до ~ 1800 нм при 150 К) связано с расширением ОПЗ. Несмотря на температурное увеличение E_g , рост встроенного потенциала при охлаждении увеличивает протяженность ОПЗ вглубь ННК, что повышает эффективность сбора. Кроме того, общая величина фототока во всем диапазоне ограничивается сбором носителей заряда. Расчетная длина экранирования Дебая ($n_i \sim 8 \cdot 10^{14}$ см⁻³, 300 К) для InAs составляет порядка 150 нм, что существенно меньше высоты ННК (1900 ± 300 нм), вследствие чего электрическое поле экранируется вблизи области разделения зарядов, а в объеме ННК реализуется преимущественно диффузионный транспорт, который оказывается неэффективным в условиях малого латерального размера и высокой плотности поверхностных состояний. Это приводит к преобладанию рекомбинации фотогенерированных носителей на поверхности, что ограничивает величину фототока. Следовательно, для использования данной структуры в качестве фотодетектора может потребоваться дополнительное охлаждение.

5.2.2 Характеристики фотодетекторов на основе НКК p-i-n и n-i-p InAs/Si

На рисунке 5.5 представлены вольт-амперные характеристики гетероструктуры #3 (p-InAs/i-InAs/n-Si) при температуре 300 К.

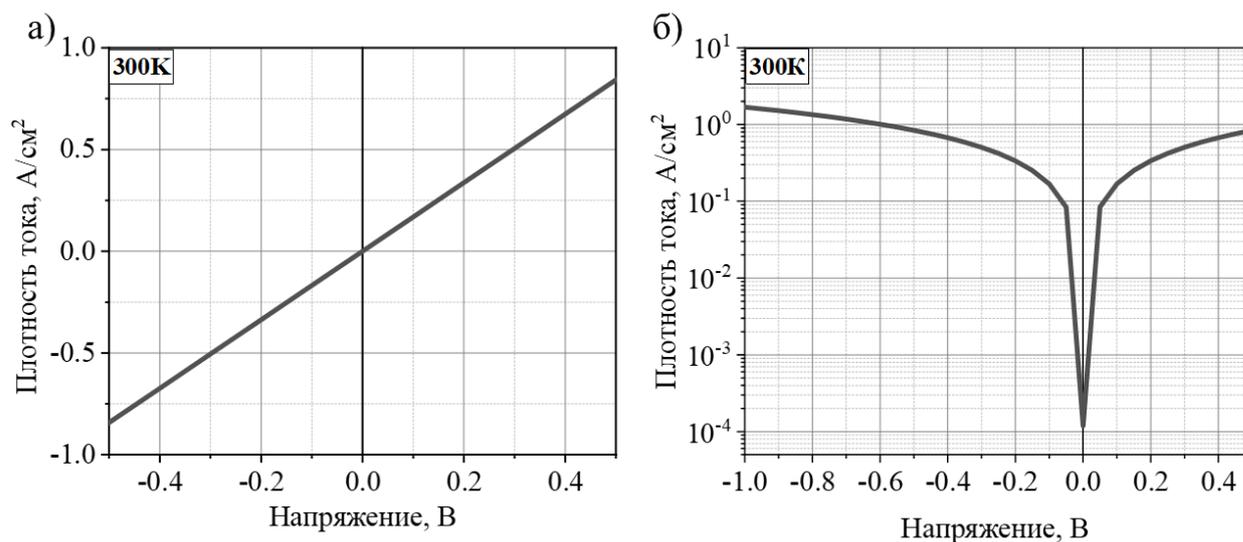


Рисунок 5.5 - ВАХ структуры p-InAs/i-InAs/n-Si в темновом режиме при 300 К в линейном (а) и полулогарифмическом масштабах (б)

Наблюдаемая омическая зависимость с высокой вероятностью обусловлена инверсией типа проводимости поверхностного слоя p-InAs (формированием n-слоя) вследствие пиннинга уровня Ферми [90,131]. Образующийся на интерфейсе с подложкой n-n переход характеризуется отсутствием энергетического барьера, что обеспечивает инжекцию электронов из подложки в поверхностный слой НКК. Верхний контакт ITO формируется к инверсионному n-слою InAs. Вследствие этого барьер на границе ITO/InAs не является выпрямляющим, так как р-легирование оказывается недостаточным для компенсации поверхностной инверсии, и транспорт носителей определяется проводимостью поверхностного канала.

Таким образом, отсутствие потенциальных барьеров на обеих границах приводит к линейному виду ВАХ. Это согласуется с гипотезой о доминирующем влиянии поверхностных состояний на электрические свойства p-InAs.

Следовательно, в данной конфигурации структура не может быть использована в качестве фотодетектора. Однако возможным решением является использование методов пассивации поверхности ННК, например, формирование тонкой (~20 нм) оболочки из InP. Такая оболочка компенсирует встроенный потенциал и обеспечивает поступление свободных дырок в ядро из InAs [90].

На рисунке 5.6 представлены температурные зависимости ВАХ структуры другой конфигурации n-i-p InAs #4 в температурном диапазоне 100-300 К.

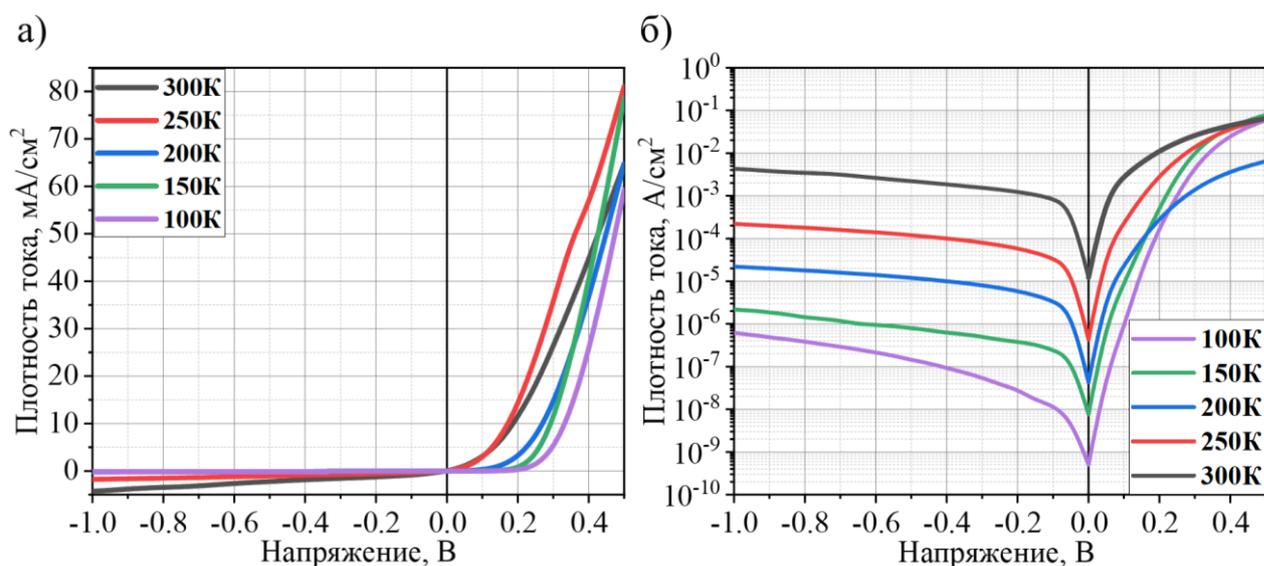


Рисунок 5.6 - ВАХ структуры n-i-p InAs/p-Si при различных температурах в линейном (а) и полулогарифмическом (б) масштабах

Как и в случае структуры #1, в прямом смещении наблюдается рост напряжения открытия с понижением температуры. При 150 К $J = 2,14 \times 10^{-6}$ А/см² (-1В), что в 3,5 раза меньше, чем в структуре #1, где высокая плотность тока обусловлена большей концентрацией ловушек на интерфейсе ННК/подложка и ТАТ-проводимостью. На рисунке 5.7 приведены спектры ВКЭ структуры n-InAs/i-InAs/p-InAs/p-Si, полученные при различных температурах.

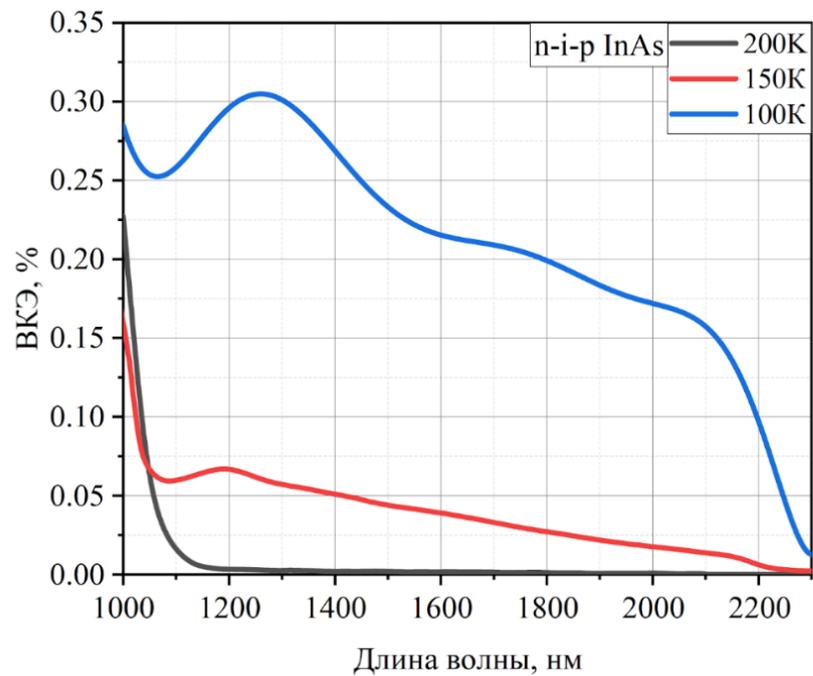


Рисунок 5.7 - Спектры ВКЭ структуры n-InAs/i-InAs/p-InAs/p-Si при различных температурах

Спектры также демонстрируют отчетливую температурную зависимость: при понижении температуры с 200 К до 100 К наблюдается рост значений во всем спектральном диапазоне. Эти данные согласуются с ВАХ этого образца. Максимумы значений, также как и в случае структуры #1, наблюдаются в коротковолновой области (1100-1400 нм), что обусловлено средними диаметрами, однако, присутствует отклик и в длинноволновой части, вплоть до 2300 нм. Увеличение эффективности в первую очередь объясняется большими диаметрами и формированием ОПЗ в ННК, что обеспечивает разделение фотогенерированных носителей и подавляет утечку через интерфейсные состояния на границе с подложкой.

Следовательно, для применения в фотодетекторах на основе ННК InAs предпочтительной является структура n-InAs/i-InAs/p-InAs/p-Si, поскольку она обеспечивает более низкий уровень темнового тока и более эффективное разделение носителей по сравнению со структурой InAs/p-Si.

5.2.3 Характеристики фотодетекторов на основе ННК InAsP/p-Si

На рисунке 5.8 представлены температурные ВАХ структуры #2 "А" (InAsP/p-Si) ННК в диапазоне 100-300 К. Как и в структуре #1, ОПЗ формируется на гетерогранице между ННК и подложкой. В прямом смещении также наблюдается рост напряжения открытия с понижением температуры, связанный с увеличением E_g . При температуре 150 К плотность обратного тока в структуре InAsP/p-Si "А" составляет $6,17 \times 10^{-5}$ А/см², что почти на порядок выше, чем у InAs/p-Si (#1) при тех же условиях. Поскольку образец "А" имеет значительно меньший объем активной области, такое anomальное увеличение темнового тока нельзя объяснить объемными эффектами. Наиболее вероятно, оно обусловлено совокупностью двух факторов: (i) технологически более сложный рост тройного соединения (InAsP) на кремнии мог привести к формированию высокой плотности дефектов по сравнению с InAs; (ii) малый диаметр ННК в образце "А" (110 нм) обуславливает высокое отношение поверхности к объему. Это резко усиливает вклад генерационных токов, протекающих через поверхностные состояния на боковых гранях ННК, которые также вносят значительный вклад в общий темновой ток.

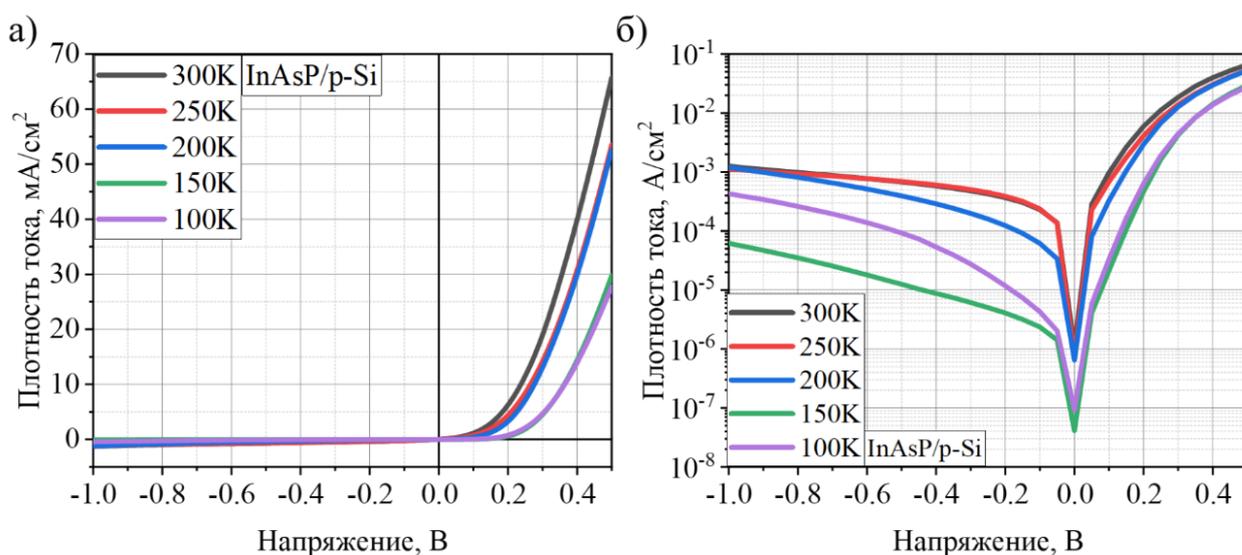


Рисунок 5.8 - ВАХ структуры InAsP/p-Si при различных температурах в линейном (а) и полулогарифмическом (б) масштабах

На рисунке 5.9 представлен спектр ВКЭ структуры InAsP/p-Si “А” в диапазоне длин волн 1300 - 1900 нм, при температурах от 100 - 250 К. Здесь также наблюдается отчетливая температурная зависимость: при снижении температуры происходит рост квантовой эффективности. Однако, наблюдается и вклад фосфора. Увеличение ширины E_g позволило повысить максимальную рабочую температуру детектирования по сравнению с InAs ННК. Наибольшая эффективность также фиксируется в диапазоне до 1400 нм, далее следует характерный спад. Отсутствие данных после 1840 нм связано с выходом за рамки рабочего диапазона (конкретный образец исследовался с помощью InSb-фотодетектора). При температуре выше 250 К происходит подавление фототока, что связано с экранированием встроенного электрического поля термогенерированными носителями.

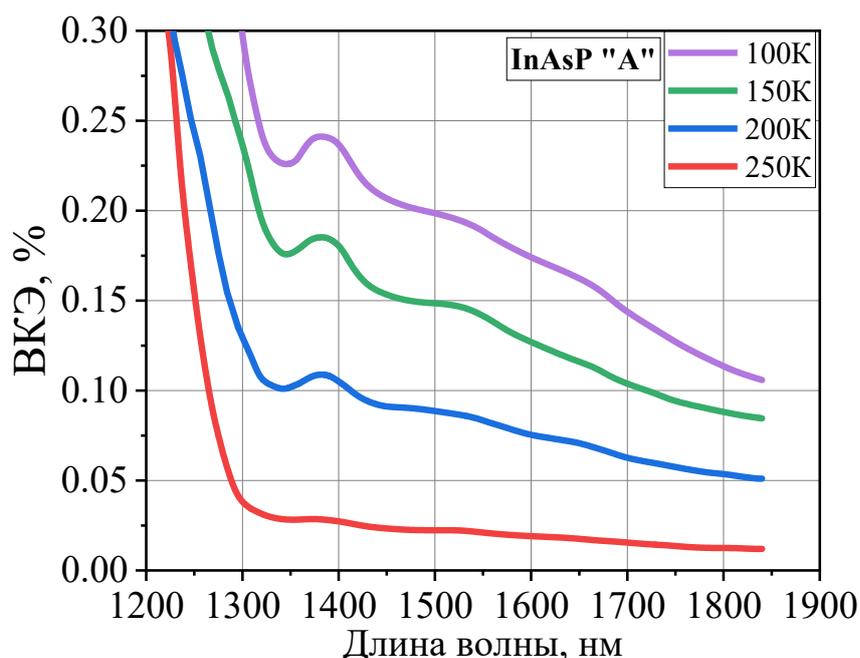


Рисунок 5.9 - Спектры ВКЭ структуры InAsP/p-Si “А” для диапазона длин волн 1300-1900 нм при различных температурах

Прямое сопоставление абсолютных значений ВКЭ показывает, что фотоотклик в структуре n-i-p InAs (#4) превышает отклик в InAsP “А” (#2). Однако такая оценка не позволяет сделать однозначный вывод об эффективности самих материалов, поскольку она не учитывает существенных различий в общем объеме

активной области исследуемых образцов. Для корректной оценки эффективности фотогенерации, с учетом оптических потерь и объема активной области, был проведен расчет внутренней квантовой эффективности (G-IQE, англ Geometry-normalized Internal Quantum Efficiency). Такой подход позволяет нормировать фотоотклик на объем активной области и тем самым оценить собственную эффективность преобразования света в наноструктурах, исключая влияние геометрии массива. Переход к G-IQE осуществлялся по формуле:

$$G-IQE(\lambda) = \frac{EQE(\lambda)}{(1 - R(\lambda)) \cdot V}, \quad (7)$$

где $R(\lambda)$ - спектральная зависимость коэффициента отражения, а V - объем активной области в $\mu\text{км}^3$. На рисунке 5.10 представлены результаты сравнения.

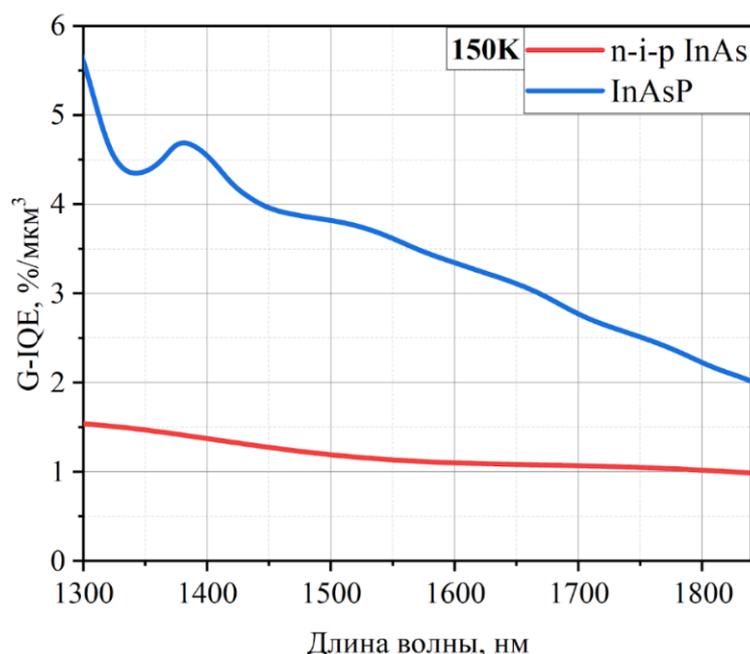


Рисунок 5.10 - Спектры G-IQE при 150K для структуры #2 А и #4, нормированные на объем активной области

При прямом сравнении исходных спектров ВКЭ, структура n-i-p InAs демонстрирует более высокий интегральный отклик, чем InAsP (на ~29 % в области 1300-1800 нм при 150 К). Однако после нормировки на объем активной области, интегральный отклик структуры InAsP (G-IQE) оказывается на 187 % выше. Это

свидетельствует о большей эффективности генерации и сбора носителей в единице объема материала InAsP. Следовательно, он является более перспективным активным слоем, а путь к повышению его общей эффективности (ВКЭ) лежит через оптимизацию геометрических параметров массива с целью увеличения доли поглощенного излучения.

В развитие проведенного анализа, была исследована структура **InAsP/p-Si** “В” с увеличенными диаметрами (до 400 нм) и высотой (до 4400 нм). Параметры выбирались исходя из результатов оптического моделирования, показавшего рост поглощения и, следовательно, ожидаемое улучшение фотоотклика при более крупных ННК. На рисунке 5.11 представлены температурные зависимости ВАХ структуры **InAsP/Si** “В” ННК при 300 К.

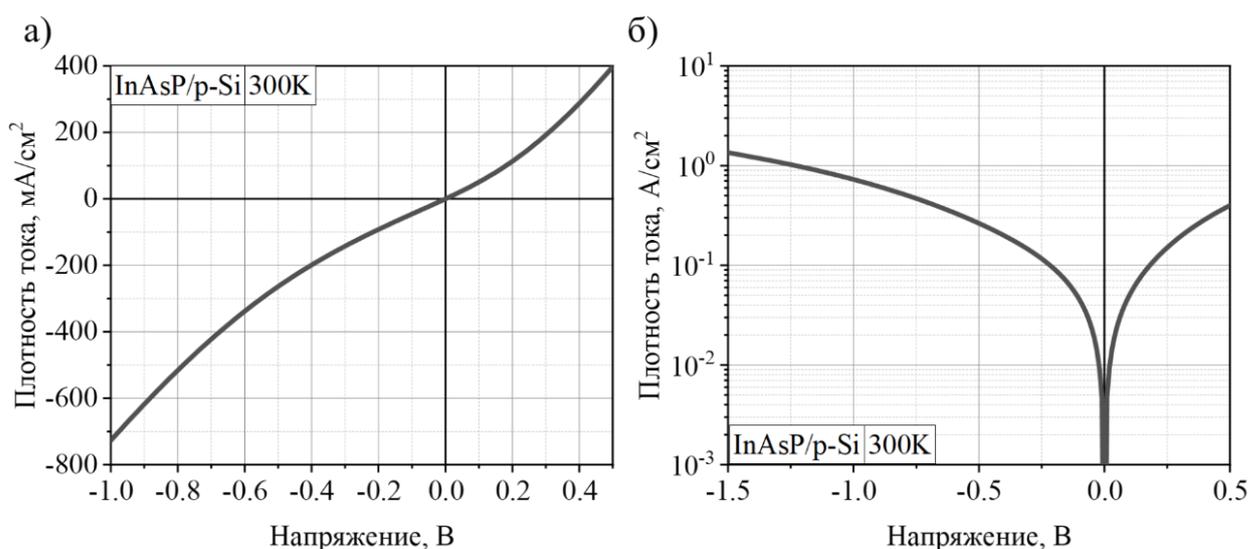


Рисунок 5.11 - ВАХ структуры n-i-p InAsP/p-Si при 300 К в линейном (а) и полулогарифмическом (б) масштабах

Анализ ВАХ образца “В” показывает существенное возрастание токов утечки и заметное отклонение ВАХ от типичного диодного вида. Подобная особенность вероятно связана с морфологией структуры, сформировавшейся в процессе роста, что можно наблюдать в разделе 3.1.1. Наличие двумерного слоя InAsP, формирующегося параллельно с массивом ННК, характеризуется высокой

концентрацией структурных дефектов. Эти дефекты создают локализованные энергетические состояния (ловушки) в запрещенной зоне, которые выступают активизируют ТАТ-механизм. В результате этот дефектный слой эффективно шунтирует основной потенциальный барьер, создавая паразитные каналы проводимости параллельно ННК, что и обуславливает наблюдаемое резкое увеличение токов утечки. На рисунке 5.12 приведены спектры ВКЭ структуры **InAsP В** в диапазоне длин волн 1000-2300 нм для разных напряжений смещения, полученных при комнатной температуре.

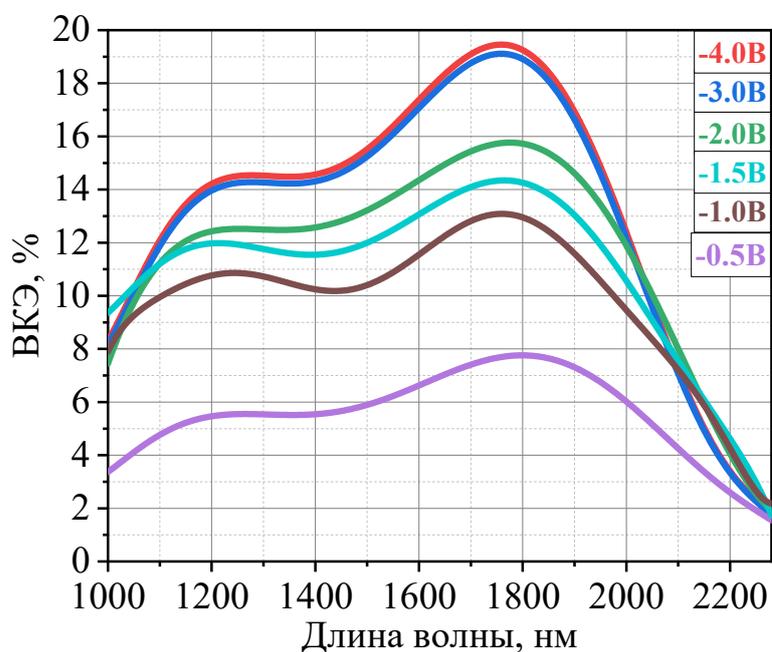


Рисунок 5.12 - Спектры ВКЭ структуры InAsP/p-Si “В” при различном напряжении смещения

Спектры ВКЭ при температуре 300 К показали значительный прирост эффективности по сравнению с предыдущими структурами. При нулевом внешнем смещении фототок отсутствует, что связано с большей величиной проводимости фотодетектора, обусловленной утечками через дефектный двумерный слой. При приложении обратного смещения наблюдается рост значения ВКЭ: увеличение напряжения способствует более эффективному разделению фотогенерированных электронов и дырок в ОПЗ. Характерно, что зависимость ВКЭ от величины

обратного смещения носит насыщаемый характер: начиная с напряжения около -3 В, дальнейшее увеличение смещения не приводит к росту фототока. Это свидетельствует о том, что электрическое поле в ОПЗ достигает величины, обеспечивающей полный сбор всех фотогенерированных носителей. Такое поведение подтверждает, что наблюдаемый сигнал обусловлен именно фототоком, а не эффектами фотопроводимости.

В диапазоне 1400-1960 нм наблюдаются выраженные значения ВКЭ, достигающие в пике около 19 %. Тем не менее, такое значение все равно указывает на то, что лишь часть попавших на всю структуру фотонов приводит к генерации электрон-дырочных пар. Потери эффективности можно объяснить рядом факторов. В массивах InAsP возможна смесь кристаллографических фаз (WZ, ZB), а также наличие двумерного слоя, как было показано ранее (см. главу 3, образец InAsP/Si #2). Эти дефекты создают локальные уровни рекомбинации, снижающие эффективность разделения носителей. Твердый раствор InAsP, по сравнению с InAs, обладает меньшим коэффициентом поглощения, что ограничивает количество фотогенерированных носителей при заданной толщине слоя. Кроме того, высокая плотность поверхностных состояний в ННК способствует быстрой рекомбинации, особенно при отсутствии поверхностной пассивации. Следовательно, для корректной оценки эффективности фотогенерации необходимо рассматривать не только внешнюю квантовую эффективность, но и внутреннюю (IQE), которая отражает долю носителей, реально участвующих в токе после поглощения фотонов.

Для оценки эффективности фотогенерации в активной области прибора был также проведен расчет G-IQE. Расчет проводился с использованием значения фактора заполнения 1%, определенного по геометрии мезоструктуры рабочего фотодетектора. В качестве исходных данных использовался спектр ВКЭ, полученный при обратном смещении -3 В. Результат расчета G-IQE, представлен на рисунке 5.13.

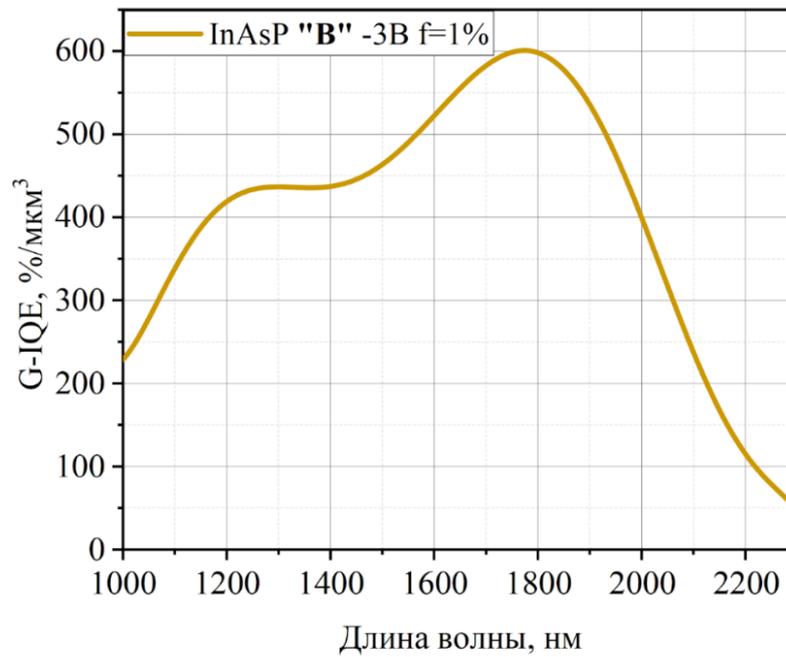


Рисунок 5.13 - Спектр G-IQE структуры InAsP “B”

Такая нормировка позволяет сравнить структуры между собой. Заметно, что увеличение активной области, относительно структуры “A” привело к возрастанию эффективности на два порядка.

Для сравнения с IQE пленки InAs необходимо нормировать спектр на площадь гетероинтерфейса. Тогда, при $f = 1\%$, мы получим максимум $G-IQE_{InAsP} = 600\%/μm^3$. Такое высокое значение свидетельствует о сильном эффекте концентрации света, при котором ННК, благодаря резонансным и волноводным явлениям, эффективно захватывают фотоны с площади, в 6 раз превышающей их физическое поперечное сечение, что ведет к улучшению SNR. В режиме, когда доминирующим источником шума являются флуктуации самого фотосигнала (дробовой шум), SNR пропорционально квадратному корню из фототока ($SNR \propto \sqrt{I_{\text{фото}}}$). Следовательно, ожидаемое улучшение SNR составляет примерно $\sqrt{6} \approx 2,4$ раза. Таким образом, полученный результат подтверждает эффективность генерации в ННК InAsP и перспективность создания на их основе ИК-детекторов на кремнии, работающих при комнатной температуре.

5.3 Выводы к главе 5

Установлено, что обработка водородной плазмой приводит к существенному подавлению темнового тока и повышению коэффициента выпрямления в структурах, где ОПЗ локализована на гетерогранице InAs/Si. В то же время, в структурах с ОПЗ внутри ННК эффект пассивации выражен слабо, что свидетельствует о незначительном вкладе гетерограницы в механизмы токопереноса для данной конфигурации.

Структура ННК InAs/p-Si продемонстрировала фоточувствительность вплоть до длины волны ~ 1800 нм при охлаждении до 150 К. Наблюдаемое расширение спектрального диапазона и рост эффективности в длинноволновой области при понижении температуры обусловлены уменьшением концентрации свободных носителей, что приводит к снижению эффекта экранирования и расширению ОПЗ вглубь ННК.

В гетероструктуре p-InAs/i-InAs/n-Si не формируется выраженная область пространственного заряда и встроенное поле вследствие инверсии поверхности p-InAs в n-тип. В результате как нижний (InAs/n-Si), так и верхний (ITO/InAs) контакты оказываются электронно-проводящими (n-n), что приводит к омическому характеру ВАХ. Это поведение указывает на значительный вклад поверхностных состояний, приводящих к снижению встроенного поля и подавлению формирования ОПЗ. Следовательно, для такой структуры крайне необходима пассивация поверхности ННК для подавления поверхностной инверсии.

Структура n-InAs/i-InAs/p-InAs/p-Si демонстрирует лучшие фотоэлектрические характеристики по сравнению с InAs/p-Si благодаря формированию ОПЗ преимущественно в ННК, что приводит к эффективному разделению носителей и снижению токов утечки через интерфейсные ловушки, что подтверждается уменьшением темнового тока (в 3,5 раза при 150 К) и расширением спектрального отклика до 2300 нм. Следовательно, конфигурация n-i-p обеспечивает баланс между фоточувствительностью и уровнем шумов, что делает ее более перспективной для применения в ИК-фотодетекторах на основе ННК InAs.

Нормированный спектр внутренней квантовой эффективности (G-IQE) показывает, что InAsP «А» обладает более высокой эффективностью генерации и сбора носителей в единице объема, а также рабочими температурами по сравнению как с базовой структурой InAs, так и с n-i-p InAs. Несмотря на то, что в исходных спектрах EQE структура n-i-p InAs демонстрировала более высокий интегральный отклик, после нормировки на объем активной области интегральная эффективность InAsP превышает ее на 187%. Это указывает на перспективность применения InAsP, а дальнейший рост эффективности может быть достигнут за счет оптимизации геометрических параметров массивов ННК.

Показано, что в структуре InAsP/p-Si «В» увеличение объема ННК приводит к росту внешней квантовой эффективности до 19% в спектральном диапазоне 1700-1800 нм, что подтверждает корректность оптического моделирования. Установлено, что эффект оптической концентрации позволяет достичь высокой удельной эффективности сбора носителей, превосходящей тонкопленочные аналоги. Расчетный выигрыш в отношении сигнал/шум для исследуемой геометрии составляет порядка 2,4 раза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения работы были получены следующие основные результаты:

- На основе численного моделирования установлено, что с учетом объема активной области максимальная эффективность поглощения ($\lambda = 1,55$ мкм) для массива ННК InAs с высотой не менее 1,5 мкм достигается при диаметрах 250-370 нм и периоде массива 1250-2000 нм.

- Численно установлено, что массив ННК InAs с диаметром $0,42 \pm 0,15$ мкм и периодом $1,4 \pm 0,35$ мкм обеспечивает эффективное поглощение в диапазоне 1,55 - 2,0 мкм не ниже 71%, что позволяет уменьшить объем активной области в 16-40 раз (для $\lambda=1,5$ мкм и $\lambda=2,0$ мкм, соответственно) по сравнению с тонкопленочными аналогами без потери поглощения.

- Определено, что для формирования фотодиодной структуры на основе ННК InAs(P) необходимо использовать кремниевую подложку дырочного типа проводимости (p-Si). Установлено, что увеличение концентрации легирующей примеси в подложке с 10^{16} до 10^{18} см⁻³ приводит к росту темнового тока в 5 раз при 200 К.

- Согласно расчетам, гетероструктура на основе ННК InAs демонстрирует подавление темнового тока на 1-3 порядка относительно тонкопленочных аналогов. Это позволяет при температуре 100 К регистрировать сигналы с плотностью мощности порядка 10 нВт/м², что соответствует улучшению предела обнаружения на 3 порядка.

- В результате численного расчета установлено, что в аксиальной гетероструктуре ННК n-i-p InAs (на подложке p-Si с концентрацией 10^{19} см⁻³) квантовая эффективность возрастает от 40% до 80% при снижении температуры InAs от 300 до 150 К. Коэффициент идеальности составляет 2,1. В структуре ННК p-i-n InAs рост эффективности ограничен диапазоном 40-60% из-за большей чувствительности к уменьшению диффузионной длины носителей. Коэффициент идеальности составляет 1,1. Показано, что при комнатной температуре в обеих

структурах происходит экранирование электрического поля, поэтому для работы фотодиодов необходимо охлаждение ниже 200 К.

- В результате моделирования установлено, что формирование активной области на основе твердого раствора $\text{InAs}_{0,8}\text{P}_{0,2}$ ($E_g = 0,5$ эВ) обеспечивает снижение темнового тока на 3 порядка по сравнению с аналогичными структурами на основе InAs .

- Методами молекулярно-пучковой эпитаксии по самоиндуцированному механизму были выращены гетероструктуры ННК: InAs/Si , InAsP/Si , а также n-i-p и p-i-n InAs/Si . Комплексная характеристика (СЭМ, ПЭМ, XRD, EDX, ФЛ) подтвердила формирование твердого раствора $\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$ ($x=0,2$)

- Упорядоченные массивы ННК InAs , полученные методом микросферной литографии и селективной эпитаксии, демонстрируют выраженный антиотражающий эффект и резонансные особенности спектров, что обеспечивает снижение коэффициента отражения более чем в 18 раз при $\lambda = 1500$ нм по сравнению с тонкопленочным InAs , достигая минимума $\sim 0,4\%$ в области 2000 нм. Полученные экспериментальные данные согласуются с численным расчетом.

- Разработана комплексная постростовая технология формирования структур на основе одиночных ННК и двухконтактных схем с использованием метода взрывной фотолитографии и вакуумного термического напыления Ti/Au , а также фоточувствительных мезоструктур на основе вертикально ориентированных массивов ННК $\text{InAs}(\text{P})$.

- Экспериментально показано, что водородная пассивация приводит к снижению темнового тока не менее чем в 30 раз в структурах, где область пространственного заряда формируется вблизи интерфейса InAs/Si .

- Экспериментально установлено, что массив ННК InAs (диаметр 130 ± 40 нм, высота $1,9 \pm 0,3$ мкм, фактор заполнения 7,9%) демонстрирует при температуре 150 К плотность темнового тока $7,86 \cdot 10^{-6}$ А/см² и фоточувствительность в диапазоне до 1800 нм.

- Экспериментально исследованы фотодетекторы на основе вертикально ориентированных массивов радиальных гетероструктур ННК p- $\text{InAs}/\text{i-InAs}$ на

подложке n-Si. Установлено, что инверсия типа проводимости поверхностного слоя InAs препятствует формированию потенциального барьера. В результате оба контакта оказываются электронно-проводящими, что указывает на существенный вклад поверхностных состояний и определяет роль пассивации поверхности ННК для данной конфигурации.

- Экспериментально установлено, что массив радиальных гетероструктур ННК n-InAs/i-InAs/p-InAs (диаметр 200 ± 40 нм, высота $2,7 \pm 0,6$ мкм, фактор заполнения 7,3%) на подложке p-Si обеспечивает снижение темнового тока в 3,5 раза (при 150 К) по сравнению с ННК InAs/Si и фоточувствительность в диапазоне до 2300 нм.

- Экспериментально показано, что массив ННК $\text{InAs}_{0,8}\text{P}_{0,2}/\text{Si}$ (диаметр 110 ± 42 нм, высота 900 ± 300 нм, фактор заполнения 5,8%) обладает более высокой квантовой эффективностью (в пересчете на единицу объема активной области) по сравнению со структурами InAs/Si.

- В структуре $\text{InAs}_{0,8}\text{P}_{0,2}/\text{Si}$ увеличение геометрических параметров ННК до расчетных значений (диаметр 320 ± 63 нм, высота 3600 ± 850 нм, фактор заполнения 13,3%) привело к росту внешней квантовой эффективности (до 19 % при $U = -3$ В), за счет попадания в резонансную область поглощения. Оценка улучшения соотношения сигнал/шум с учетом нормировки на активную область, составляет $\sqrt{6} \approx 2,4$ раза по сравнению с тонкопленочными структурами.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность Академическому университету имени Ж.И. Алферова за предоставленную возможность выполнения настоящей диссертационной работы, а также коллективу Лаборатории возобновляемых источников энергии и лично ее заведующему Мухину И.С. за помощь в проведении экспериментальной работы и при интерпретации полученных результатов.

Особую благодарность автор выражает научному руководителю, к.ф.-м.н. Можарову А.М., за постановку актуальной научной задачи, постоянное внимание к работе, ценные советы и плодотворные обсуждения на всех этапах ее выполнения.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ВАХ - Вольт-амперная характеристика

ВКЭ - Внешняя квантовая эффективность

ИК - Инфракрасное излучение

МПЭ - Молекулярно-пучковая эпитаксия

ННК - Нитевидные нанокристаллы

ОПЗ - Область пространственного заряда

ПЭМ - Просвечивающая электронная микроскопия

СЭМ - Сканирующая электронная микроскопия

ФЛ - Фотолюминесценция

EDX - Энергодисперсионная спектроскопия

G-IQE - Geometry-normalized Internal Quantum Efficiency (внутренняя квантовая эффективность, нормированная на объем активной области)

G-SNR - Geometry-normalized Signal-to-Noise Ratio (отношение сигнал/шум, нормированное по геометрии)

InAs - арсенид индия

InAsP - Арсенид-фосфид индия

ITO - Indium Tin Oxide (оксид индия-олова)

Si - кремний

TAT - Trap-Assisted Tunneling (туннелирование с участием ловушек)

XRD - X-ray Diffraction (рентгеновская дифракция)

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Alferov Z. I. Nobel Lecture: The double heterostructure concept and its applications in physics, electronics, and technology // *Rev. Mod. Phys.* 2001. Т. 73, № 3. С. 767–782.
2. Angelopoulou T. и др. Remote Sensing Techniques for Soil Organic Carbon Estimation: A Review // *Remote Sens. (Basel)*. 2019. Т. 11, № 6. С. 676.
3. van der Meer F. D. и др. Multi- and hyperspectral geologic remote sensing: A review // *International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation*. 2012. Т. 14, № 1. С. 112–128.
4. Thimsen E., Sadtler B., Berezin M. Y. Shortwave-infrared (SWIR) emitters for biological imaging: a review of challenges and opportunities // *Nanophotonics*. 2017. Т. 6, № 5. С. 1043–1054.
5. Wilson R. H. и др. Review of short-wave infrared spectroscopy and imaging methods for biological tissue characterization // *J. Biomed. Opt.* 2015. Т. 20, № 3. С. 030901.
6. Flannigan L., Yoell L., Xu C. Mid-wave and long-wave infrared transmitters and detectors for optical satellite communications—a review // *Journal of Optics*. 2022. Т. 24, № 4. С. 043002.
7. Hadfield R. H. и др. Single-photon detection for long-range imaging and sensing // *Optica*. 2023. Т. 10, № 9. С. 1124.
8. Raychaudhuri B. Spectroscopic techniques conceptualized with the remote sensing of atmospheric carbon dioxide and other greenhouse gases // *Appl. Spectrosc. Rev.* 2024. Т. 59, № 9. С. 1344–1372.
9. Fick W. и др. Infrared detectors for space applications // *aot*. 2013. Т. 2, № 5–6. С. 407–421.
10. Shi L. и др. Transmission in near-infrared optical windows for deep brain imaging // *J. Biophotonics*. 2016. Т. 9, № 1–2. С. 38–43.
11. Dvoretckaia L. и др. Numerical study of detectivity for near-IR photodetectors based on InAsP NWs // *Scr. Mater. Pergamon*, 2023. Т. 226. С. 115246.

12. Ren P. и др. Band-Selective Infrared Photodetectors with Complete-Composition-Range InAs_xP_{1-x} Alloy Nanowires // *Advanced Materials*. 2014. Т. 26, № 44. С. 7444–7449.
13. Li Z. и др. Investigation of light–matter interaction in single vertical nanowires in ordered nanowire arrays // *Nanoscale*. 2022. Т. 14, № 9. С. 3527–3536.
14. Li X., Zhan Y. Enhanced external quantum efficiency in rectangular single nanowire solar cells // *Appl. Phys. Lett.* 2013. Т. 102, № 2. С. 21101.
15. Mårtensson T. и др. Epitaxial III–V Nanowires on Silicon // *Nano Lett.* 2004. Т. 4, № 10. С. 1987–1990.
16. Li Z. и др. Review on III–V Semiconductor Nanowire Array Infrared Photodetectors // *Adv. Mater. Technol.* 2023. Т. 8, № 13.
17. LaPierre R. R. и др. A review of III–V nanowire infrared photodetectors and sensors // *J. Phys. D Appl. Phys.* 2017. Т. 50, № 12. С. 123001.
18. Wang Y. и др. Epitaxial growth of silicon nanowires using an aluminium catalyst // *Nat. Nanotechnol.* 2006. Т. 1, № 3. С. 186–189.
19. Perea D. E. и др. Three-Dimensional Nanoscale Composition Mapping of Semiconductor Nanowires // *Nano Lett.* 2006. Т. 6, № 2. С. 181–185.
20. Okamoto H., Massalski T. B. The Au–Si (Gold-Silicon) system // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1983. Т. 4, № 2. С. 190–198.
21. Bakkers E. P. A. M., Borgström M. T., Verheijen M. A. Epitaxial Growth of III-V Nanowires on Group IV Substrates // *MRS Bull.* 2007. Т. 32, № 2. С. 117–122.
22. Hertenberger S. и др. Growth kinetics in position-controlled and catalyst-free InAs nanowire arrays on Si(111) grown by selective area molecular beam epitaxy // *J. Appl. Phys.* 2010. Т. 108, № 11.
23. Isakov I. и др. InAs_{1-x}P_x nanowires grown by catalyst-free molecular-beam epitaxy // *Nanotechnology*. 2013. Т. 24, № 8. С. 085707.
24. Park S. и др. Toward Ga-Free Wavelength Extended 2.6 μm InAsP Photodetectors with High Performance // *Adv. Funct. Mater.* 2024. Т. 34, № 9.

25. Experiments on the refrangibility of the invisible rays of the sun // Abstracts of the Papers Printed in the Philosophical Transactions of the Royal Society of London. 1832. T. 1. C. 22–23.
26. Barr E. S. The Infrared Pioneers—II. Macedonio Melloni // Infrared Phys. 1962. T. 2, № 2. C. 67–74.
27. Langley S. P. The Bolometer and Radiant Energy // Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences. 1880. T. 16. C. 342.
28. Effect of Light on Selenium During the Passage of An Electric Current * // Nature. 1873. T. 7, № 173. C. 303–303.
29. Case T. W. Notes on the Change of Resistance of Certain Substances in Light // Physical Review. 1917. T. 9, № 4. C. 305–310.
30. Bergman R. S. A History of Light and Colour Measurement, Science in the Shadows // Color Res. Appl. 2003. T. 28, № 4. C. 317–318.
31. Cashman R. Film-Type Infrared Photoconductors // Proceedings of the IRE. 1959. T. 47, № 9. C. 1471–1475.
32. Soref R. A. Extrinsic ir Photoconductivity of Si Doped with B, Al, Ga, P, As, or Sb // J. Appl. Phys. 1967. T. 38, № 13. C. 5201–5209.
33. Boyle W. S., Smith G. E. Charge Coupled Semiconductor Devices // Bell System Technical Journal. 1970. T. 49, № 4. C. 587–593.
34. Shepherd F. D., Yang A. C. Silicon Schottky retinas for infrared imaging // 1973 International Electron Devices Meeting. IRE, 1973. C. 310–313.
35. Pearsall T. Ga_{0.47}In_{0.53}As: A ternary semiconductor for photodetector applications // IEEE J. Quantum Electron. 1980. T. 16, № 7. C. 709–720.
36. Rogalski A. History of infrared detectors // Opto-Electronics Review. 2012. T. 20, № 3.
37. Kavanagh K. L. Misfit dislocations in nanowire heterostructures // Semicond. Sci. Technol. 2010. T. 25, № 2. C. 024006.
38. Лемешко П.С. и др. Мультифотонная микроскопия как способ контроля степени очистки структур нитевидных нанокристаллов кремния // Письма в ЖТФ. 2025. Т. 51, № 6. С. 12–14.

39. Zhapakov R. и др. Investigation of Complex ZnO-Porous Silicon Structures with Different Dimensions Obtained by Low-Temperature Synthesis // Processes. 2025. Т. 13, № 7. С. 2099.
40. Tchernycheva M. и др. Growth of GaN free-standing nanowires by plasma-assisted molecular beam epitaxy: structural and optical characterization // Nanotechnology. 2007. Т. 18, № 38. С. 385306.
41. Diedenhofen S. L. и др. Broad-band and Omnidirectional Antireflection Coatings Based on Semiconductor Nanorods // Advanced Materials. 2009. Т. 21, № 9. С. 973–978.
42. Muskens O. L. и др. Design of Light Scattering in Nanowire Materials for Photovoltaic Applications // Nano Lett. 2008. Т. 8, № 9. С. 2638–2642.
43. Anttu N., Xu H. Q. Coupling of Light into Nanowire Arrays and Subsequent Absorption // J. Nanosci. Nanotechnol. 2010. Т. 10, № 11. С. 7183–7187.
44. Kupec J., Stoop R. L., Witzigmann B. Light absorption and emission in nanowire array solar cells // Opt. Express. 2010. Т. 18, № 26. С. 27589.
45. Kupec J., Witzigmann B. Dispersion, Wave Propagation and Efficiency Analysis of Nanowire Solar Cells // Opt. Express. 2009. Т. 17, № 12. С. 10399.
46. Hu Y. и др. Current matching and efficiency optimization in a two-junction nanowire-on-silicon solar cell // Nanotechnology. 2013. Т. 24, № 6. С. 065402.
47. Hu Y. и др. Optical characteristics of GaAs nanowire solar cells // J. Appl. Phys. 2012. Т. 112, № 10.
48. Wen L. и др. Theoretical analysis and modeling of light trapping in high efficiency GaAs nanowire array solar cells // Appl. Phys. Lett. 2011. Т. 99, № 14.
49. Motohisa J., Hiruma K. Light Absorption in Semiconductor Nanowire Arrays with Multijunction Cell Structures // Jpn. J. Appl. Phys. 2012. Т. 51, № 11S. С. 11PE07.
50. Krogstrup P. и др. Single-nanowire solar cells beyond the Shockley–Queisser limit // Nat. Photonics. 2013. Т. 7, № 4. С. 306–310.

51. Azizur-Rahman K. M., LaPierre R. R. Wavelength-selective absorptance in GaAs, InP and InAs nanowire arrays // *Nanotechnology*. 2015. T. 26, № 29. С. 295202.
52. Zhang J. и др. Multi-spectral optical absorption in substrate-free nanowire arrays // *Appl. Phys. Lett.* 2014. T. 105, № 12.
53. Dhindsa N. и др. Highly ordered vertical GaAs nanowire arrays with dry etching and their optical properties // *Nanotechnology*. 2014. T. 25, № 30. С. 305303.
54. Li X., Zhan Y. Enhanced external quantum efficiency in rectangular single nanowire solar cells // *Appl. Phys. Lett.* 2013. T. 102, № 2.
55. Heiss M., Fontcuberta i Morral A. Fundamental limits in the external quantum efficiency of single nanowire solar cells // *Appl. Phys. Lett.* 2011. T. 99, № 26.
56. Cao L. и др. Engineering light absorption in semiconductor nanowire devices // *Nat. Mater.* 2009. T. 8, № 8. С. 643–647.
57. Anttu N. Absorption of light in a single vertical nanowire and a nanowire array // *Nanotechnology*. 2019. T. 30, № 10. С. 104004.
58. Li Z. и др. Influence of Electrical Design on Core–Shell GaAs Nanowire Array Solar Cells // *IEEE J. Photovolt.* 2015. T. 5, № 3. С. 854–864.
59. Dudin A. L. и др. Effect of Doping Method on I-V Characteristics of Infrared Photodetectors with Quantum Wells Based on GaAs/AlGaAs Heterostructures // *LETI Transactions on Electrical Engineering & Computer Science*. 2024. T. 17, № 2. С. 61–68.
60. Yakovlev G. E., Frolov D. S., Zubkov V. I. DIAGNOSTICS OF SEMICONDUCTOR STRUCTURES BY ELECTROCHEMICAL CAPACITANCE-VOLTAGE PROFILING TECHNIQUE // *Industrial Laboratory. Materials Diagnostics. TEST-ZL Publishing, LLC*, 2021. T. 87, № 1. С. 35–44.
61. Zhuang X., Ning C. Z., Pan A. Composition and Bandgap-Graded Semiconductor Alloy Nanowires // *Advanced Materials*. 2012. T. 24, № 1. С. 13–33.
62. Agarwal R. Heterointerfaces in Semiconductor Nanowires // *Small*. 2008. T. 4, № 11. С. 1872–1893.

63. Thompson M. D. и др. Low Leakage-Current InAsSb Nanowire Photodetectors on Silicon // Nano Lett. 2016. Т. 16, № 1. С. 182–187.
64. Ren D. и др. Uncooled Photodetector at Short-Wavelength Infrared Using InAs Nanowire Photoabsorbers on InP with $p-n$ Heterojunctions // Nano Lett. 2018. Т. 18, № 12. С. 7901–7908.
65. Zhu Y. и др. Self-Powered InP Nanowire Photodetector for Single-Photon Level Detection at Room Temperature // Advanced Materials. 2021. Т. 33, № 49.
66. Kondratev V. M. и др. Si Nanowire-Based Schottky Sensors for Selective Sensing of NH_3 and HCl via Impedance Spectroscopy // ACS Appl. Nano Mater. 2023. Т. 6, № 13. С. 11513–11523.
67. Seyedi M. A. и др. Efficient Schottky-like junction GaAs nanowire photodetector with 9 GHz modulation bandwidth with large active area // Appl. Phys. Lett. 2014. Т. 105, № 4.
68. Gibson S. J., Boulanger J. P., LaPierre R. R. Opportunities and pitfalls in patterned self-catalyzed GaAs nanowire growth on silicon // Semicond. Sci. Technol. 2013. Т. 28, № 10. С. 105025.
69. Kang J.-H. и др. MBE growth of self-assisted InAs nanowires on graphene // Semicond. Sci. Technol. 2016. Т. 31, № 11. С. 115005.
70. Dvoretckaia L. N. и др. Selective area epitaxy of gallium phosphide-based nanostructures on microsphere lithography-patterned Si wafers for visible light optoelectronics // Mater. Res. Bull. 2025. Т. 182. С. 113126.
71. Patel J. и др. A Review of Transparent Conducting Films (TCFs): Prospective ITO and AZO Deposition Methods and Applications // Nanomaterials. 2024. Т. 14, № 24. С. 2013.
72. Lemeshko P. и др. Porous silicon photoluminescence enhancement by silver dendrites registered with multiphoton microscopy // Opt. Laser Technol. 2025. Т. 181. С. 111825.
73. Гагарина А. Ю. и др. Физика и техника полупроводников // Физика и техника полупроводников. 2024. Т. 58, № Получение и свойства наноразмерной

пленки диоксида титана для транспортного слоя n-типа фотовольтаической ячейки. С. 591–593.

74. Wook Shin H. и др. Short-wavelength infrared photodetector on Si employing strain-induced growth of very tall InAs nanowire arrays // *Sci. Rep.* 2015. Т. 5, № 1. С. 10764.

75. Pettersson H. и др. Electrical and optical properties of InP nanowire ensemble $p^+ - i - n^+$ photodetectors // *Nanotechnology*. 2012. Т. 23, № 13. С. 135201.

76. Jain V. и др. Study of photocurrent generation in InP nanowire-based $p^+ - i - n^+$ photodetectors // *Nano Res.* 2014. Т. 7, № 4. С. 544–552.

77. Zhao S., Trung Nguyen H. P., Mi Z. Near-infrared InN nanowire optoelectronic devices on Si // 2014 IEEE Photonics Society Summer Topical Meeting Series. IEEE, 2014. С. 208–209.

78. Senanayake P. и др. Surface Plasmon-Enhanced Nanopillar Photodetectors // *Nano Lett.* 2011. Т. 11, № 12. С. 5279–5283.

79. Lee W. J. и др. High Quantum Efficiency Nanopillar Photodiodes Overcoming the Diffraction Limit of Light // *Nano Lett.* American Chemical Society, 2016. Т. 16, № 1. С. 199–204.

80. Kuyanov P., LaPierre R. R. Photoluminescence and photocurrent from InP nanowires with InAsP quantum dots grown on Si by molecular beam epitaxy // *Nanotechnology*. 2015. Т. 26, № 31. С. 315202.

81. Wei W. и др. Direct Heteroepitaxy of Vertical InAs Nanowires on Si Substrates for Broad Band Photovoltaics and Photodetection // *Nano Lett.* 2009. Т. 9, № 8. С. 2926–2934.

82. Allen J. E. и др. High-resolution detection of Au catalyst atoms in Si nanowires // *Nat. Nanotechnol.* 2008. Т. 3, № 3. С. 168–173.

83. Bar-Sadan M. и др. Direct Imaging of Single Au Atoms Within GaAs Nanowires // *Nano Lett.* 2012. Т. 12, № 5. С. 2352–2356.

84. Du Y. A., Sakong S., Kratzer P. As vacancies, Ga antisites, and Au impurities in zinc blende and wurtzite GaAs nanowire segments from first principles // *Phys. Rev. B.* 2013. Т. 87, № 7. С. 075308.

85. Alekseev P. A. и др. Unified mechanism of the surface Fermi level pinning in III-As nanowires // *Nanotechnology*. 2018. Т. 29, № 31. С. 314003.
86. Brillson L. J. и др. Fermi level pinning and chemical interactions at metal– $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (100) interfaces // *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics Processing and Phenomena*. 1986. Т. 4, № 4. С. 919–923.
87. Shugurov K. Y. и др. Hydrogen passivation of the n-GaN nanowire/p-Si heterointerface // *Nanotechnology*. IOP Publishing, 2020. Т. 31, № 24. С. 244003.
88. Valisheva N. A. и др. Passivation Mechanism of the Native Oxide/InAs Interface by Fluorine // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2017. Т. 121, № 38. С. 20744–20750.
89. Jewett S. A., Ivanisevic A. Wet-Chemical Passivation of InAs: Toward Surfaces with High Stability and Low Toxicity // *Acc. Chem. Res.* 2012. Т. 45, № 9. С. 1451–1459.
90. Li H.-Y. и др. Remote p-Doping of InAs Nanowires // *Nano Lett.* 2007. Т. 7, № 5. С. 1144–1148.
91. Kolyada D. V. и др. Impact of substrate sulphide passivation on photoluminescent properties of InAs autoepitaxial layers // *Materials of Electronics Engineering*. 2024. Т. 27, № 3. С. 271–277.
92. Park S. и др. Monolithic two-color short-wavelength InGaAs infrared photodetectors using InAsP metamorphic buffers // *Appl. Surf. Sci.* 2022. Т. 581. С. 152421.
93. Jeon J. и др. Chip-scale short-wavelength infrared InGaAs microspectrometer based on a linear variable optical filter // *J. Mater. Chem. C Mater.* 2023. Т. 11, № 37. С. 12698–12706.
94. Jung D. и др. High efficiency low threshold current $1.3\ \mu\text{m}$ InAs quantum dot lasers on on-axis (001) GaP/Si // *Appl. Phys. Lett.* 2017. Т. 111, № 12.
95. Chen S. и др. Electrically pumped continuous-wave III–V quantum dot lasers on silicon // *Nat. Photonics*. 2016. Т. 10, № 5. С. 307–311.

96. France R. M. и др. Design Flexibility of Ultrahigh Efficiency Four-Junction Inverted Metamorphic Solar Cells // *IEEE J. Photovolt.* 2016. Т. 6, № 2. С. 578–583.
97. Karimi M. и др. Room-temperature InP/InAsP Quantum Discs-in-Nanowire Infrared Photodetectors // *Nano Lett.* 2017. Т. 17, № 6. С. 3356–3362.
98. Karimi M. и др. High Responsivity of InP/InAsP Nanowire Array Broadband Photodetectors Enhanced by Optical Gating // *Nano Lett.* 2019. Т. 19, № 12. С. 8424–8430.
99. Koskinen T. и др. Thermoelectric Characteristics of InAs Nanowire Networks Directly Grown on Flexible Plastic Substrates // *ACS Appl. Energy Mater.* 2021. Т. 4, № 12. С. 14727–14734.
100. Raychaudhuri B. Imaging spectroscopy: Origin and future trends // *Appl. Spectrosc. Rev.* 2016. Т. 51, № 1. С. 23–35.
101. Wang B., Leu P. W. Tunable and selective resonant absorption in vertical nanowires // *Optics Letters*, Vol. 37, Issue 18, pp. 3756-3758. Optica Publishing Group, 2012. Т. 37, № 18. С. 3756–3758.
102. Dalal V. L., Hicinbothem W. A., Kressel H. Carrier lifetimes in epitaxial InAs // *Appl. Phys. Lett.* AIP Publishing, 1974. Т. 24, № 4. С. 184–185.
103. Adachi S. Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors // *Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors.* Wiley, 2009. 1–400 с.
104. Mozharov A. M. и др. Study of the electrical properties of InAs nanowires / Si substrate for IR photodetector // 2022 International Conference Laser Optics, ICLO 2022 - Proceedings. Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 2022.
105. Vurgaftman I., Meyer J. R., Ram-Mohan L. R. Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys // *J. Appl. Phys.* 2001. Т. 89, № 11. С. 5815–5875.
106. Leandro L. и др. Nanowire Quantum Dots Tuned to Atomic Resonances // *Nano Lett.* American Chemical Society, 2018. Т. 18, № 11. С. 7217–7221.

107. Guo X., Ying Y., Tong L. Photonic Nanowires: From Subwavelength Waveguides to Optical Sensors // *Acc. Chem. Res.* 2014. Т. 47, № 2. С. 656–666.
108. Wojtczuk S. и др. Production data on 0.55 eV InGaAs thermophotovoltaic cells // *Conference Record of the Twenty Fifth IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 1996.* IEEE, 1996. С. 77–80.
109. Koblmüller G. и др. Self-induced growth of vertical free-standing InAs nanowires on Si(111) by molecular beam epitaxy // *Nanotechnology.* 2010. Т. 21, № 36. С. 365602.
110. Fedorov V. V. и др. Tailoring Morphology and Vertical Yield of Self-Catalyzed GaP Nanowires on Template-Free Si Substrates // *Nanomaterials.* 2021. Т. 11, № 8. С. 1949.
111. Kaveev A. K. и др. Self-induced MBE-grown InAsP nanowires on Si wafers for SWIR applications // *J. Mater. Chem. C Mater.* 2025. Т. 13, № 12. С. 6063–6072.
112. Dvoretckaia L. N. и др. Optimization of microsphere optical lithography for nano-patterning // *J. Phys. D Appl. Phys.* 2021.
113. Fedorov V. и др. Non-Uniformly Strained Core–Shell InAs/InP Nanowires for Mid-Infrared Photonic Applications // *ACS Appl. Nano Mater.* 2023. Т. 6, № 7. С. 5460–5468.
114. Kaveev A. K. и др. Formation of Single and Heterostructured Nanowires Based on $\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$ Solid Solutions on Si(111) // *Semiconductors.* 2024. Т. 58, № 4. С. 327–330.
115. Li Z. и др. InAs nanowire arrays for room-temperature ultra-broadband infrared photodetection // *Nanoscale.* 2023. Т. 15, № 23. С. 10033–10041.
116. Heiss M. и др. Direct correlation of crystal structure and optical properties in wurtzite/zinc-blende GaAs nanowire heterostructures // *Phys. Rev. B.* 2011. Т. 83, № 4. С. 045303.
117. Spirkoska D. и др. Structural and optical properties of high quality zinc-blende/wurtzite GaAs nanowire heterostructures // *Phys. Rev. B.* 2009. Т. 80, № 24. С. 245325.

118. Thelander C. и др. Effects of Crystal Phase Mixing on the Electrical Properties of InAs Nanowires // Nano Lett. 2011. Т. 11, № 6. С. 2424–2429.
119. Rota M. B. и др. Bandgap Energy of Wurtzite InAs Nanowires // Nano Lett. 2016. Т. 16, № 8. С. 5197–5203.
120. Gonze X. и др. The Abinit project: Impact, environment and recent developments // Comput. Phys. Commun. North-Holland, 2020. Т. 248. С. 107042.
121. Perdew J. P. и др. Generalized gradient approximation for solids and their surfaces // Phys. Rev. Lett. 2007. Т. 100, № 13.
122. Tran F., Blaha P. Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential // Phys. Rev. Lett. American Physical Society, 2009. Т. 102, № 22. С. 226401.
123. Adachi S. 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. 1989. Т. 66, № 12. С. 6030–6040.
124. Mitri E. и др. SU-8 bonding protocol for the fabrication of microfluidic devices dedicated to FTIR microspectroscopy of live cells // Lab Chip. 2014. Т. 14, № 1. С. 210–218.
125. Tuna O. и др. High quality ITO thin films grown by dc and RF sputtering without oxygen // J. Phys. D Appl. Phys. 2010. Т. 43, № 5. С. 055402.
126. Henry J., Livingstone J. ITO film analyses by FTIR // Infrared Phys. Technol. 1995. Т. 36, № 4. С. 779–784.
127. Firsov D. D. и др. Fourier-transform infrared photoreflectance spectroscopy of the InSb/InAs/In(Ga,Al)As/GaAs metamorphic heterostructures with a superlattice waveguide // Journal of the Optical Society of America B. 2023. Т. 40, № 2. С. 381.
128. Луферов А. И., Фирсов Д. Д., Комков О. С. Регистрация спектров инфракрасной фотолюминесценции методом стробируемого интегрирования в режиме активного вычитания фонового сигнала // Журнал технической физики. 2020. Т. 128, № 1. С. 134.

129. Watkins G. D. Intrinsic defects in silicon // Mater. Sci. Semicond. Process. 2000. Т. 3, № 4. С. 227–235.

130. Sukach A. и др. Cooled InAs photodiodes for IR applications / под ред. Rogalski A., Dereniak E. L., Sizov F. F. 2005. С. 59571A.

131. Mead C. A., Spitzer W. G. Fermi Level Position at Semiconductor Surfaces // Phys. Rev. Lett. 1963. Т. 10, № 11. С. 471–472.