

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

АРІКОВ ВЛАДИСЛАВ ВІКТОРОВИЧ

УДК 621.315.592

ДИСЕРТАЦІЯ
КРИСТАЛІЗАЦІЯ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО АРСЕНІДУ ГАЛІЮ ДЛЯ
ПРИЛАДОВИХ СТРУКТУР ТЕРАГЕРЦОВОГО ДІАПАЗОНУ

153 – Мікро- та наносистемна техніка
15 – Автоматизація та приладобудування

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів має посилання на відповідне джерело

_____/В.В. Аріков

Науковий керівник

Доктор технічних наук, професор Круковський С.І.

Львів – 2025

АНОТАЦІЯ

Аріков В.В. Кристалізація низькотемпературного арсеніду галію для приладових структур терагерцового діапазону. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 153 «Мікро- та наносистемна техніка». – Національний університет «Львівська політехніка» МОН України, Львів, 2025.

Дисертаційну роботу присвячено розробленню, математичному моделюванню та експериментальній реалізації ефективної технології вирощування низькотемпературного арсеніду галію (НТ-GaAs) методом рідиннофазної епітаксії (НТ-РФЕ) з метою формування епітаксійних шарів із заданими електрофізичними характеристиками, оптимізованими для використання в приладових структурах терагерцового (ТГц) діапазону. У ході роботи вперше запропоновано метод кристалізації GaAs із динамічно контрольованою швидкістю охолодження перенасиченого розчину-розплаву, що дозволило створити умови глибокого пересичення і досягти підвищеної генерації точкових та комплексних дефектів у кристалі. Це забезпечило формування матеріалу з питомим опором понад 10^6 Ом·см, субпікосекундним часом життя нерівноважних носіїв (<1 пс), стабільною прозорістю до 85 % у ТГц-діапазоні та відтворюваними профілями концентрацій носіїв заряду.

Розроблено узагальнену математичну модель кристалізації НТ-GaAs, яка враховує параметри охолодження, температурний градієнт, ступінь переохолодження, геометрію ростового зазору та дифузію компонентів у розплаві. З використанням цієї моделі було обґрунтовано технологічні режими, що забезпечують формування дефектної структури з керованою глибиною іонізації центрів рекомбінації. Експериментально встановлено критичні концентрації легуючих домішок диспрозію (Dy) та алюмінію (Al), за яких досягається інверсія типу провідності ($n \rightarrow p$) без додаткових етапів термообробки чи імплантації.

Крім того, вперше виявлено, що імпульсне терагерцове опромінення може змінювати електрофізичні параметри вирощених шарів за рахунок іонізації глибоких рівнів і структурної перебудови кластерних дефектів. Це відкриває нові можливості для післяростової обробки НТ-GaAs, орієнтованої на адаптивне налаштування характеристик матеріалу без втрати кристалічної якості. Сукупність отриманих результатів підтверджує високу придатність НТ-GaAs, вирощеного за запропонованою методикою, для створення фотонних і мікроелектронних пристроїв терагерцового діапазону, зокрема фотопровідних антен, надшвидких оптичних комутаторів, ТГц-детекторів та інтегральних сенсорних структур.

У першому розділі проаналізовано фізичні властивості НТ-GaAs, зокрема його електричні, оптичні, термічні характеристики, обумовлені високою концентрацією точкових дефектів (антисайтів AsGa, вакансій галію, міжвузлових атомів). Розглянуто ключові вимоги до фотопровідних матеріалів для ТГц-пристроїв та типи приладів, у яких використовується НТ-GaAs: фотопровідні антени, оптичні комутатори, ТГц-мікроскопи, генератори імпульсів, рентгенівські детектори. Наведено порівняльний аналіз трьох основних технологій вирощування НТ-GaAs: молекулярно-променевої епітаксії (МПЕ), металоорганічної епітаксії (МОСVD) та низькотемпературної рідиннофазної епітаксії (НТ-РФЕ).

У другому розділі представлено методику вирощування НТ-GaAs методом НТ-РФЕ, яка базується на використанні змінної швидкості охолодження галієвого розплаву, перенасиченого арсеном. Побудовано математичну модель, що дозволяє прогнозувати товщину епітаксійного шару на основі параметрів охолодження, температурного градієнта та дифузії. Описано експериментальні методики дослідження, гальваномагнітних характеристик, профілів розподілу носіїв методом С–V профілометрії, а також спектральних властивостей у ТГц-діапазоні.

У третьому розділі досліджено вплив комплексного легування арсеніду галію рідкісноземельним елементом ітербієм (Yb) та алюмінієм (Al) на формування високоомних шарів з низькою концентрацією носіїв.

Продemonстровано можливість інверсії типу провідності ($n \rightarrow p$) без застосування іонної імплантації або термообробки. Встановлено закономірності формування різких концентраційних профілів у структурах $s.i.$ GaAs/n-GaAs шляхом управління коефіцієнтами сегрегації домішок. Досліджено вплив легуючих добавок на кристалічну структуру, зокрема на появу механічних напружень та рекомбінаційно-активних дефектів.

У четвертому розділі експериментально обґрунтовано процес вирощування НТ-GaAs з підвищеним питомим опором ($>10^6$ Ом·см) за умов інтенсивного охолодження та легування Dy і Al. Вивчено вплив концентрації легуючих елементів на тип провідності та фотопровідність. Вперше досліджено вплив імпульсного ТГц-опромінення на електрофізичні характеристики матеріалу, включаючи іонізацію глибоких рівнів та структурну перебудову дефектів. Показано, що ТГц-структурування може виступати як додатковий етап післякристалізаційної обробки. Отримано шари з прозорістю до 85 % у ТГц-діапазоні, коротким часом життя носіїв (<1 пс) і стабільними параметрами при опроміненні, що підтверджує доцільність використання таких структур у сенсорах, комутаторах та детекторах ТГц-випромінювання.

Ключові слова: низькотемпературний арсенід галію, рідиннофазна епітаксія, фотопровідність, антисайти, глибокі рівні, дефекти, сегрегація, диспрозій, терагерцове випромінювання, буферні шари, легування, мікроелектроніка.

Список публікацій здобувача:

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

Статті у журналах, що індексуються міжнародними наукометричними базами Scopus та/або WoS:

1. Krukovskyi S. I., Arikov V., Voronko A. O., Antonyuk V. S. Features of low-temperature GaAs formation for epitaxy device structures. J. Nano-Electron. Phys. 2022. Vol. 14, No. 2. Article ID 02016. DOI: [https://doi.org/10.21272/jnep.14\(2\).02016](https://doi.org/10.21272/jnep.14(2).02016).

2. Круковський С. І., Ваків М. М., Ящишин Є. М., **Аріков В. В.**, Воронько А. О., Новіков Д. О., Вербіцький Д. О., Кривець О. І. Властивості низькотемпературного GaAs, отриманого методом РФЕ, для пристроїв терагерцового діапазону. Вісті вищих учбових закладів. Радіoeлектроніка. 2025. DOI: <https://doi.org/10.20535/S0021347024080041>.

Фахові видання України, що індексуються міжнародними наукометричними базами WoS:

3. Krukovskyi S., **Arikov V.** Peculiarities of low-temperature gallium arsenide crystallization under varying cooling rates. Comput. Probl. Electr. Eng. 2024. Vol. 14, No. 2. P. 11-16.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

4. Krukovskyi S., Arikov V. Crystallization of low-temperature gallium arsenide for device structures in the terahertz range // Abstract book of International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO–2023), August 16–19, 2023, Ukraine – Bukovel, 2023.– P. 245.

5. Vakiv M., Krukovskyi S., Arikov V., Voronko A., Novikov D., Verbitskiy D. Investigation of the Properties of Low-Temperature GaAs Doped with Rare Earth and Isovalent Elements Obtained by the LPE Method // Abstract book of “Innovative Materials and NanoEngineering” (IMNE’2024) September 13-16, 2024, Dovgoluka, Ukraine 2024.– P. 39.

ABSTRACT

Arikov V.V. Crystallization of low-temperature gallium arsenide for device structures in the terahertz range. – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Thesis for a scientific degree of the doctor of philosophy on a specialty 153 "Micro- and nanosystem technologies". - Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2025.

The dissertation is devoted to the development, mathematical modeling, and experimental implementation of an efficient technology for the growth of low-temperature gallium arsenide (LT-GaAs) by the method of low-temperature liquid-phase epitaxy (LT-LPE), aimed at forming epitaxial layers with predetermined electrophysical characteristics optimized for use in terahertz (THz) device structures. For the first time, a crystallization method for GaAs with dynamically controlled cooling of a supersaturated melt solution is proposed, which made it possible to create deep supersaturation conditions and achieve enhanced generation of point and complex defects in the crystal. This enabled the formation of material with a resistivity exceeding $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$, sub-picosecond carrier lifetime ($<1 \text{ ps}$), stable THz-range transparency up to 85%, and reproducible charge carrier concentration profiles.

A generalized mathematical model of LT-GaAs crystallization was developed, which accounts for cooling parameters, temperature gradient, degree of supersaturation, geometry of the growth gap, and diffusion of components in the melt. Based on this model, technological regimes were substantiated to ensure the formation of a defect structure with controlled ionization depth of recombination centers. Critical concentrations of dopants — dysprosium (Dy) and aluminum (Al) — were experimentally determined, at which a conductivity type inversion ($n \rightarrow p$) occurs without additional thermal treatment or ion implantation steps.

Additionally, it was discovered for the first time that pulsed terahertz irradiation can alter the electrophysical parameters of the grown layers due to ionization of deep

levels and structural reorganization of defect clusters. This opens new possibilities for post-growth processing of LT-GaAs aimed at adaptive tuning of material properties without compromising crystal quality. The combination of obtained results confirms the high suitability of LT-GaAs grown using the proposed method for the development of photonic and microelectronic terahertz devices, including photoconductive antennas, ultrafast optical switches, THz detectors, and integrated sensor structures.

In the first section, the physical properties of low-temperature gallium arsenide (LT-GaAs) are analyzed, including its electrical, optical, and thermal characteristics determined by the high concentration of point defects such as arsenic antisites (AsGa), gallium vacancies (VGa), and interstitial atoms. Key requirements for photoconductive materials in THz devices are discussed, as well as the types of devices utilizing LT-GaAs, including photoconductive antennas, optical switches, THz microscopes, pulse generators, and X-ray detectors. A comparative analysis is provided of the three primary methods for LT-GaAs growth: molecular beam epitaxy (MBE), metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD), and low-temperature liquid-phase epitaxy (LT-LPE).

In the second section, the methodology of LT-GaAs growth via LT-LPE is presented, based on dynamic variation of the cooling rate of a gallium melt supersaturated with arsenic. A mathematical model is developed to predict the epitaxial layer thickness as a function of cooling parameters, temperature gradient, and diffusion processes. Experimental techniques are described for studying carrier lifetime using optical, photogeneration-based, and electrical methods, as well as for investigating galvanomagnetic properties, charge carrier distribution profiles through C–V profilometry, and spectral characteristics in the THz range.

The third section examines the effects of complex doping of GaAs with the rare-earth element ytterbium (Yb) and aluminum (Al) on the formation of high-resistivity layers with low carrier concentration. It demonstrates the feasibility of conductivity type inversion ($n \rightarrow p$) without ion implantation or post-growth annealing. The chapter identifies the mechanisms of sharp doping profile formation in s.i. GaAs/n-GaAs

heterostructures by controlling dopant segregation coefficients. The influence of dopants on the crystal structure is analyzed, particularly in relation to the emergence of mechanical stress and recombination-active defects.

In the fourth section, the growth process of LT-GaAs with increased resistivity ($>10^6 \Omega \cdot \text{cm}$) is experimentally validated under intensive cooling conditions and doping with Dy and Al. The influence of dopant concentration on conductivity type and photoconductivity is investigated. For the first time, the effect of pulsed terahertz irradiation on the electrophysical properties of the material is studied, including ionization of deep levels and structural reconfiguration of defect clusters. It is shown that THz structuring can serve as an additional post-growth modification step. The resulting layers exhibit up to 85% transparency in the THz range, sub-picosecond carrier lifetime ($<1 \text{ ps}$), and stability under irradiation, confirming their suitability for use in sensors, switches, and THz radiation detectors.

Keywords: low-temperature gallium arsenide, liquid-phase epitaxy, photoconductivity, antisites, deep levels, defects, segregation, dysprosium, terahertz radiation, buffer layers, doping, microelectronics.

The list of author's publication:

Papers where basic scientific results of thesis were published:

Articles in journals indexed by international scientometric databases Scopus and / or WoS:

1. Krukivskyi S. I., **Arikov V.**, Voronko A. O., Antonyuk V. S. Features of low-temperature GaAs formation for epitaxy device structures. J. Nano-Electron. Phys. 2022. Vol. 14, No. 2. Article ID 02016. DOI: [https://doi.org/10.21272/jnep.14\(2\).02016](https://doi.org/10.21272/jnep.14(2).02016).
2. Krukivskyi, S., Vakiv, M., Yashchyshyn, Y., **Arikov, V.**, Voronko, A., Novikov, D., Verbitskyi, D., Kryvets, O. (2025). Properties of low-temperature GaAs obtained by LPE for terahertz-range devices. Visnyk of Higher Educational Institutions: Radioelectronics, 2025. <https://doi.org/10.20535/S0021347024080041>

Professional publications of Ukraine indexed by international scientometric databases WoS:

3. Krukovskyi S., Arikov V. Peculiarities of low-temperature gallium arsenide crystallization under varying cooling rates. Comput. Probl. Electr. Eng. 2024. Vol. 14, No. 2. P. 11-16.

Scientific works that additionally reflect the scientific results of the thesis:

4. Krukovskyi S., Arikov V. Crystallization of low-temperature gallium arsenide for device structures in the terahertz range // Abstract book of International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO–2023), August 16–19, 2023, Ukraine – Bukovel, 2023.– P. 245.

5. Vakiv M., Krukovskyi S., Arikov V., Voronko A., Novikov D., Verbitskiy D. Investigation of the Properties of Low-Temperature GaAs Doped with Rare Earth and Isovalent Elements Obtained by the LPE Method // Abstract book of “Innovative Materials and NanoEngineering” (IMNE’2024) September 13-16, 2024, Dovgoluka, Ukraine 2024.– P. 39.

ЗМІСТ

Перелік умовних скорочень	13
Вступ	14
РОЗДІЛ 1.	
НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИЙ АРСЕНІД ГАЛІЮ ТА ПРИЛАДОВІ СТРУКТУРИ НА ЙОГО ОСНОВІ.	23
1.1. Властивості низькотемпературного арсеніду галію.	23
1.1.1. Оптичні властивості	24
1.1.2. Електричні властивості	25
1.1.3. Термічні та механічні властивості	25
1.2. Основні технології, що використовуються для кристалізації низькотемпературного арсеніду галію.	26
1.2.1. Молекулярно-променева епітаксія (МПЕ)	27
1.2.2. Металоорганічна хімічна епітаксія з газової фази (MOCVD)	29
1.2.3. Низькотемпературна рідкофазна епітаксія (НТ-РФЕ)	31
1.3. Технологічні особливості кристалізації напівпровідникових матеріалів із малим часом життя нерівноважних носіїв заряду.	34
1.3.1. Формування надщільної дефектної структури	35
1.3.2. Температурний режим вирощування	35
1.3.3. Вимоги до підкладок та буферних шарів	36
1.4. Прилади, що виготовляються на основі низькотемпературного арсеніду галію.	37
1.4.1. Фотопровідні антени для генерації та детекції ТГц-випромінювання	37
1.4.2. Надшвидкі оптоелектронні комутатори	40
1.4.3. ТГц-мікроскопи та сканери	40
1.4.4. Генератори імпульсів у фотонних інтегральних схемах	40

1.4.5. Рентгенівські та фотонні детектори	41
Висновки до розділу 1	42
РОЗДІЛ 2.	
МЕТОДИКИ ОДЕРЖАННЯ ЕПІТАКСІЙНИХ ШАРІВ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ПАРАМЕТРІВ.	45
2.1. Методика формування шарів GaAs з використанням великих швидкостей кристалізації за низьких температур методом РФЕ.	45
2.2. Методика досліджень гальваномагнітних властивостей епітаксійних шарів GaAs.	58
2.3. Методика дослідження профілів розподілу носіїв заряду в епітаксійних структурах на основі GaAs з використанням C-V профілометрії.	68
2.4. Методика дослідження властивостей низькотемпературного арсеніду галію з використанням терагерцового випромінювання.	77
Висновки до розділу 2	82
РОЗДІЛ 3.	
ВПЛИВ КОМПЛЕКСНОГО ЛЕГУВАННЯ НА ВЛАСТИВОСТІ ШАРІВ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО АРСЕНІДУ ГАЛІЮ ТА ПРИЛАДОВІ СТРУКТУРИ НА ЙОГО ОСНОВІ.	84
3.1. Формування однорідно легованих шарів арсеніду галію з низькою концентрацією носіїв під впливом легування ітербієм та алюмінієм.	84
3.2. Формування різких границь розділу в приладових структурах s.i GaAs/nGaAs зміною коефіцієнтів сегрегації легуючих та фонових домішок.	90
3.3. Вплив легування рідкісноземельних елементів та алюмінію	

на кристалічну структуру низькотемпературного арсеніду галію.	96
Висновки до розділу 3	98
РОЗДІЛ 4.	
ФОРМУВАННЯ ВИСОКООМНОГО НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО АРСЕНІДУ ГАЛІЮ КРИСТАЛІЗОВАНОГО ЗА НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР МЕТОДОМ РФЕ ДЛЯ ПРИЛАДОВИХ СТРУКТУР ТЕРАГЕРЦОВОГО ДІАПАЗОНУ.	99
4.1. Кристалізація високоомного низькотемпературного арсеніду галію з використанням легування диспрозієм та алюмінієм.	99
4.2. Дослідження кристалізації шарів низькотемпературного арсеніду галію отриманих за підвищених концентрацій рідкісноземельного елемента у розплаві галію.	104
4.3. Дослідження впливу терагерцового випромінювання на властивості низькотемпературного арсеніду галію.	110
Висновки до розділу 4	117
ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ	118
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	120

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

МПЕ молекулярно-променева епітаксія

НТ-GaAs – низькотемпературний арсенід галію

НТ-МПЕ – низькотемпературна молекулярно-променева епітаксія

РЗЕ - рідкісноземельні елементи

ФПА – фотопровідна антена

C–V профілометрія – ємнісно – напругова профілометрія

RHEED – дифракція швидких електронів

МОСVD – епітаксія з металоорганічних сполук

ВСТУП

Актуальність теми

Для забезпечення ефективного функціонування модулюючих, випромінювальних або детектуючих елементів у терагерцовому (ТГц) діапазоні частот фотопровідні матеріали повинні відповідати ряду специфічних вимог. До найважливіших з них належать субпікосекундна тривалість життя нерівноважних носіїв заряду та високий темновий електричний опір. Як правило, товщина робочого шару таких матеріалів становить від 1 до 3 мкм. Серед напівпровідникових матеріалів, що відповідають зазначеним вимогам, найбільш дослідженими та перспективними залишаються арсенід галію (GaAs) і арсенід галію-індію (InGaAs).

Переважним методом формування таких матеріалів є низькотемпературна молекулярно-променева епітаксія (НТ-МПЕ), яка передбачає зниження температури росту з типової для GaAs області 773–873 К до 423–473 К. Зниження температури сприяє вбудовуванню в кристалічну решітку надлишкового арсеніду, що переважно реалізується у формі точкових дефектів нестехіометричної природи. У результаті формується НТ-GaAs, який характеризується надзвичайно високим питомим опором (до 10^8 Ом·см) і дуже коротким часом життя носіїв заряду (~ 1 пс). Основними типами дефектів, що визначають фізичні властивості НТ-GaAs, є антиструктурні дефекти типу As_Ga, вакансії галію V_Ga та міжвузловий арсен As_i. Висока ймовірність формування таких дефектів зумовлена відповідністю між ковалентним радіусом атома As (0,180 нм) та розміром тетраедричного міжвузля в кристалі GaAs (0,104 нм).

За умов низькотемпературного росту концентрація As_Ga досягає $\sim 1,2 \times 10^{20}$ см⁻³, тоді як V_Ga — близько 3×10^{17} см⁻³, а As_i — орієнтовно 1×10^{19} см⁻³. Сукупна надлишкова концентрація арсеніду в матеріалі може перевищувати 1,5 ат. % ($\sim 3,3 \times 10^{20}$ атомів/см³), що на кілька порядків перевищує межу рівноважної розчинності As при температурах 423–473 К. Це вказує на глибоко нерівноважний характер сформованої кристалічної структури, де надлишковий арсенід спричиняє

тетрагональне спотворення решітки й збільшення її параметру відносно підкладки. Як наслідок, на межі поділу між шаром НТ-GaAs і підкладкою виникають механічні напруження, що сприяють появі дислокацій невідповідності, які виступають як центри рекомбінації для дефектних кластерів. Такі кластери створюють глибокі рівні в забороненій зоні та забезпечують ефективну безвипромінювальну рекомбінацію носіїв заряду в межах субпікосекундного інтервалу.

Таким чином, кристалізація при наднизьких температурах дозволяє отримати матеріал з високою концентрацією як донорних, так і акцепторних центрів, що розташовані поблизу середини забороненої зони GaAs. За достатньої густини таких рівнів відбувається стабілізація рівня Фермі в середині забороненої зони, що забезпечує компенсацію носіїв заряду та, відповідно, зниження їх концентрації до рівнів, необхідних для отримання високоомних шарів. Проте цей підхід має низку обмежень: недостатня кристалічна досконалість, зумовлена низькою мобільністю атомів при температурах росту; наявність електронно неактивних домішок; висока нестабільність структури при термообробці; вимоги до надвисокого вакууму та висока собівартість устаткування.

Альтернативні методи, зокрема газофазна епітаксія (ГФЕ), не дозволяють ефективно реалізувати низькотемпературні режими через обмеження, пов'язані з температурою розпаду прекурсорів. Крім того, застосування рідкісноземельних елементів (РЗЕ) у таких умовах ускладнене через їхню хімічну активність щодо матеріалів реакторної оснастки.

У зв'язку з цим актуальним є дослідження методів, здатних забезпечити контрольоване формування електрофізичних властивостей НТ-GaAs при збереженні високої кристалічної якості. Одним з таких методів є низькотемпературна рідкофазна епітаксія (НТ-РФЕ), яка поєднує рівноважний характер кристалізації з можливістю легування галієвого розплаву елементами III та IV груп, а також РЗЕ. Застосування алюмінію й диспрозію як легуючих домішок дозволяє тонко керувати концентрацією і рухливістю носіїв заряду. Зокрема,

збільшення концентрації РЗЕ знижує рухливість і концентрацію носіїв, підвищуючи тим самим питомий опір шарів. Враховуючи вимоги до матеріалів для терагерцових фотонних пристроїв, зокрема високу омність і короткий час життя носіїв, метод НТРФЕ є доцільним для створення високоякісних шарів НТ-GaAs.

Мета та задачі дослідження

Метою даної дисертаційної роботи є розробка та експериментальне обґрунтування технології вирощування шарів низькотемпературного арсеніду галію (НТ-GaAs) методом низькотемпературної рідиннофазної епітаксії (НТ-РФЕ) з керованими електрофізичними та оптичними властивостями для використання в приладових структурах терагерцового діапазону.

Завдання дослідження

Для досягнення поставленої мети у роботі було вирішено такі основні науково-технічні задачі:

1. **Проаналізувати фізичні властивості НТ-GaAs** та обґрунтувати переваги цього матеріалу для створення ТГц-пристроїв, зокрема фотопровідних антен, детекторів та оптичних комутаторів.
2. **Розробити методику кристалізації НТ-GaAs з використанням змінної швидкості охолодження**, яка дозволяє створити нерівноважні умови росту та забезпечити підвищену концентрацію рекомбінаційно-активних дефектів.
3. **Створити математичну модель процесу нарощування НТ-GaAs у режимі інтенсивного охолодження пересиченого розчину-розплаву**, що дозволяє прогнозувати товщину шару залежно від технологічних параметрів (температурний градієнт, ступінь переохолодження, швидкість кристалізації тощо).
4. **Провести моделювання та експериментальні дослідження впливу легування Dy та Al на тип провідності, концентрацію носіїв та опірність НТ-GaAs шарів**, з метою забезпечення формування високоомного шару з можливістю інверсії провідності ($n \rightarrow p$).

5. **Дослідити гальваномагнітні та оптичні властивості отриманих структур**, зокрема за допомогою Hall-вимірювань, C–V профілометрії та ТГц-спектроскопії, для підтвердження відповідності отриманого матеріалу вимогам до приладових застосувань.
6. **Встановити закономірності формування різких концентраційних градієнтів на межі підкладка/шар** шляхом аналізу сегрегаційної поведінки домішок при змінній швидкості кристалізації.
7. **Оцінити вплив імпульсного терагерцового опромінення на стабільність електрофізичних властивостей НТ-GaAs**, з метою виявлення можливостей післякристалізаційної обробки та структурування матеріалу.
8. **Обґрунтувати практичну придатність НТ-GaAs-шарів**, отриманих запропонованим методом, до використання в приладових структурах терагерцового діапазону: детекторах, генераторах, комутаторах, ТГц-мікроскопах тощо.

Об'єктом дослідження є напівпровідникові шари низькотемпературного арсеніду галію (НТ-GaAs), сформовані методом низькотемпературної рідиннофазної епітаксії (НТ-РФЕ), призначені для застосування в пристроях терагерцового діапазону частот.

Предметом дослідження є фізико-хімічні закономірності кристалізації НТ-GaAs в умовах змінної швидкості охолодження та легування, вплив технологічних параметрів на концентрацію дефектів, електрофізичні та оптичні характеристики вирощених шарів, а також формування функціональних меж у приладових структурах GaAs.

Методи дослідження

У роботі використано комплекс експериментальних, теоретичних та чисельно-аналітичних методів для дослідження процесів кристалізації та властивостей шарів низькотемпературного арсеніду галію. Основні методи дослідження включають:

1. Технологічні методи:

- **Низькотемпературна рідиннофазна епітаксія (НТ-РФЕ)** з використанням змінної швидкості охолодження та інтенсифікації кристалізації шляхом введення холодного тіла;
- **Легування розплаву** контрольованими концентраціями диспрозію (Dy) та алюмінію (Al) для регулювання електричних параметрів шарів.

2. Математичне моделювання:

- Побудова моделей залежностей товщини шару від часу кристалізації, температурного градієнта та ступеня переохолодження на основі рівнянь дифузії, ліквідусних кривих та теорії сегрегації домішок;
- Реалізація розрахунків у середовищі MathCAD 15.0 та візуалізація результатів у OriginPro 2024.

3. Структурно-аналітичні методи:

- Оптична мікроскопія для контролю однорідності та наявності мікроструктурних дефектів у НТ-GaAs;
- C–V профілометрія для визначення розподілу носіїв заряду та формування меж провідності у епітаксійних структурах GaAs.

4. Електрофізичні методи:

- Чотиризондовий метод вимірювання питомого опору вирощених шарів;
- Вимірювання ефекту Холла для визначення концентрації та типу носіїв, а також їх рухливості.

5. Оптичні та спектроскопічні методи:

- Дослідження коефіцієнтів пропускання та відбивання в діапазоні 80–145 ГГц за допомогою терагерцової спектроскопії;
- Аналіз взаємодії НТ-GaAs з ТГц-випромінюванням для встановлення можливостей структурної перебудови або іонізації глибоких рівнів.

6. Методи оцінки часу життя нерівноважних носіїв:

- Фотогенераційні методи, зокрема модуляційна фотопровідність, для оцінки субпікосекундних часових характеристик релаксації;
- Комплементарне застосування оптичних та електричних методів для верифікації результатів.

Наукова новизна

- **Реалізовано та експериментально обґрунтовано методику вирощування НТ-GaAs** із використанням динамічно змінюваної швидкості охолодження в процесі рідиннофазної епітаксії. Введення в реактор холодного тіла дозволяє створити контрольований температурний градієнт і забезпечити нерівноважні умови росту, що призводить до підвищеної генерації точкових та комплексних дефектів у кристалі.
- **Запропоновано новий підхід до формування високоомних шарів НТ-GaAs** шляхом комплексного легування диспрозієм та алюмінієм без використання іонної імплантації або термообробки. Встановлено критичні концентрації легуючих елементів, за яких досягається інверсія типу провідності ($n \rightarrow p$) і формується зона з підвищеним опором ($>10^6$ Ом·см).
- **Побудовано узагальнену математичну модель процесу кристалізації НТ-GaAs** у режимі змінної швидкості охолодження, яка враховує параметри дифузії арсену в розплаві, нахил кривої ліквідуса, ступінь переохолодження та геометрію ростового зазору яка може бути використана при оптимізації епітаксійних процесів у промислових умовах, зокрема для прогнозування товщини шарів, розподілу домішок та часу кристалізації залежно від заданих технологічних параметрів.
- **Встановлено взаємозв'язок між швидкістю охолодження розплаву, ефективним коефіцієнтом сегрегації домішок та профілем розподілу носіїв заряду в епітаксійних структурах.** Показано, що за рахунок керованої сегрегації можливо формувати різкі електричні межі у структурах типу s.i. GaAs/n-GaAs без додаткових технологічних стадій.

- **Експериментально підтверджено можливість впливу терагерцового випромінювання на електрофізичні параметри НТ-GaAs**, зокрема зміну концентрації носіїв та опору через іонізацію глибоких рівнів або перебудову кластерних дефектів. Це відкриває новий підхід до післяростової модифікації властивостей матеріалу методами ТГц-структурування.
- **Одержано НТ-GaAs-шари з унікальним поєднанням характеристик:** питомим опором понад 10^6 Ом·см, часом життя носіїв <1 пс, оптичною прозорістю у ТГц-діапазоні до 85% та можливістю контролю типу провідності — що не досягалось раніше в умовах РФЕ без термічного відпалу або імплантації.

Обґрунтованість і достовірність наукових результатів. Достовірність отриманих у дисертації експериментальних результатів забезпечується використанням типових експериментальних методик. Достовірність і точність розрахунків підтверджується результатами теоретичного аналізу і експерименту, відповідністю отриманих результатів загальноприйнятим уявленням.

Практичне значення

- **Апробовано технологію вирощування НТ-GaAs методом низькотемпературної рідиннофазної епітаксії з керованою швидкістю охолодження**, що забезпечує формування шарів з заданими електрофізичними параметрами без потреби у дорогому вакуумному обладнанні або іонному легуванні. Це дозволяє адаптувати процес для промислового виробництва з низькою собівартістю.
- **Запропоновано технологічне рішення для створення високоомних структур НТ-GaAs**, які можуть бути безпосередньо використані як активні елементи в приладах терагерцового діапазону: фотопровідних антенах, ТГц-детекторах, оптоелектронних комутаторах, модуляторах та генераторах імпульсів.

- **Встановлені технологічні умови формування різких границь провідності** у гетероструктурах GaAs дозволяють створювати функціональні області p–i–n та n–i–p типу без додаткової обробки, що значно спрощує виготовлення приладів інтегральної ТГц-електроніки.
- **Одержані результати моделювання росту шарів НТ-GaAs** можуть бути використані при оптимізації епітаксійних процесів у промислових умовах, зокрема для прогнозування товщини шарів, розподілу домішок та часу кристалізації залежно від заданих технологічних параметрів.
- **Експериментально підтверджена можливість керування електрофізичними властивостями НТ-GaAs за допомогою імпульсного ТГц-опромінення** відкриває перспективи для використання таких структур у якості адаптивних або саморегуючих елементів у ТГц-сенсоричі й системах оптичного управління.

Особистий внесок претендента.

- **Апробовано методику вирощування епітаксійних шарів НТ-GaAs** із використанням змінної швидкості охолодження методом низькотемпературної рідиннофазної епітаксії (НТ-РФЕ).
- **Проведено експериментальні дослідження процесів кристалізації**, включаючи підготовку зразків, керування температурними режимами росту та введення легуючих компонентів (Dy, Al) у розплав.
- **Розроблено математичну модель росту епітаксійних шарів GaAs**, яка враховує вплив температурного градієнта, переохолодження, дифузії та ліквідусних кривих. Модель реалізовано у середовищі Mathcad та апробовано шляхом порівняння з експериментальними результатами.
- **Виконано комплекс електрофізичних вимірювань**: методи чотиризондового зондування, ефекту Холла, C–V профілометрії. Обробку та інтерпретацію отриманих даних здійснено самостійно.

- **Проведено ТГц-спектроскопічні дослідження** пропускання та відбивання НТ-GaAs-зразків, а також аналіз впливу імпульсного терагерцового опромінення на їх електрофізичні параметри.
- **Здійснено критичний огляд літературних джерел** з тематики низькотемпературного арсеніду галію, технологій його вирощування та приладових застосувань, а також підготовлено аналітичні огляди, включені до розділів дисертації.
- **Оформлення дисертаційної роботи, обробка графіків, таблиць, та підготовка матеріалів для публікацій і доповідей** наукових конференцій виконані автором особисто.

Апробація результатів дисертації.

1. 11th International Scientific and Practical Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" ("NANO-2023") Bukovel, Ukraine August 16—19, 2023;
2. 4th International conference on innovative materials and nanoengineering (IMNE'2024) Dovgoluka, Ukraine September 13-16, 2024;

Публікації. Результати дисертаційної роботи опубліковані в 3 наукових працях, з них 1 стаття у фахових журналах, та 2 – статей у наукових періодичних виданнях інших держав та виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз.

Структура дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, чотирьох розділів, загальних висновків і списку використаних джерел. Робота містить 39 рисунків, 6 таблиць, 108 бібліографічних найменувань. Повний об'єм дисертації становить 131 сторінка.

РОЗДІЛ 1.

НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИЙ АРСЕНІД ГАЛІЮ ТА ПРИЛАДОВІ СТРУКТУРИ НА ЙОГО ОСНОВІ.

1.1. Властивості низькотемпературного арсеніду галію.

Низькотемпературний арсенід галію (НТ-GaAs) формується шляхом молекулярно-променевої епітаксії (МПЕ) за температур у межах 150–300 °С, що значно нижче за стандартні температури вирощування кристалів GaAs (~600 °С). Такий температурний режим призводить до формування сильно дефектної структури кристалу з високою концентрацією точкових дефектів, які кардинально впливають на фізичні властивості матеріалу[6].

Основні типи дефектів, що формуються в структурі НТ-GaAs:

- Антиструктурні дефекти AsGa – атоми арсену, які займають позиції галію в кристалічній ґратці. Ці дефекти є основним джерелом глибоких рівнів у забороненій зоні, які слугують центрами рекомбінації.
- Вакансії галію (VGa) – відсутність атомів галію, яка призводить до утворення пасток для електронів або дірок.
- Міжвузлові атоми та координаційні зміщення – надлишок арсену спричиняє спотворення ґратки, утворення напружень і зниження кристалічної впорядкованості.

Наслідком цих дефектів є аморфоподібна структура на нанорівні, що супроводжується зменшенням середньої довжини вільного пробігу носіїв заряду та погіршенням кристалографічної симетрії. Така структура дозволяє реалізовувати ефекти надшвидкої релаксації носіїв, необхідні в ультракоротких електронних і фотонних системах[7].

1.1.1 Оптичні властивості

Оптичні властивості НТ-GaAs визначаються його складною дефектною структурою та сильною локалізацією носіїв заряду[8]. Основними характеристиками є:

- Ширина забороненої зони $E_g \sim 1.42$ eV (300 K), проте може змінюватися через вплив дефектів.
- Значне підвищення поглинання в ближньому інфрачервоному діапазоні, що пов'язано із міжрівневими переходами електронів у дефектних станах.
- Висока нелінійна оптична сприйнятливість НТ-GaAs використовується в нелінійній оптиці та фотопровідних антенах для генерації ТГц-випромінювання.
- Значний фотопровідний відгук – короткий час життя носіїв заряду дозволяє НТ-GaAs працювати як надшвидкий оптоелектронний комутатор.

Важливо зазначити, що в умовах сильного лазерного збудження матеріал демонструє значну фотопровідність, що є критично важливим для оптоелектроніки та систем надшвидкої комутації[9].

1.1.2. Електричні властивості

НТ-GaAs має низку відмінних електричних характеристик, які роблять його перспективним матеріалом для надшвидких електронних пристроїв.

Таблиця 1 Електричні властивості НТ-GaAs

Властивість	НТ-GaAs	GaAs
Час життя носіїв заряду	$10^{-13} - 10^{-14}$ с	10^{-9} с
Рухливість електронів	$10 - 100$ см ² /В*с	8000 см ² /В*с
Концентрація носіїв	$10^{16} - 10^{18}$ см ⁻³	$10^{15} - 10^{16}$ см ⁻³
Питомий опір	$>10^6$ Ом*см	$10^2 - 10^3$ Ом*см

Ключові особливості:

- Надкороткий час релаксації електронів дозволяє використовувати НТ-GaAs у пристроях, що працюють з частотами в терагерцовому діапазоні.
- Значна концентрація центрів рекомбінації забезпечує швидке відновлення електронного стану після збудження.
- Знижена електронна рухливість є наслідком ефективного розсіювання на дефектах, однак компенсується надшвидкою реакцією на зовнішнє збудження.

1.1.3. Термічні та механічні властивості

Дефектна природа НТ-GaAs істотно впливає не лише на електронні, а й на термомеханічні параметри матеріалу[10].

- Теплопровідність матеріалу є нижчою порівняно зі стандартним GaAs і становить менше 40 Вт/м·К, що обмежує його застосування у високопотужних електронних пристроях.

- Крихкість зростає через внутрішні напруження та координаційні порушення у кристалічній ґратці, що робить обробку та монтаж НТ-GaAs більш складним.
- Радіаційна стійкість НТ-GaAs є вищою, ніж у звичайного GaAs, оскільки дефектна структура матеріалу частково компенсує вплив додаткових опромінь.

Ці властивості роблять НТ-GaAs придатним для космічних технологій, де важлива стійкість до жорсткого опромінення[11].

Вплив термообробки

Після вирощування НТ-GaAs зазвичай піддають термічному відпалу при температурі 600–800 °С для модифікації його властивостей. Цей процес має кілька суттєвих наслідків:

- Зниження концентрації точкових дефектів, особливо вакансій галію, що покращує електронні характеристики.
- Часткове відновлення кристалічної впорядкованості, що призводить до зменшення внутрішніх напружень.
- Стабілізація структурних властивостей, однак повного усунення антиструктурних дефектів AsGa досягти неможливо через їх високу енергетичну стабільність.

Ці зміни сприяють покращенню електронно-оптичних властивостей НТ-GaAs, хоча початкова дефектність продовжує залишатися ключовим чинником, що визначає його функціональність.

1.2. Основні технології, що використовуються для кристалізації низькотемпературного арсеніду галію.

Низькотемпературний арсенід галію (НТ-GaAs) – це метастабільна форма GaAs, кристалізація якої вимагає суворого контролю умов росту. Основні методи, які використовуються для отримання НТ-GaAs, включають молекулярно-променеву епітаксію (МПЕ), епітаксію з органічних металів за допомогою хімічного

осадження з газової фази (MOCVD), та низькотемпературну рідкофазну епітаксію (НТ-РФЕ)[12].

1.2.1. Молекулярно-променева епітаксія (МПЕ)

Молекулярно-променева епітаксія (МПЕ) — це високоточна технологія вирощування тонких епітаксійних шарів у надвисокому вакуумі, що забезпечує атомарну точність осадження матеріалу. Метод МПЕ є одним із провідних для створення НТ-GaAs завдяки можливості контролювати умови росту з високою точністю[13-17]. Типову схему установки для реалізації технології МПЕ наведено на рисунку 1.1.

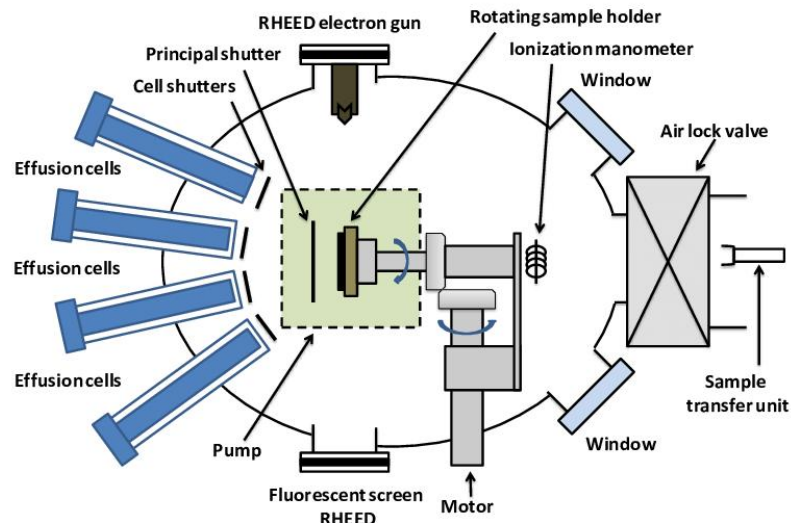


Рис 1.1. Схема установки для проведення нарощування методом МПЕ
Технологічний процес МПЕ

1. Підготовка камери:

- Камера МПЕ відкачується до тиску 10^{-9} – 10^{-11} Торр за допомогою іонних і турбомолекулярних насосів.
- Проводиться дегазація елементів системи та очищення джерел елементів.

2. Підготовка підкладки:

- Використовують підкладки GaAs орієнтації (100) з полірованою поверхнею.
- Перед початком росту проводиться нагрів підкладки до $\sim 580^\circ\text{C}$ для десорбції оксидного шару.

3. Налаштування джерел:

- Джерела галію (Ga) та арсену (As) розміщуються в окремих еліптичних або циліндричних комірках.
- Арсен, як правило, використовується у вигляді As_2 (з двозонного крекінгу As_4).

4. Зниження температури підкладки:

- Після десорбції оксидів температура знижується до $200\text{--}300^\circ\text{C}$, залежно від бажаних властивостей HT-GaAs.

5. Процес росту:

- Пучки атомів Ga і As спрямовуються до підкладки, де відбувається кристалізація.
- Швидкість росту — приблизно $0,1\text{ мкм/год}$.
- Весь процес контролюється в реальному часі за допомогою RHEED (дифракція швидких електронів).

6. Завершення:

- Після досягнення необхідної товщини шарів припиняється подача джерел.
- Підкладка охолоджується у вакуумі.

Ключові особливості:

- Точний контроль флюксів Ga та As.
- Використання надлишку арсену ($\text{As/Ga} > 10$), що сприяє утворенню антиструктурних дефектів AsGa.
- Монокристалічний ріст на підкладках GaAs(100).

- Температури росту: 180–250 °C, що забезпечують метастабільний характер шару з високою концентрацією дефектів[18].

Переваги:

- Висока чистота та точність контролю товщини та складу.
- Відмінна репродуктивність і епітаксійна якість.
- Можливість інтеграції з іншими напівпровідниковими структурами (наприклад, AlGaAs/GaAs).

Недоліки:

- Висока вартість обладнання.
- Низька швидкість росту ($\sim 0.1\text{--}1$ мкм/год).
- Обмежена масштабованість для масового виробництва.

Типові умови:

$T_{\text{росту}} = 200$ °C, GaAs $\approx 15\text{--}30$, товщина шару – до 1 мкм.

1.2.2. Металоорганічна хімічна епітаксія з газової фази (MOCVD)

Органічна металохімічна епітаксія (MOCVD) — метод, що ґрунтується на подачі летких прекурсорів до зони високотемпературної реакції, де вони розкладаються та осаджуються на підкладці, формуючи кристалічний шар[19-23]. Схему реактора для реалізації технології наведено на рисунку 1.2.

Технологічний процес MOCVD

1. Підготовка реактора:

- Реактор типу горизонтального або вертикального потоку очищується від залишків попередніх реакцій.
- Створюється середовище інертного газу (азот або водень) з контролем витрати.

2. Підготовка підкладки:

- Підкладка GaAs промивається органічними розчинниками та обробляється HF для видалення оксидів.

- Розміщується на графітовому тримачі з підігрівом.

3. Подача прекурсорів:

- Введення триетилгалію (TEGa) та арсину (AsH_3) в газовій фазі.
- Температура підкладки підтримується на рівні 300–450 °C для НТ-GaAs.
- Прекурсори розкладаються на поверхні, утворюючи кристалічний GaAs та виділяючи побічні продукти (CH_4 , H_2).

4. Контроль параметрів:

- Потік газів, температура, тиск і склад регулюються автоматично.
- Можливий *in situ* моніторинг за допомогою спектроскопії.

5. Завершення:

- Після досягнення необхідної товщини подачу прекурсорів припиняють.
- Підкладка охолоджується в інертному середовищі.

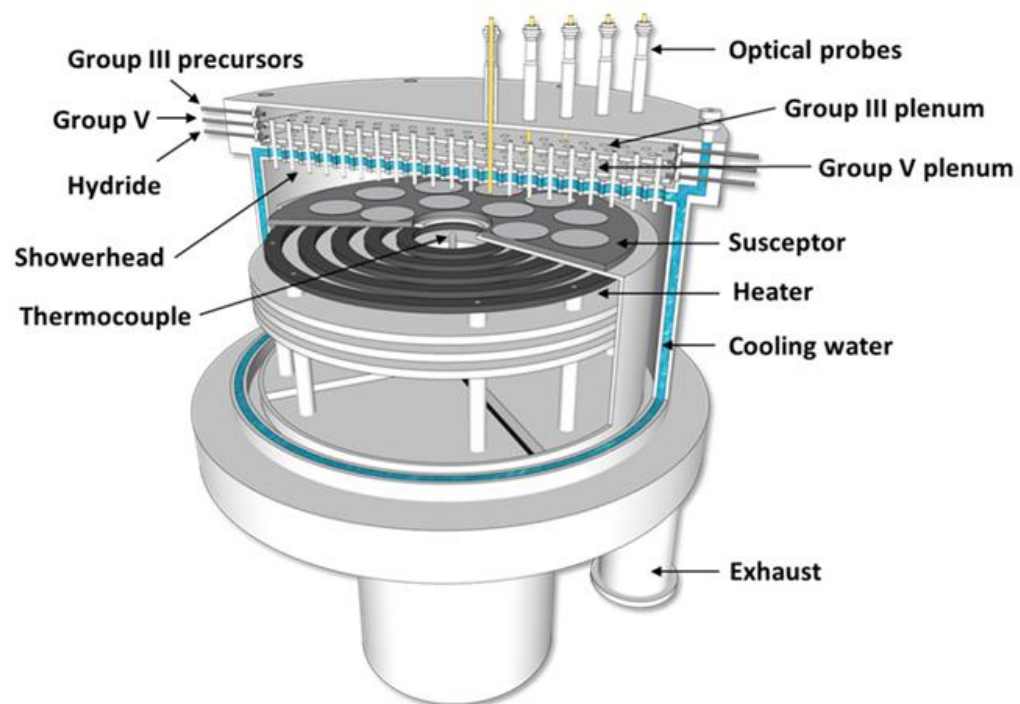


Рис 1.2. Реактор для проведення вирощування епітаксійних структур за технологією MOCVD.

Переваги:

- Придатність для масового виробництва (висока швидкість росту – до 10 мкм/год).
- Хороша гомогенність та можливість росту на великих пластинах.
- Можливість легування під час росту (наприклад, Si, Zn).

Недоліки:

- Менший контроль над дефектною структурою при знижених температурах.
- Проблеми з нестабільністю прекурсорів при низьких температурах.
- Вища ймовірність включення домішок порівняно з МПЕ[24].

Типові умови:

$T_{\text{росту}} = 250\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$, використання додаткового надлишку As, підкладки GaAs(100).

1.2.3. Низькотемпературна рідкофазна епітаксія (НТ-РФЕ)

Рідинно-фазна епітаксія (РФЕ) — метод, при якому кристалізація GaAs відбувається з розплаву галію, перенасиченого арсеном, у контролюваних температурних умовах. В умовах НТ-РФЕ використовується понижена температура та спеціальні режими охолодження для формування НТ-GaAs.

Схему установки для вирощування епітксієвих структур за технологією НТ-РФЕ наведено на рисунку 1.3.

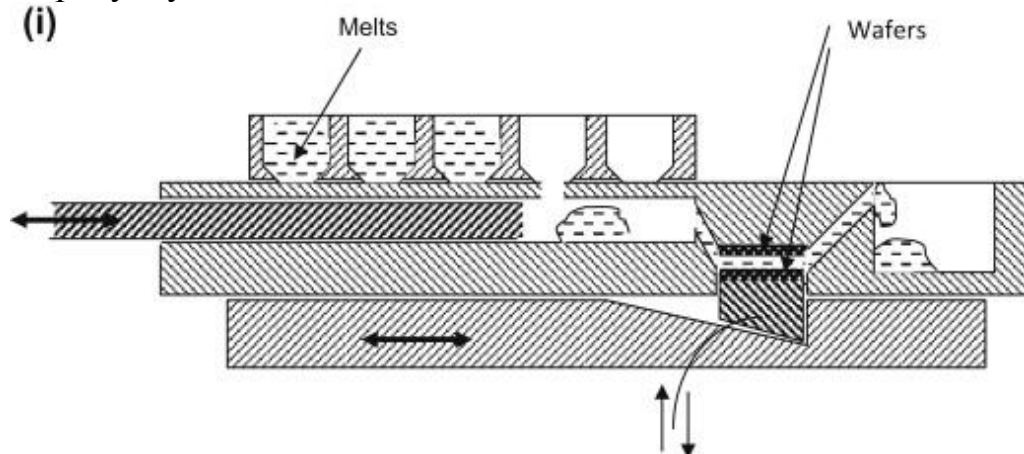


Рис 1.3. Схема касети для вирощування епітксієвих структур методом РФЕ.

Технологічний процес НТ-РФЕ

1. Приготування розплаву:

- У графітову кювету завантажують галій та полікіристалічний GaAs.
- Додають легуючі елементи (наприклад, Dy, Al) у точній кількості.
- Розплав нагрівають до $\sim 630^\circ\text{C}$ та витримують для гомогенізації ~ 1 год.

2. Підготовка підкладки:

- Підкладка GaAs очищується та встановлюється у рістову касету.
- Зазор між підкладкою та розплавом задається точно (близько 1 мм).

3. Початок кристалізації:

- Визначається момент початку охолодження (t_0).
- Охолодження починається зі швидкістю $\sim 5^\circ\text{C}/\text{хв}$.
- На момент подачі розплаву підкладка знаходиться у контакті з пересиченим розчином.

4. Інтенсифікація процесу:

- До реактора вводиться холодне тіло (графітовий циліндр $\sim 2,5$ кг), що охолоджує касету до швидкості $\sim 14^\circ\text{C}/\text{хв}$.
- Це створює різкий температурний градієнт і пришвидшує ріст.

5. Завершення:

- Після досягнення заданої товщини (за часом або за температурою $\sim 560^\circ\text{C}$) розплав видаляється.
- Касета охолоджується до кімнатної температури.

Переваги НТ-РФЕ:

1. Простота апаратного оформлення:

- Реалізується без складного вакуумного обладнання;
- Можливість легкої модернізації для змінних режимів кристалізації;

2. Низька собівартість:

- Дешевші компоненти і менші енергозатрати порівняно з МПЕ або MOCVD;

3. Висока швидкість росту:

- Залежно від режиму охолодження, можна отримати шари товщиною до 10–20 мкм за десятки хвилин;

4. Гнучкість у керуванні дефектною структурою:

- Швидкість охолодження, ступінь переохолодження та легування дають змогу цілеспрямовано створювати ансамблі точкових, комплексних і навіть структурних дефектів;

5. Можливість створення високорезистивних шарів:

- Завдяки точковим рекомбінаційним центрам досягаються питомі опори $>10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}$;

6. Добра відтворюваність:

- За правильно обраного режиму дає стабільні результати з незначним розкидом по параметрах;

Недоліки НТ-РФЕ:

1. Обмежена точність контролю товщини на наномасштабі:

- Неможливо забезпечити атомарну точність, як у МПЕ;

2. Конвекційні та гравітаційні впливи:

- У розплаві можуть виникати нерівномірності складу, що знижує однорідність шару по площі;

3. Складність формування надтонких структур (наприклад, MQW):

- Технологія непридатна для формування надтонких квантових шарів або суперґраток;

4. Необхідність точного термоконтролю:

- Навіть незначне відхилення від заданої температурної траєкторії може змінити склад і дефектність шару;

5. Можливість інкорпорації сторонніх домішок із графіту або контейнера:

- Необхідна висока чистота матеріалів і контейнерів (графіт, кварц);

Таблиця 2 Порівняння основних методів

Параметр	МПЕ	МОСVD	НТ-РФЕ
Температура росту	150–300 °C	250–400 °C	300–500 °C
Точність контролю складу	Висока	Середня	Низька
Швидкість росту	~1 мкм/год	~10 мкм/год	>10 мкм/год
Концентрація дефектів	Дуже висока	Висока	Середня
Технологічна складність	Висока	Середня	Низька
Масштабованість	Низька	Висока	Середня

1.3. Технологічні особливості кристалізації напівпровідникових матеріалів із малим часом життя нерівноважних носіїв заряду.

У сучасній опто- та мікроелектроніці все ширше застосовуються напівпровідникові матеріали з надшвидкою релаксацією нерівноважних носіїв заряду. Особливо важливим параметром таких матеріалів є час життя носіїв заряду, що визначає швидкість рекомбінації електронів і дірок після їхнього збудження, а отже — і здатність матеріалу до роботи в надшвидкісних режимах. Зазвичай, для традиційних напівпровідників, як-от GaAs або Si, характерні значення $\tau \sim 10^{-9} - 10^{-6}$ с. Для спеціалізованих матеріалів, зокрема низькотемпературного арсеніду галію (НТ-GaAs), ці значення можуть досягати $10^{-13} - 10^{-14}$ с, що дає змогу використовувати їх у пристроях терагерцового діапазону, фотопровідних комутаторах і надшвидких сенсорах[25-30].

1.3.1. Формування надщільної дефектної структури

Ключовим чинником зменшення часу життя нерівноважних носіїв є висока концентрація центрів рекомбінації[31]. Для реалізації таких властивостей у матеріалах технологія кристалізації повинна сприяти:

- Інкорпорації точкових дефектів (антиструктурні, вакансії, міжвузлові атоми);
- Виникненню внутрішніх напружень, які спотворюють симетрію ґратки;
- Обмеженню дифузії атомів під час росту, що забезпечується зниженням температури епітаксії.

Ці умови досягаються шляхом використання низькотемпературної епітаксії, насамперед у межах 150–300 °С.

1.3.2. Температурний режим вирощування

Одним із найважливіших параметрів у процесі формування "швидких" матеріалів є температура кристалізації:

- При високих температурах (>500 °С) дефекти мають змогу релаксувати або рекомбінувати, тому утворюється структура з довгоживучими носіями.
- Низькі температури (<300 °С) забезпечують метастабільне впровадження дефектів у ґратку, зокрема антиструктурних AsGa (у випадку НТ-GaAs), які створюють глибокі енергетичні рівні та забезпечують рекомбінацію.

Таким чином, оптимізація температури вирощування є критичним етапом для контролю часу життя носіїв[32].

Надлишок компонентів та нестехіометрія

Для кристалізації матеріалів із коротким τ необхідне введення нестехіометрії — надлишку одного з компонентів[33]:

- У НТ-GaAs застосовується надлишок арсену ($\text{As/Ga} > 10\text{--}15$), що сприяє утворенню дефектних комплексів.
- У кремнієвих системах подібний ефект можуть давати іонна імплантація або дефектогенерація під час росту.

Нестехіометрія дозволяє штучно підвищити рівень структурної дезорганізації без порушення епітаксійної орієнтації шару.

Вплив термообробки

Після вирощування шари часто піддають високотемпературному відпалу (600–800 °C) для:

- Зменшення концентрації термодинамічно нестійких дефектів;
- Часткового відновлення кристалічної впорядкованості;
- Збереження стабільних рекомбінаційних центрів (як-от антиструктурні дефекти AsGa), які не руйнуються при таких температурах[34].

Це дозволяє поєднати оптичну та механічну стабільність із коротким часом життя носіїв.

1.3.3. Вимоги до підкладок та буферних шарів

Підкладки для кристалізації швидкорелаксуючих матеріалів повинні відповідати таким критеріям:

- Сумісність за ґраткою для уникнення макродефектів.
- Стабільність до напружень, які можуть утворюватися внаслідок структурної нестехіометрії.
- Наявність буферного шару, вирощеного за високої температури, який служить основою для подальшого росту при низькій температурі.

Типовим прикладом є вирощування HT-GaAs на GaAs(100) із високотемпературним буфером товщиною ~500 нм.

Висновок:

Технологія кристалізації напівпровідників із малим часом життя нерівноважних носіїв заряду повинна враховувати температурний режим, дефектну інженерію, нестехіометрію та післяростову обробку. Системи на основі HT-GaAs є найбільш вивченими і широко застосовуваними прикладами таких матеріалів, демонструючи τ у межах 10^{-13} с без втрати електронної функціональності. Ці

технологічні принципи можуть бути адаптовані й до інших сполук (наприклад, InGaAs, GaN), що відкриває перспективи для створення нових високошвидкісних оптоелектронних платформ[35-40].

1.4. Прилади, що виготовляються на основі низькотемпературного арсеніду галію.

Низькотемпературний арсенід галію (НТ-GaAs) завдяки своїм унікальним фізичним властивостям — надшвидкій релаксації носіїв заряду, високій концентрації дефектних рівнів та широкій забороненій зоні — набув широкого застосування у пристроях надвисокої частоти, терагерцовій (ТГц) оптоелектроніці та надшвидкісних комутаційних системах. Його специфічна метастабільна структура дозволяє реалізовувати функції, недоступні для традиційних кристалів GaAs, кремнію або германію[41].

1.4.1. Фотопровідні антени для генерації та детекції ТГц-випромінювання

Одним із найпоширеніших застосувань НТ-GaAs є фотопровідні ТГц-антени, які використовуються для генерації та приймання терагерцового випромінювання в системах спектроскопії, безконтактного контролю та бездротової комунікації:

- У таких антенах НТ-GaAs слугує активним середовищем, у якому під дією ультракоротких (пікосекундних або фемтосекундних) лазерних імпульсів виникають носії заряду.
- Завдяки часу життя носіїв < 1 пс, відбувається миттєве відновлення провідності, що забезпечує широкосмугову ТГц-генерацію (до 3–5 ТГц).
- Матеріал має також високу електричну опірність, що зменшує фонові струми та покращує співвідношення сигнал/шум[42].

Схему фотопровідної антени та принцип дії наведено на рисунках 1.4 та 1.5 відповідно.

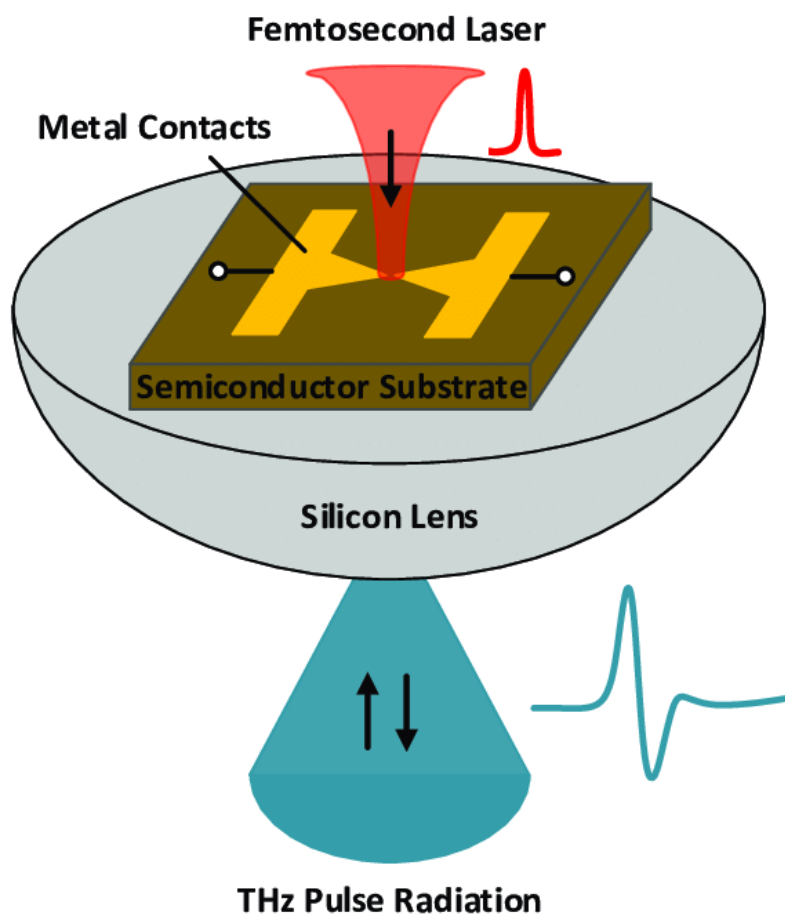


Рис 1.4. Схема фотопровідного випромінювача

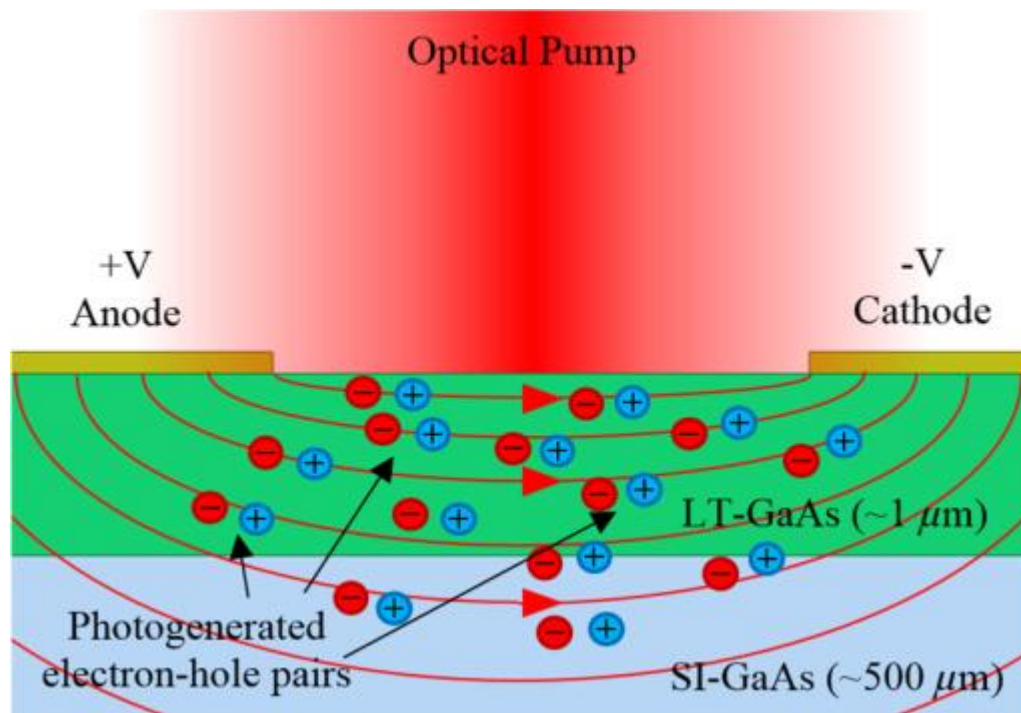


Рис 1.5. Принцип дії фотопровідної антени

Принцип дії:

1. Інфрачервоний лазерний імпульс фокусують у міжелектродний зазор ФПА.
2. Поглинання фотонів у НТ-GaAs викликає генерацію електронно-діркових пар.
3. Завдяки надкороткому часу життя носіїв (порядку 0,1–1 пс), фотонно-індукований струм має імпульсний характер.
4. На електроди подається зовнішнє зміщення (типово кілька Вольт), яке пришвидшує носії.
5. Різке виникнення струму породжує електромагнітне випромінювання у терагерцовому діапазоні.
6. ТГц сигнал випромінюється в простір або спрямовується в хвилевід.

1.4.2. Надшвидкі оптоелектронні комутатори

НТ-GaAs використовується у фотонних комутаторах, що працюють у діапазоні пікосекунд або субпікосекунд[43]. Такі пристрої застосовуються в:

- Комутаторах лазерного випромінювання;
- Ультракоротких затворах;
- Модуляторах світлових сигналів.

Ключовим параметром тут є надшвидке зникнення фотопровідності після оптичного збудження, що дозволяє точно контролювати форму, тривалість та частоту оптичних імпульсів.

1.4.3. ТГц-мікроскопи та сканери

У сучасних системах неконтактної візуалізації та дефектоскопії використовуються пристрої на основі НТ-GaAs, які забезпечують:

- Низький рівень шуму при прийомі ТГц-сигналів;
- Високу просторову роздільну здатність;
- Можливість сканування біологічних об'єктів, композитних матеріалів, вибухових речовин[44].

Такі прилади базуються на інтеграції фотопровідних антен з оптичними системами, створюючи гнучкі платформи для спектроскопії в реальному часі.

1.4.4. Генератори імпульсів у фотонних інтегральних схемах

Іншим напрямком є створення фотоімпульсних генераторів, що використовуються в:

- Тестуванні надшвидких логічних схем;
- Вимірювальній техніці (TDR-аналіз);
- Формуванні референтних імпульсів у системах синхронізації.

Завдяки здатності генерувати імпульси тривалістю до 200 фс, НТ-GaAs є незамінним матеріалом для таких систем. Це забезпечується поєднанням надвисокої швидкодії та відносної термостабільності[45].

1.4.5. Рентгенівські та фотонні детектори

НТ-GaAs досліджується як матеріал для високошвидкісних рентгенівських детекторів, що використовуються у медицині та науці. Завдяки:

- Швидкому часі відгуку;
- Стійкості до опромінення;
- Низькому рівню темнового струму; цей матеріал потенційно перевершує традиційні CdTe або детектори з аморфного кремнію.

Інші перспективні застосування

НТ-GaAs досліджується також у наступних напрямках:

- Сенсори електромагнітного поля надвисокої частоти;
- Піко- і фемтосекундні затвори в лазерній техніці;
- Елементи оптоелектронного захисту в системах керування[46].

У всіх випадках головною вимогою до матеріалу є поєднання високого опору, дефектної структури й короткого часу життя носіїв, що й забезпечує НТ-GaAs.

Висновки до розділу 1

1. Низькотемпературний арсенід галію (НТ-GaAs), сформований при температурах 520 - 640°C, має суттєво відмінну від звичайного GaAs кристалічну структуру. Основною відмінністю є надзвичайно висока концентрація точкових дефектів, зокрема антиструктурних дефектів AsGa (атоми арсену на позиціях галію), вакансій галію (VGa) та міжвузлових атомів. Концентрація дефектів може сягати $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$, що перевищує рівноважний рівень на кілька порядків. Це призводить до формування глибоких енергетичних рівнів у забороненій зоні, які активно впливають на електронну структуру матеріалу. Саме ці рівні є центрами ефективної рекомбінації носіїв заряду, зменшуючи час їхнього життя до піко- і субпіко-секундного діапазону. Таким чином, НТ-GaAs набуває властивостей, необхідних для роботи в ультрашвидкісних мікро- та оптоелектронних системах[47].

2. Оптична поведінка НТ-GaAs визначається наявністю глибоких дефектних станів, які забезпечують міжрівневі переходи в ближньому ІЧ-діапазоні. Внаслідок цього матеріал демонструє інтенсивне поглинання в області 0.9–1.2 мкм, що є критичним для збудження ТГц-випромінювання короткими імпульсами ІЧ-лазерів. НТ-GaAs також характеризується значною третього порядку нелінійною оптичною сприйнятливістю, що відкриває перспективи його використання в нелінійній спектроскопії, оптичному керуванні та модуляції світлових імпульсів. Одним із найважливіших наслідків цих оптичних властивостей є можливість генерації терагерцового випромінювання у фотопровідних антенах за умови ультракороткого фотозбудження[48].

3. Низькотемпературний арсенід галію має специфічний баланс електрофізичних властивостей, який включає високу питомий опір ($>10^6 \text{ Ом}\cdot\text{см}$), знижене значення рухливості носіїв (10–100 $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$) та концентровану генерацію рекомбінаційних центрів. Ці особливості обумовлюють надшвидке згасання фотопровідності після імпульсного збудження — тривалість фотоструму становить

менше 1 пс. Таким чином, НТ-GaAs функціонує як ефективний фотонний перемикач або джерело/детектор субпікосекундних імпульсів в оптичному та ТГц-діапазонах. Комбінація низької провідності в темному стані та високої фоточутливості дозволяє досягати високого співвідношення сигнал/шум у відповідних приладах[49].

4. Дефектна структура НТ-GaAs, яка спочатку сприймається як недолік з погляду класичної електроніки, виявляється перевагою в умовах опромінення. Дослідження показують, що матеріал зберігає стабільні електричні властивості після дії іонізуючого випромінювання, оскільки існуюча висока концентрація центрів рекомбінації частково компенсує введення нових дефектів. Це дозволяє застосовувати НТ-GaAs у радіаційностійких системах, зокрема в космічній техніці, авіоніці та військовій електроніці, де важливо зберігати працездатність при високому рівні фонового випромінювання[50].

5. Розглянуто три основні технології вирощування НТ-GaAs: молекулярно-променева епітаксія (МПЕ), металоорганічна епітаксія з газової фази (МОСVD) та низькотемпературна рідиннофазна епітаксія (НТ-РФЕ). Метод МПЕ забезпечує найкращий контроль над складом і дефектністю шару, але є обмеженим за швидкістю та вартістю. МОСVD дозволяє легувати шар у процесі росту, проте не забезпечує достатньо стабільну нестехіометрію за низьких температур. НТ-РФЕ має найкращу швидкість росту і собівартість, дозволяє гнучко керувати профілем домішок, проте поступається в точності контролю товщини. Таким чином, вибір технології залежить від вимог до конкретного застосування: МПЕ — для надтонких структур, НТ-РФЕ — для товстих активних шарів[51].

6. НТ-GaAs є основним матеріалом для фотопровідних антен, терагерцових сенсорів, надшвидких оптичних комутаторів і генераторів фемтосекундних імпульсів. Його використання дозволяє реалізувати широкосмугові ТГц-генератори з частотним діапазоном до 5 ТГц, мікроскопи з наносекундною роздільною здатністю, інтегральні фотонні схеми для імпульсного формування сигналу.

Матеріал також демонструє перспективність для нових поколінь рентгенівських детекторів і систем захисту від високочастотних завад[52].

РОЗДІЛ 2.

МЕТОДИКИ ОДЕРЖАННЯ ЕПІТАКСІЙНИХ ШАРІВ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ПАРАМЕТРІВ.

2.1. Методика формування шарів GaAs з використанням великих швидкостей кристалізації за низьких температур методом РФЕ.

Низькотемпературний арсенід галію (НТ-GaAs) є модифікацією GaAs, яка формується за температур значно нижчих від стандартних умов кристалізації — зазвичай у діапазоні 200–300 °С. Типовими методами його вирощування є молекулярно-променева епітаксія (МПЕ) та інші низькотемпературні технології [53–54]. Особливості формування НТ-GaAs за таких умов обумовлюють інтенсивне виникнення точкових (вакансій, міжвузлових атомів) і комплексних дефектів, що істотно впливають на електронну структуру матеріалу. Як наслідок, спостерігаються характерні гальваномагнітні властивості, зокрема ультракороткий час релаксації носіїв заряду (електронів і дірок) та високий питомий опір [55]. Завдяки цим особливостям НТ-GaAs є перспективною основою для створення приладів, що працюють у терагерцовому діапазоні частот [56].

Альтернативним підходом до отримання НТ-GaAs є застосування низькотемпературної рідинно-фазної епітаксії (НТ-РФЕ). Цей метод характеризується найбільш рівноважними умовами росту серед відомих технологічних методів [57], що зазвичай не сприяє утворенню великої кількості дефектів, які формують властивості НТ-GaAs (малий час життя та високий питомий опір). Тому, для формування цих властивостей методом РФЕ нам необхідно змінити типові режими кристалізації рідкофазної епітаксії, щоб вони максимально відрізнялись від рівноважних. Це можна забезпечити досягнувши максимально допустимих пересичень технологічного середовища (розчину розплаву галію насиченого арсеном) при котрих ще спостерігається двофазна кристалізація. Технічно цього можна досягнути застосувавши режим охолодження при котрому температура змінюється в процесі росту. Оскільки, кристалізація відбувається за

низьких температур то зміна швидкості охолодження повинна бути як умога більшою для досягнення максимальних пересичень технологічного тсередовища. Для реалізації цього способу НТ-GaAs методом НТ-РФЕ необхідне спеціальне технологічне обладнання та оснастку яке б враховувало специфіку росту за низьких температур і великих пересичень розплав арсеном. Другим чинником здатним істотно змінити ансамбль точкових дефектів в арсеніді галію є легування ізовалентними елементами, які не є легуючими елементами, але можуть істотно впливати на перерозподіл власних точкових дефектів та фонових домішок. Ключовим аспектом тут є створення структур із підвищеною концентрацією точкових, комплексних і навіть кластеризованих дефектів, включно з мікрровключеннями легуючих елементів. У сукупності ці дефекти повинні забезпечити високий питомий опір шару та мінімальний час життя нерівноважних носіїв заряду. Досягнення зазначених характеристик можливе шляхом використання модифікованого методу НТРФЕ, в якому температурний режим охолодження змінюється в процесі росту. На відміну від традиційної РФЕ, де кристалізація ведеться за сталою швидкістю охолодження, в запропонованому підході передбачається плавне або різке підвищення швидкості охолодження з $\approx 1^\circ\text{C}/\text{хв}$ до $10\text{--}15^\circ\text{C}/\text{хв}$. Це створює нерівноважні умови росту, що призводять до збільшення коефіцієнтів сегрегації легуючих та фонових домішок, сприяючи, за певних умов, накопиченню дефектів.

У методі рідкоо-фазної епітаксії розрізняють такі режими росту, як:

- кристалізація із насиченого розплаву зі сталою швидкістю охолодження;
- ріст із пересиченого розплаву;
- швидке охолодження пересиченого розчину [58].

Однак кожен із них передбачає постійне охолодження, що не дозволяє гнучко керувати дефектною структурою. Запропонована методика передбачає динамічне регулювання швидкості кристалізації, яке забезпечує контроль над фазовим складом, розподілом арсену та умовами дифузії домішок в розплаві. Для реалізації такого процесу необхідно провести моделювання дифузійного транспорту й

розподілу As у розплаві, що дозволить оцінити очікувані швидкості росту шару та рівні дефектності залежно від вибраних температурних діапазонів кристалізації шарів.

Температурно-часовий режим нарощування епітаксійного шару GaAs за змінної швидкості кристалізації наведений на рисунку 2.1.

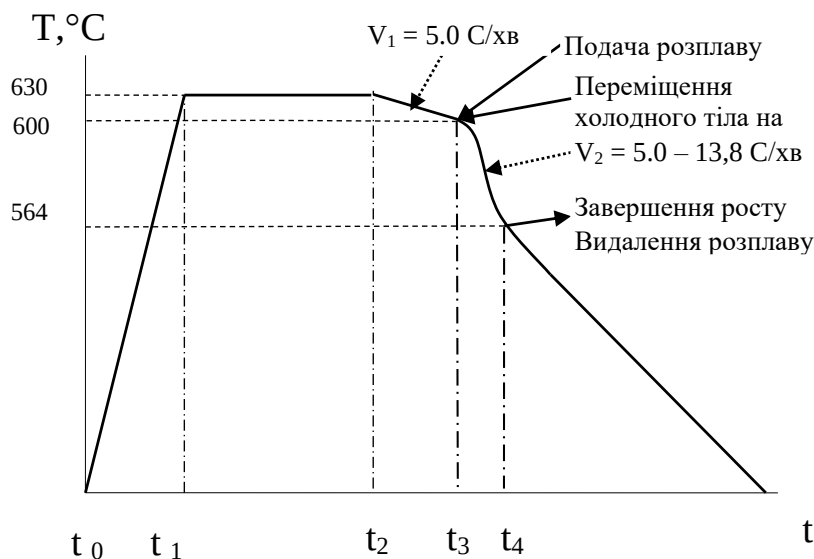


Рис 2.1. Температурно-часовий режим нарощування епітаксійного шару GaAs за змінної швидкості кристалізації

У проміжок часу t_0 – t_1 відбувається нагрівання реактора з графітовою касетою від кімнатної температури до 630 °C. За досягнення цієї температури здійснюється гомогенізація розчину-розплаву галію, яка триває не менше однієї години для забезпечення рівномірного розподілу компонентів.

Починаючи з моменту t_2 , активується режим інтенсивного охолодження зі швидкістю 5 °C/хв, що є максимально можливою швидкістю для наявного обладнання. У цьому режимі вдається підтримувати високу однорідність температурного поля у робочій зоні термоблоку з точністю до $\pm 0,5$ °C. У момент t_3 , коли швидкість охолодження досягає значення 5 °C/хв, на поверхню підкладки з

арсеніду галію подається розчин-розплав галію, який попередньо пересичено на одну з контрольованих величин: 5 °C, 10 °C або 15 °C. Саме з цього моменту розпочинається процес кристалізації епітаксійного шару.

Для інтенсифікації процесу кристалізації одночасно в робочу зону реактора вводиться холодне тіло — графітовий циліндр масою приблизно 2,5 кг, який до того перебував у холодній зоні з температурою близько 100 °C. Переміщення цього елемента відбувається таким чином, що він повністю покриває графітову касету, створюючи різкий температурний градієнт та забезпечуючи швидке охолодження розчину-розплаву.

Конструктивне рішення для реалізації цього методу інтенсифікованого охолодження представлено на рисунку 2.2.

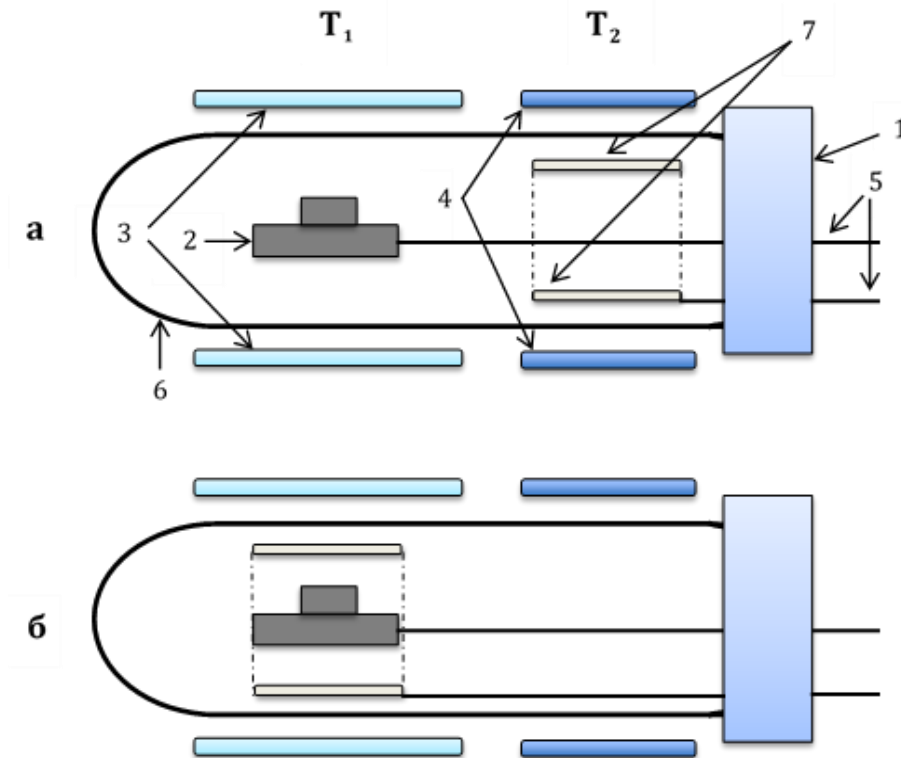


Рис 2.2. Апаратне оформлення способу охолодження насиченого розчину-розплаву, що використовується для кристалізації шарів GaAs шляхом введення холодного тіла в робочу зону реактора: 1 – затвор для герметизації кварцового реактора; 2 – графітова касета; 3 – робоча температурна зона (T_1); 4 – допоміжна температурна зона ($T_2 < T_1$); 5 – молибденова тяга; 6 – кварцовий реактор; 7 – графітовий циліндр (холодне тіло).

Зміна температури всередині графітової касети відбувається відповідно до температурного профілю, поданого на рис. 2.3. Як видно з графіку, протягом перших 250 секунд спостерігається інтенсивне зростання швидкості охолодження — від початкового значення $5\text{ }^{\circ}\text{C/хв}$ до максимального рівня $13,8\text{ }^{\circ}\text{C/хв}$. Після цього охолодження касети переходить у більш плавний режим, у межах якого швидкість поступово знижується до встановленого значення охолодження реактора — $5\text{ }^{\circ}\text{C/хв}$.

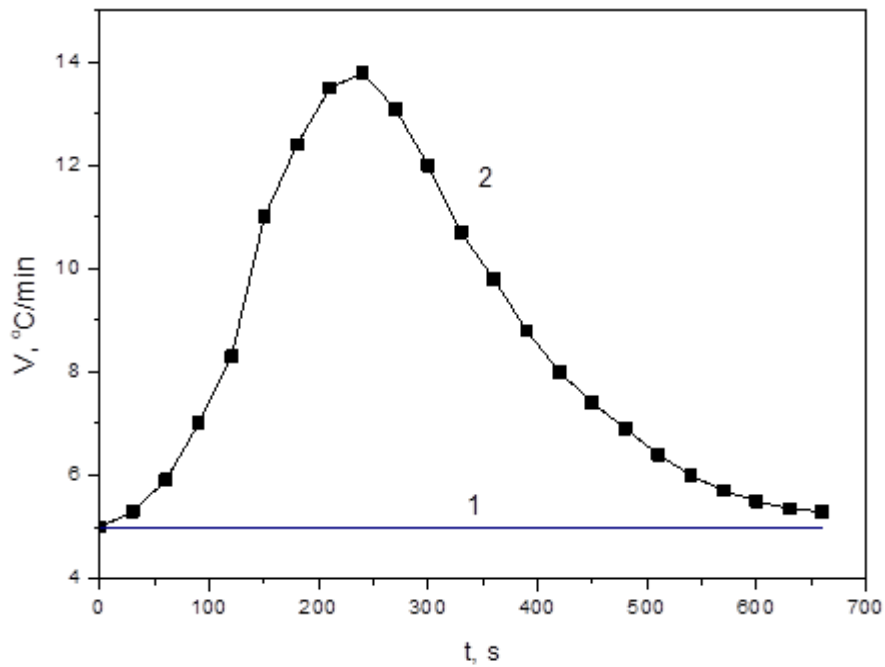


Рис 2.3. Зміна температури всередині графітової касети після переміщення холодного тіла на касету.

У часовому інтервалі t_3 – t_4 відбувається кристалізація епітаксійного шару GaAs в умовах різкої зміни швидкості охолодження — від $5\text{ }^{\circ}\text{C/хв}$ до $13,8\text{ }^{\circ}\text{C/хв}$. У момент часу t_4 , за температури $564\text{ }^{\circ}\text{C}$, розчин-розплав видаляється з поверхні підкладки, внаслідок чого процес кристалізації припиняється. Після цього відбувається поступове охолодження реактора разом із графітовою касетою до кімнатної температури.

Однією з ключових умов формування шарів GaAs, придатних для використання в терагерцових приладах, є забезпечення високої концентрації дефектів різної природи. Саме ці дефекти здатні значно зменшити час життя носіїв заряду та підвищити питомий опір матеріалу. У межах низькотемпературної рідинно-фазної епітаксії (НТ-РФЕ) такої структури можна досягти шляхом контролю процесів сегрегації домішок — як фонових, так і спеціально введених легуючих елементів.

Основним технологічним параметром, що впливає на ці процеси, є швидкість кристалізації шару, яка, у свою чергу, прямо пропорційна швидкості охолодження системи «підкладка насичений розчин-розплав». Експериментальні дані, отримані під час досліджень епітаксійної структури «підкладка GaAs – шар GaAs», демонструють формування різких концентраційних градієнтів на межі розділу, що свідчить про ефективний вплив цього параметра [54].

Ефективний коефіцієнт сегрегації домішок у заданому температурному діапазоні залежить переважно від швидкості кристалізації. Він входить до експоненційної залежності як аргумент, тому навіть незначні зміни у швидкості росту істотно впливають на процес розподілу домішок у шарі [59]. Саме на цьому фізичному ефекті ґрунтується запропонований підхід до керування ансамблем точкових дефектів, які визначають електричні та структурні характеристики епітаксійних шарів.

Згідно з цією концепцією, епітаксійне нашарування повинне відбуватись у контрольованому температурному інтервалі з плавно або різко змінюваною швидкістю кристалізації. Якщо ширина температурного вікна становить декілька десятків градусів, то для досягнення суттєвого ефекту на властивості шару швидкість кристалізації має змінюватися якомога сильніше. Ця умова є особливо критичною в умовах низькотемпературного росту, де роль дифузійних обмежень та сегрегаційних ефектів зростає.

Для визначення оптимальних технологічних умов, за яких реалізується змінна швидкість кристалізації, необхідно провести моделювання залежності товщини шару від часу росту в межах режиму інтенсивного охолодження пересиченого розчину-розплаву [58]. Саме цей режим забезпечує максимальні швидкості кристалізації, що є необхідною передумовою для формування потрібної дефектної структури.

До вхідних параметрів моделі належать:

- температурний інтервал епітаксії: 600–500 °C;

- ступінь переохолодження розчину-розплаву перед контактом із підкладкою: 5–15 °C;
- товщина ростового зазору: 1 мм;
- концентрація (розчинність) арсену в галії в обраному температурному діапазоні.

Для обчислення товщини шару використовувалось співвідношення, наведене в роботі [58]:

$$d = \left(\frac{1}{C_{As}^S m} \right) * \left(\frac{D}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} * [2\Delta T t^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{4}{3} \right) R t^{\frac{3}{2}}] \quad 2.1$$

де: d - товщина епітаксійного шару, $\mu\text{м}$; C_{As}^S - концентрація атомів As в твердій фазі, $\text{ат}/\text{см}^3$ m - нахил кривої ліквідуса в точці T_2 D - коефіцієнт дифузії, $\text{м}^2/\text{с}$; ΔT - різниця температур, К; t - час росту, сек; R - швидкість охолодження, $^{\circ}\text{C}/\text{хв}$;

Концентрація арсену у твердій фазі розраховувалась згідно виразу:

$$C_{As}^S = \frac{4}{a_0^3} \quad 2.2$$

а, нахил кривої ліквідуса:

$$m = \frac{T_2 - T_1}{C_{As}^l(T_2) - C_{As}^l(T_1)} \quad 2.3$$

де: m - нахил кривої ліквідуса за температури T_2 ; $C_{As}^l(T_2)$ – концентрація As в рідкій фазі за температури T_2 ; $C_{As}^l(T_1)$ – концентрація As в рідкій фазі за температури T_1 ;
Концентрація арсену у рідкій фазі за температур T_1 і T_2 визначались за формулами:

$$C_{As}^l(T_2) = \frac{M * X_{As}(T_2) * N_A}{M_{As}} \quad 2.4$$

$$C_{As}^l(T_1) = \frac{M * X_{As}(T_1) * N_A}{M_{As}} \quad 2.5$$

де: M - молярна маса розчину; M_{As} – молярна маса As; N_A - число Авогадро; $X_{As}(T_2)$ – атомарна частка As за температури T_2 (отримано з діаграми стану системи Ga-As [58]); $X_{As}(T_1)$ – атомарна частка As за температури T_1 (отримано з діаграми стану Ga-As [60-65]).

Для обробки даних і виконання розрахунків використовувався програмний пакет Mathcad (Mathcad, версія 15.0, PTC Inc., США), який дозволив реалізувати всі необхідні математичні моделі та перевірити коректність розрахунків. Для візуалізації результатів у вигляді графіків кривих було використано пакет програмного забезпечення OriginPRO (OriginLab Corporation, версія 2024, США).

На рисунках 2.4–2.6 подано результати розрахунків залежностей товщини епітаксійних шарів арсеніду галію від часу кристалізації в температурному інтервалі 600–550 °С, для різних значень переохолодження галієвого розчину-розплаву у межах 5–15 °С. Аналіз представлених даних свідчить, що за короткої тривалості кристалізації (50–100 с) товщина шарів майже не змінюється, незважаючи на варіації ступеня переохолодження. Це свідчить про незначну чутливість товщини шару до початкових умов росту на початкових етапах.

Проте зі збільшенням часу кристалізації спостерігається різке зростання товщини шару, особливо у випадках, коли швидкість охолодження підвищується до 10–15 °С/хв. Наприклад, при переохолодженні $\Delta T = 5$ °С і швидкості охолодження 15 °С/хв (див. рис. 2.4), нарощування епітаксійного шару протягом 400 секунд дозволяє сформувати структуру товщиною приблизно 12 мкм.

Таким чином, результати моделювання показують, що високі швидкості охолодження сприяють формуванню товстих епітаксійних шарів навіть за низьких температур кристалізації, що є надзвичайно важливим для реалізації НТ-GaAs структур. Окрім того, ступінь переохолодження розчину-розплаву також має вирішальний вплив: при зростанні ΔT від 5 °С до 15 °С, товщина шару, сформованого за 400 секунд, збільшується з 12 мкм до 20 мкм (рис. 2.4 і рис. 2.6), за інших рівних умов[66].

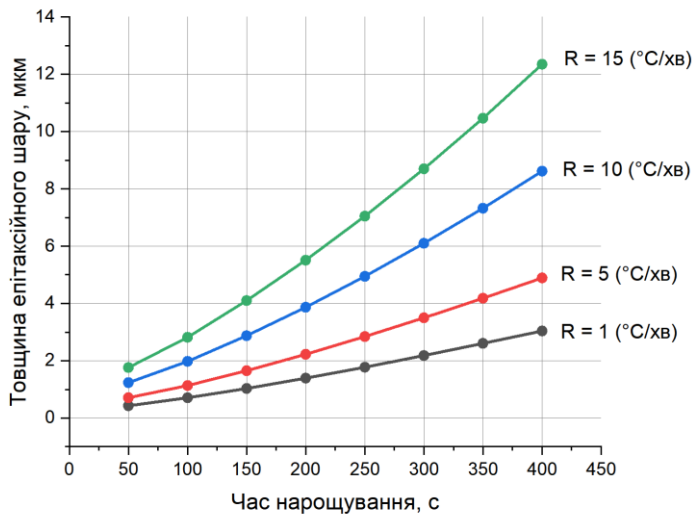


Рис. 2.4. Залежність товщини епітаксійних шарів GaAs від часу кристалізації за різних фіксованих швидкостей охолодження та величині переохолодження розчину-розплаву галію $\Delta T = 5^{\circ}\text{C}$.

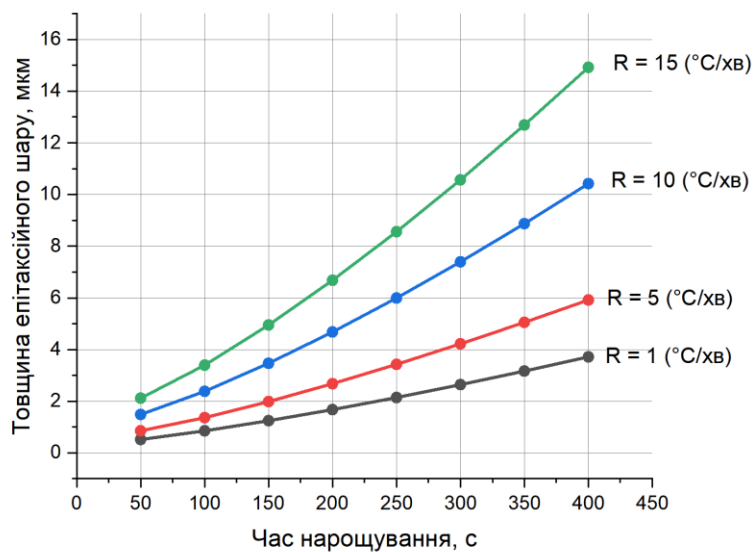


Рис. 2.5. Залежність товщини епітаксійних шарів GaAs від часу кристалізації за різних фіксованих швидкостей охолодження та величині переохолодження розчину-розплаву галію $\Delta T = 10^{\circ}\text{C}$.

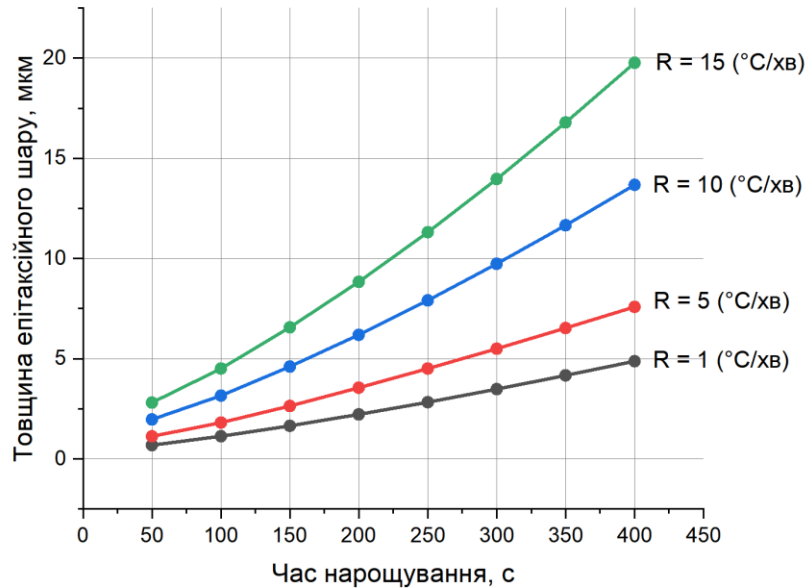


Рис. 2.6. Залежність товщини епітаксійних шарів GaAs від часу кристалізації за різних фіксованих швидкостей охолодження та величині переохолодження розчину-розплаву галію $\Delta T = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$.

На підставі проведених розрахунків постає задача оцінки максимально можливої товщини епітаксійного шару GaAs, яку можна отримати в умовах інтенсивного охолодження пересиченого розчину-розплаву при змінній швидкості кристалізації. Відповідні результати наведено на рисунку 2.6, де представлено залежність товщини шару від тривалості кристалізації за умов зміни швидкості охолодження від $5\text{ }^{\circ}\text{C/хв}$ до $14\text{ }^{\circ}\text{C/хв}$ при різних значеннях переохолодження ΔT .

Розрахунки були виконані для тривалості кристалізації 250 секунд, що відповідає експериментальним даним, отриманим із температурного профілю охолодження (див. рис. 2.1) після введення холодного тіла у робочу зону реактора. Упродовж цього інтервалу спостерігається поступове підвищення швидкості охолодження від рівноважного значення $5\text{ }^{\circ}\text{C/хв}$ до максимуму $14\text{ }^{\circ}\text{C/хв}$. Такий температурний режим формує максимально нерівноважні умови росту, сприятливі для інтенсивного генерування точкових і комплексних дефектів у кристалі.

У разі перевищення тривалості 250 секунд швидкість охолодження починає знижуватися до рівноважного значення, що відбувається відповідно до конструктивних можливостей системи керування температурою[66].

Аналіз кривих на рисунку 2.7 свідчить, що всі графіки мають характерну опукло-ввігнуту форму з точкою перегину, розташованою в області близько 150 секунд. На початковому етапі — протягом перших десятків секунд після контакту пересиченого розчину з підкладкою — швидкість росту визначається градієнтом концентрації арсену, що виникає внаслідок попереднього переохолодження. У цьому інтервалі (до ~ 100 с) залежність товщини шару від часу є майже лінійною, що підтверджується кривими 1–3 на рисунку 2.7[66].

У подальшому, після досягнення розплаву імпульсом холоду, швидкість охолодження різко зростає, що зумовлює інтенсивне підвищення градієнта арсену в зоні росту. Це, своєю чергою, призводить до збільшення потоку атомів арсену до границі кристалізації, забезпечуючи зростання швидкості нарощування епітаксійного шару та, відповідно, його товщини.

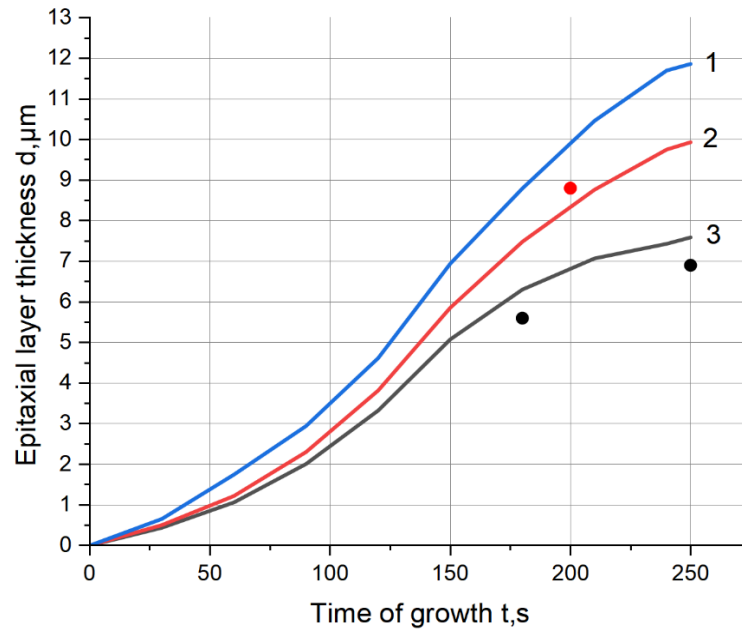


Рис. 2.7. Залежність товщини епітаксійних шарів GaAs від часу кристалізації при зміні швидкості охолодження від $5\text{ }^{\circ}\text{C/хв}$ до $14\text{ }^{\circ}\text{C/хв}$ для різних значень величини переохолодження розчинів-розплавів: 1 - $15\text{ }^{\circ}\text{C}$; 2 - $10\text{ }^{\circ}\text{C}$; 3 - $5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Суцільні криві – розрахунок, точки експеримент.

Різке зростання швидкості кристалізації проявляється у вигляді стрімкого збільшення товщини епітаксійного шару при часі кристалізації, що перевищує 100 секунд. Після досягнення максимальної швидкості охолодження (близько 230 с) і подальшого її зниження, швидкість кристалізації швидко зменшується, внаслідок чого залежність товщини шару від часу росту поступово наближається до насичення.

У цілому, зростання швидкості охолодження безпосередньо корелює зі збільшенням товщини шару: чим вища швидкість, тим більша ефективність кристалізації в умовах заданого переохолодження. Зокрема, при $\Delta T = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$ розрахункова максимальна товщина шару сягає $\approx 12\text{ мкм}$.

Розраховані залежності (показані суцільними кривими) демонструють хорошу узгодженість з експериментальними результатами (позначеними точками),

що підтверджує надійність обраної математичної моделі та коректність припущень щодо механізму росту шару в умовах змінної швидкості кристалізації[66].

2.2. Методика досліджень гальваномагнітних властивостей епітаксійних шарів GaAs.

На сьогоднішній день гальваномагнітні ефекти є одним із найпоширеніших і найефективніших інструментів для дослідження властивостей напівпровідникових матеріалів [70, 71]. Методи, що базуються на цих ефектах, широко застосовуються як у лабораторних дослідженнях, так і для стандартизованого контролю параметрів матеріалів та структур у процесі серійного виробництва. Серед усіх гальваномагнітних ефектів особливе місце займає ефект Холла [72], відкритий Едвіном Холлом ще у 1879 році [73]. Попри свою давність, цей ефект залишається одним із найінформативніших методів аналізу, оскільки дозволяє з високою точністю визначити концентрацію носіїв заряду в напівпровіднику. Саме тому ефект Холла був обраний як основа для розроблення методики контролю електрофізичних параметрів, зокрема концентрації та рухливості електронів, в епітаксійних шарах GaAs.

Ефект Холла полягає у виникненні поперечної різниці потенціалів E_y (поля Холла E_H) у напівпровіднику (наприклад у вигляді довгого паралелепіпеда), через який під дією електричного поля E_x протікає постійний струм I , розміщеному у перпендикулярному магнітному полі B_z (рис.2.8).

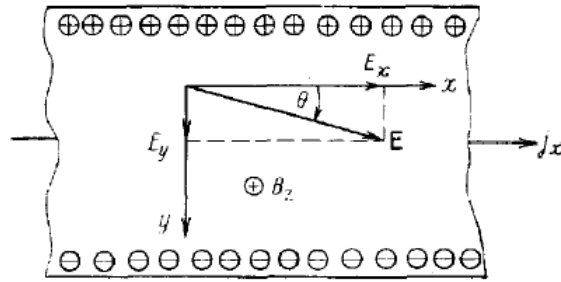


Рисунок 2.8. Ефект Холла в довгому зразку

Розглянемо напівпровідник із домішковою провідністю, тобто з одним переважаючим типом носіїв заряду, наприклад, електронами. Виникнення поперечного електричного поля E_H зумовлене дією сили Лоренца на заряджені частинки, які рухаються під впливом електричного струму в присутності магнітного поля [71]. Під дією цієї сили носії заряду зміщуються до бокових граней зразка, що призводить до накопичення негативного заряду на одній стороні (наприклад, нижній) і позитивного — на протилежній.

Якщо бокові поверхні не з'єднані провідником (тобто $j_y=0$), утворюється поперечне електричне поле E_H , яке протидіє подальшому відхиленню носіїв. Процес накопичення триває до моменту, коли електричне поле E_H , створене просторовим розділенням зарядів, повністю зрівноважить магнітну складову сили Лоренца. Після цього рух носіїв стабілізується і вони продовжують дрейфувати вздовж напрямку струму j_x із середньою швидкістю v_x , як і у відсутності магнітного поля. При цьому вектор напруженості повного електричного поля E буде нахилений під кутом θ до напрямку струму j_x .

У присутності магнітного поля змінюється також тензор електропровідності та питомий опір напівпровідника. За умови $j_y=0$ отримуємо вирази, що враховують вплив магнітного поля на транспортні характеристики матеріалу [71].

$$\gamma(B) = \frac{1}{c(B)} = \frac{j_x}{E_x} = \frac{\gamma_{xx}^2(B) + \gamma_{xy}^2(B)}{\gamma_{xx}(B)} = \frac{1}{c_{xx}(B)} \quad 2.11$$

де $\sigma_{xx}(B)$, $\sigma_{xy}(B)$ та $\rho_{xx}(B)$ – компоненти тензора електропровідності та питомого опору, відповідно [71].

Холівську рухливість можна отримати з рис. 8:

$$\operatorname{tg}\theta = \frac{E_y}{E_x} = \frac{\gamma_{xy}(B)}{\gamma_{yy}(B)} = -\frac{c_{xy}(B)}{c_{xx}(B)} = \mu_H(B)B_z \quad 2.12$$

Тоді холівська рухливість:

$$\mu_H(B) = \mu^2(B)/\mu(B) \quad 2.13$$

Холівська рухливість пов'язана з дрейфовою коефіцієнтом, який називається Холл-фактором наступним чином:

$$r_m(B) = \mu_H(B)/\langle\mu\rangle \quad 2.14$$

З (2.12) витікає, що:

$$E_y = \mu_H(B)E_xB_z. \quad 2.15$$

Таким чином, коефіцієнт Холла R_H є величиною, що визначає пропорційність між індукованим поперечним (вторинним) електричним полем E_H та добутком первинного струму j_x і магнітного поля B . Це співвідношення відображає природу виникнення ефекту Холла, що вперше було емпірично встановлено Едвіном Холлом у 1879 році [73].

Величина поля Холла може бути виражена через коефіцієнт Холла наступною формулою [71]:

$$E_y = \frac{\sigma_{xy}(B)}{\sigma_{xx}^2(B) + \sigma_{xy}^2(B)} j_x = \rho_{yx}(B) j_x = R_H(B) j_x B_z \quad 2.16$$

Цей вираз чітко демонструє, що інтенсивність вторинного електричного поля прямо пропорційна густині струму та індукції магнітного поля, а коефіцієнт пропорційності залежить від природи носіїв заряду в матеріалі.

Для напруги Холла:

$$U_H = 10^{-4} \cdot R_H \cdot I \cdot B/d \quad 2.17$$

де :

- R_H – коефіцієнт Холла, $\text{см}^3/\text{Кл}$;
- I – значення струму, А;
- B – значення індукції магнітного поля, Тл;
- d – товщина зразка, см;
- U_H – значення напруги Холла, В.

З (2.16) отримуємо зв'язок між коефіцієнтом Холла та концентрацією носіїв заряду у випадку напівпровідника з домішковою провідністю (для одного типу носіїв заряду):

$$R_H(B) = \frac{1}{qn} \frac{\langle \mu^2(B) \rangle}{\langle \mu(B) \rangle^2} \frac{1}{1 + \mu_H^2 B_z^2} = \frac{r_H(B)}{qn} \quad 2.18$$

де $r_H(B)$ – холл-фактор, безрозмірна величина:

$$r_H(B) = \frac{\langle \mu^2(B) \rangle}{\langle \mu(B) \rangle^2} \frac{1}{1 + \mu_H^2 B_z^2} \quad 2.19$$

Знак коефіцієнта Холла у формулі (2.18) визначається типом основних носіїв заряду в напівпровіднику: для електронів (п-тип провідності) він є від'ємним, а для дірок (р-тип провідності) — додатнім. Відповідно, знак напруги Холла, що описується рівнянням (2.19), змінюється при інверсії напрямку прикладеного магнітного поля. Така залежність вказує на те, що ефект Холла належить до класу непарних гальваномагнітних явищ.

Щодо холл-фактора r_H , варто зазначити, що його значення залежить від режиму магнітного поля. У випадку класично сильного магнітного поля, коли параметр магнітного впливу $\mu^2 B^2 \gg 1$, холл-фактор наближається до одиниці:

$$r_H(B) = (\langle \mu^{-1} \rangle \cdot \langle \mu \rangle)^{-1}; r_H(B) = 1 \quad 2.20$$

В слабких магнітних полях $(\mu^2 B^2 \ll 1)$ і холл-фактор дорівнює:

$$r_H(B) = r_m(B) = r_H = \langle \phi^2 \rangle / \langle \phi \rangle^2 \quad 2.21$$

Якщо в (2.21) $\tau = \tau_0 E^s$, тобто має степеневу залежність від енергії, а показник степені s залежить від механізму розсіювання, то холл-фактор є функцією механізму розсіювання, і як показано в [73] для багатьох напівпровідників, зокрема для GaAs, знаходиться в межах від 1 до 1,3. Оскільки в сильних магнітних полях $r_H = 1$ та не залежить від механізмів розсіювання, то значення r_H для слабких магнітних полів знаходять з експериментально визначеного співвідношення: $r_H = R_H(B \rightarrow 0) / R_H(B \rightarrow \infty)$.

З рівнянь (2.12), (2.13) та (2.16) витікає простий взаємозв'язок основних параметрів переносу:

$$m_H(B) = \gamma(B) \cdot R_H(B) \quad 2.22$$

Рівність (2.22) є справедливою і для слабких магнітних полів за $B \rightarrow 0$. Тому її використовують на практиці для визначення холівської рухливості за виміряними значеннями провідності в нульовому магнітному полі σ_0 .

Вимірювання ефекту Холла за методом Ван-дер-Пау

На практиці для визначення коефіцієнта Холла та питомої провідності напівпровідників зазвичай застосовують два основні методи:

- **Шестизондовий метод**, який використовується для зразків у формі видовженого паралелепіпеда, де довжина значно перевищує товщину та ширину (у 5–10 разів). До торців зразка приєднуються два струмові контакти, а на бокових гранях симетрично розміщують чотири потенційні контакти (по два з кожного боку). Важливу роль відіграє точність симетрії розташування контактів, оскільки будь-яке відхилення може призвести до виникнення паразитної напруги нееквіпотенціальності U_0 , яка накладається на вимірювану напругу Холла і створює похибку. Крім того, потрібна висока точність у визначенні геометричних параметрів зразка, зокрема відстаней між контактами, що є джерелом основної систематичної похибки. Через складність підготовки та вимогливість до форми зразка цей метод найчастіше використовується в умовах лабораторного експерименту.
- **Чотирьохзондовий метод**, який застосовується для зразків довільної форми. У цьому випадку формують чотири електричні контакти на поверхні зразка, а з геометричних розмірів достатньо знати лише товщину. Метод дозволяє здійснювати вимірювання без руйнування післяростових пластин, що є суттєвою перевагою для серійного виробництва. Найбільш поширеною реалізацією цього методу є метод Ван-дер-Пау [74], який забезпечує високу точність і універсальність при вимірюваннях електрофізичних параметрів. Саме цей метод було обрано для проведення вимірювань у межах даної роботи, тому його буде розглянуто докладніше в наступних підрозділах.

На рис. 2.9 наведено схематичне зображення зразка у вигляді паралелепіпеда, чотирма контактами.

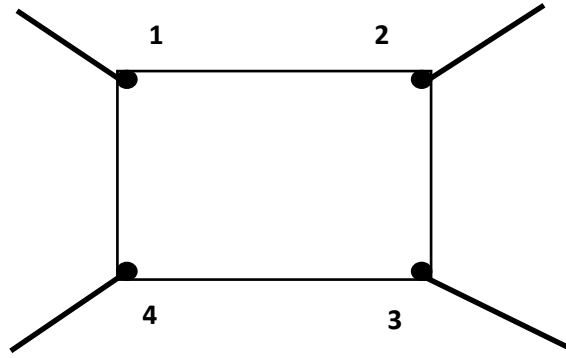


Рисунок 2.9. Схематичне зображення зразка для вимірювань ефекту Холла за методом Ван-дер-Пау

Питомий опір ρ за методом Ван-дер-Пау визначається шляхом вимірювання різниці потенціалів U_{34} та U_{41} при пропусканні струму I через контакти 1-2 та 2-3 відповідно, та знаходження опорів $R_{12,34}$ та $R_{23,41}$ за формулами:

$$R_{12,34} = \frac{U_{34}}{I_{12}}, \quad R_{23,41} = \frac{U_{41}}{I_{23}} \quad 2.23$$

Питомий опір зразка ρ тоді визначається з рівняння:

$$\exp\left(-\pi \frac{d}{\rho} R_{12,34}\right) + \exp\left(-\pi \frac{d}{\rho} R_{23,41}\right) = 1 \quad 2.24$$

де d – товщина епітаксійного шару, см;

ρ – питомий опір, Ом·см.

Рівняння (2.24), яке описує визначення питомого опору методом Ван-дер-Пау, не має точного аналітичного розв'язку. Для його апроксимації використовуються спеціальні поправочні коефіцієнти [71], що враховують різницю між виміряними опорами $R_{12,34}$ та $R_{23,41}$. Проте в межах даної роботи застосовувалася модернізована вимірювальна установка «Холл-200», яка дозволяє автоматизувати процес обчислення за допомогою персонального комп'ютера та спеціалізованого програмного забезпечення. Це забезпечило можливість точного

чисельного розв'язання згаданого рівняння, зокрема за допомогою методу бісекції (поділу відрізка навпіл).

Щодо визначення напруги Холла у методі Ван-дер-Пау, то її вимірювання здійснюється між контактами 2–4 або 1–3 залежно від конфігурації струму: струм подається через контакти 1–3 або 2–4 відповідно. Такий підхід дозволяє надійно реєструвати величину поперечної напруги, що виникає внаслідок ефекту Холла, навіть у зразках довільної форми.

Для зменшення впливу неомічності контактів при вимірюванні питомого опору ρ проводять вимірювання 8 напруг при двох напрямках струму для кожної пари контактів, а питомий опір визначається в результаті наступних усереднень.

$$U_{34}(+I_{12}), \quad U_{34}(-I_{12}), \quad U_{23}(+I_{14}), \quad U_{23}(-I_{14});$$

$$U_{41}(+I_{23}), \quad U_{41}(-I_{23}), \quad U_{21}(+I_{34}), \quad U_{21}(-I_{34}).$$

Далі розраховують усереднені напруги і визначають 2 значення питомого опору ρ_1 та ρ_2 шляхом чисельного розв'язку аналогічних (Б1) наступних рівнянь:

$$\exp\left(-\pi \frac{d[U_{34}(+I_{12})+U_{34}(-I_{12})]}{2\rho_1 I}\right) + \exp\left(-\pi \frac{d[U_{23}(+I_{14})+U_{23}(-I_{14})]}{2\rho_1 I}\right) = 1 \quad 2.25$$

$$\exp\left(-\pi \frac{d[U_{41}(+I_{23})+U_{41}(-I_{23})]}{2\rho_2 I}\right) + \exp\left(-\pi \frac{d[U_{21}(+I_{34})+U_{21}(-I_{34})]}{2\rho_2 I}\right) = 1 \quad 2.26$$

де

- $U_{\alpha\beta}$ – абсолютні значення напруг, В;
- $I_{\alpha\beta}$ – значення струму, А;
- d – товщина епітаксійного шару, см;
- ρ_1, ρ_2 – питомий опір, (Ом·см).

Остаточню, питомий опір ρ визначають як середнє значення ρ_1 та ρ_2 :

$$\rho = \frac{\rho_1 + \rho_2}{2} \quad 2.27$$

Під час дослідження ефекту Холла методом Ван-дер-Пау слід враховувати, що вимірювана напруга включає не лише власне напругу Холла U_H , а також сумарний

внесок від інших гальваномагнітних та термомагнітних явищ. Зокрема, це можуть бути поперечний термогальваномагнітний ефект, термогальванічна е.р.с., термомагнітна напруга, а також напруга нееквіпотенціальності U_0 , яка виникає внаслідок асиметрії контактів.

Для мінімізації впливу зазначених паразитних складових і виключення впливу U_0 , вимірювання здійснюють при чергуванні напрямків як електричного струму I , так і магнітного поля B , яке орієнтоване перпендикулярно до площини зразка. Для кожної пари контактів напруга реєструється у наступній послідовності:

$$U_{24}(+I, +B), \quad U_{24}(-I, +B), \quad U_{24}(+I, -B), \quad U_{24}(-I, -B);$$

$$U_{13}(+I, +B), \quad U_{13}(-I, +B), \quad U_{13}(+I, -B), \quad U_{13}(-I, -B).$$

Розрахунки двох напруг Холла U_{H1} та U_{H2} проводять за наступними усередненнями:

$$U_{H1} = \frac{U_{24}(+I, +B) - U_{24}(-I, +B) - U_{24}(+I, -B) + U_{24}(-I, -B)}{4} \quad 2.28$$

$$U_{H2} = \frac{U_{13}(+I, +B) - U_{13}(-I, +B) - U_{13}(+I, -B) + U_{13}(-I, -B)}{4} \quad 2.29$$

При визначенні U_{H1} та U_{H2} у формулах (2.28) та (2.29) необхідно алгебраїчно враховувати знаки напруг, одержані при вимірюванні.

Середнє значення U_H для даної установки визначається, як:

$$U_H = \frac{-U_{H1} + U_{H2}}{2} \quad 2.30$$

Остаточний коефіцієнт Холла вираховується за формулою:

$$R_H = 10^4 \times \frac{d}{(I \cdot B)} U_H \quad 2.31$$

де :

R_H – коефіцієнт Холла, $\text{см}^3/\text{Кл}$;

I – значення струму, А;

B – значення індукції магнітного поля, Тл;

d – товщина епітаксійного шару (зразка), см;

U_H – середнє значення напруги Холла, В.

Знак коефіцієнта Холла, що обчислюється за формулою (2.31), визначається знаком середнього значення вимірюної напруги Холла. Якщо середнє значення має додатній знак, це свідчить про діркову (р-тип) провідність матеріалу; якщо ж знак від’ємний — про електронну (п-тип) провідність.

Для широкозонних напівпровідників, зокрема арсеніду галію (GaAs), концентрація основних носіїв заряду обчислюється за наступною формулою:

$$n(p) = \frac{6,25 \cdot 10^{18}}{R_H} \quad 2.32$$

де $n(p)$ – концентрація основних носіїв заряду, см^{-3} .

В формулі (2.32) прийнято, що холл-фактор R_H дорівнює 1.

Холлівська рухливість визначається як:

$$\mu_H = R_H \cdot c^{-1} \quad 2.33$$

де μ_H – холлівська рухливість, $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$.

2.3. Методика дослідження профілів розподілу носіїв заряду в епітаксійних структурах на основі GaAs з використанням C-V профілометрії.

Метод визначення поверхневої концентрації вільних носіїв заряду шляхом вимірювання ємності обернено зміщеного бар'єру типу електроліт–напівпровідник володіє низкою переваг порівняно з традиційними методиками, що базуються на аналізі вольт-фарадних характеристик МДН-структур, бар'єрів Шоткі та р-п переходів у напівпровідниках [61–63]. Одним із основних обмежень класичних методів є неможливість точного вимірювання при низьких концентраціях носіїв заряду через ймовірність пробоя бар'єру під дією високих зміщень. На відміну від цього, в електрохімічному підході вимірювання ємності здійснюється за умов низьких зворотних напруг (~ 1 В) [64], що усуває проблему пробоя.

Крім того, даний метод дозволяє детектувати розподіл електрично активних дефектів та неоднорідностей по площині зразка на глибинах 1–10 мкм за допомогою сканування області контакту напівпровідника з електролітом лазерним променем та одночасної реєстрації змін ємності або провідності. Цей самий електроліт застосовується для контрольованого травлення субмікронних шарів напівпровідника в зоні контакту, що забезпечує отримання глибинних профілів розподілу концентрації вільних носіїв на товщинах до 50 мкм. При цьому досягається точність вимірювання концентрації в діапазоні 10^{15} – 10^{19} см $^{-3}$ з похибкою близько 10 %, а глибини профілювання – у межах 0,05–50 мкм з роздільною здатністю до 0,01 мкм [65–66].

Контакт електроліт–напівпровідник у даній методиці описується за допомогою рівнянь, аналогічних до тих, що використовуються для контакту метал–напівпровідник (бар'єр Шоткі).

Ємність C бар'єру визначається як:

$$C = \left(\frac{Sq\epsilon\epsilon_0 n}{2(U_d - U)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 2.34$$

де C – бар'єрна ємність, Ф;

S – площа контакту, см^2 ;

n – концентрація носіїв заряду, см^{-3} ;

q – заряд електрона, Кл;

ϵ_0 – діелектрична стала, Ф/м;

ϵ – діелектрична проникність напівпровідника, від.од.

U_d – контактна різниця потенціалів, В;

U – прикладена напруга зміщення, В.

Шарова (поверхнева) концентрація носіїв заряду визначається як:

$$N_S = \frac{c^3}{q\epsilon_0\epsilon S^2} \cdot \left(\frac{dc}{dU}\right)^{-1} \quad 2.35$$

де N_S – поверхнева концентрація носіїв заряду, см^{-2} .

Ширина збідненої області визначається як:

$$W_d = \frac{\epsilon_0\epsilon A}{c} \quad 2.36$$

де W_d – ширина збідненої області, см.

Відомо, що для концентрації вільних носіїв в напівпровіднику порядку 10^{16} см^{-3} ,

W_d є порядку 0,1 мкм.

Товщина шару W_r напівпровідника, видаленого при електрохімічному травленні, визначається за формулою:

$$W_r = \frac{M}{zF_{fCA}} \int_0^t I dt \quad 2.37$$

де M – молекулярна вага, г/моль;

z – зарядове число, б.р. величина;

F_f – стала Фарадея, Кл/моль;

ρ – питома вага напівпровідника, г/см³;

I – струм в колі електрохімічної комірки при травленні, А.

Отже, для експериментального визначення концентрації носіїв заряду та побудови профілю їх розподілу по товщині напівпровідникового зразка необхідно виміряти ємність бар'єру електроліт–напівпровідник, обчислити її похідну за напругою, а також визначити загальну кількість електричного заряду, що проходить через комірку в процесі електрохімічного травлення. Значення ємності та її похідної за напругою, згідно з рівняннями (2.34) та (2.35), розраховуються програмно на основі експериментальних даних, отриманих з використанням персонального комп'ютера, інтегрованого в склад вимірювального комплексу. Для інтерпретації вимірювань застосовується одна з трьох еквівалентних схем контакту електроліт–напівпровідник: паралельна, послідовна або трьохелементна (див. рис. 2.10), вибір якої залежить від типу зразка та умов проведення експерименту.

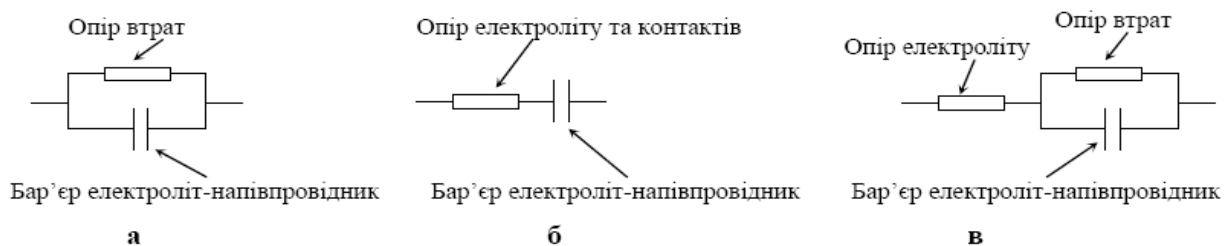


Рисунок 2.10. Схематичне зображення моделей для розрахунку ємності:

а – паралельна, б – послідовна, в – трьохелементна

Паралельна еквівалентна схема (рис. 15(а)) застосовується у випадку дослідження товстих епітаксійних шарів, вирощених на провідних підкладках без формування електричного переходу. Послідовна схема (рис. 15(б)) є придатною для аналізу тонких епітаксійних або імплантованих шарів, що знаходяться на напівізолюючих підкладках. Трикаскадна (триелементна) модель (рис. 15(в)) використовується у разі застосування розбавлених електролітів при дослідженні структур на сильно легованих підкладках.

Для проведення електрохімічного профілювання структур на основі GaAs або AlGaAs найчастіше використовуються електроліти на основі сумішей Diaminoethane:EDTA та Tiron. Електроліт типу *Diaminoethane:EDTA* готується шляхом змішування 0,2 М розчину EDTA з додаванням 10% діаміноетану (етилендіаміну). Отриманий розчин придатний до використання протягом одного місяця. Для приготування електроліту *Tiron* ($C_6H_2(OH)_2(SO_3Na)_2 \cdot H_2O$) готується 0,1 М розчин, який після приготування необхідно ретельно профільтрувати. Зберігання цього електроліту здійснюється в затемненому посуді, а термін його придатності становить два місяці.

Експериментальна установка для визначення профілю розподілу концентрації

Для дослідження профілів розподілу концентрації основних носіїв заряду в епітаксійних шарах сполук типу A^3B^5 була використана установка електрохімічного профілювання **Accent (PN4300PC)**, загальний вигляд якої представлено на рис. 2.11.



Рис. 2.11. Загальний вигляд установки Accent

Бар'єр електроліт–напівпровідник формують за допомогою електрохімічної комірки спеціальної конструкції, зовнішній вигляд якої та її схематика представлені відповідно на рис. 2.12 та 2.13.



Рис. 2.12. Електрохімічна комірка установки електрохімічного профілювання

Accent

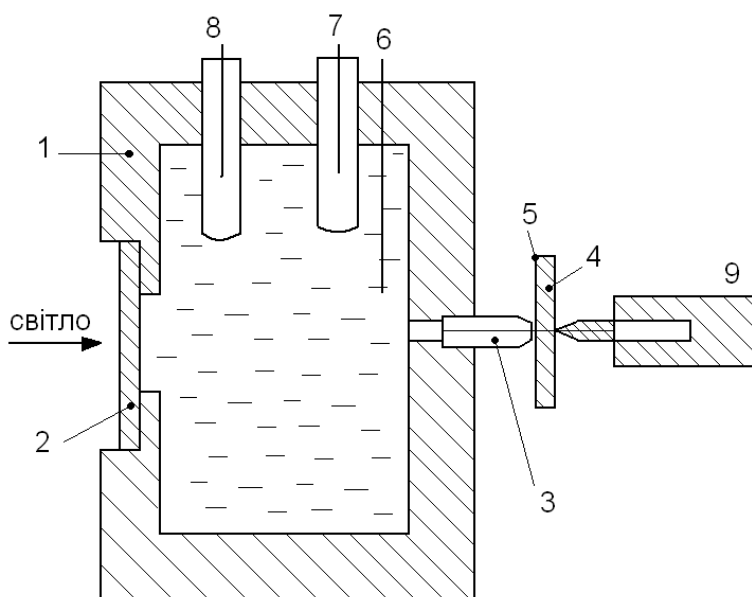


Рисунок 2.13. – Схематичне зображення електрохімічної комірки установки

Accent

На рис. 2.13 введені наступні позначення: 1 – фторопластова ємність; 2 – матове скло – світлофільтр; 3 – ущільнююче кільце з хімічно стійкого еластичного пластику; 4 – досліджуваний зразок; 5 – омічний контакт; 6 – сигнальний платиновий електрод; 7 – стандартний А-С (хлор-срібний) електрод; 8 – вугільний керуючий електрод; 9 – пристрій для притискання досліджуваного зразка.

Електрохімічна комірка являє собою фторопластову ємність об'ємом 10 см³, до якої через ущільнювальне кільце (позиція 3) з внутрішнім діаметром 3,5 мм щільно притискається плоский напівпровідниковий зразок (позиція 4) з попередньо сформованим омічним контактом (позиція 5). Для забезпечення надійного механічного з'єднання між зразком і ущільнювальним кільцем використовується спеціальний фіксуючий пристрій (позиція 9). У результаті формується локалізована контактна зона діаметром приблизно 3,5 мм між напівпровідником і електролітом. Ця зона, завдяки наявності матового світлофільтра ($\lambda < 500$ нм), може рівномірно освітлюватися спрямованим світловим пучком від зовнішнього джерела, що необхідно для забезпечення стабільного та однорідного електрохімічного травлення під час профілювання. Керування подачею світла здійснюється за допомогою швидкодіючої шторки-модулятора. Для формування потенціалу бар'єру та реєстрації ємності в комірку інтегровані електроди (позиції 6, 7, 8).

Якість отриманих вимірювань значною мірою залежить від характеристик ущільнювального кільця (позиція 3), яке визначає розмір контактної зони «напівпровідник–електроліт» і перешкоджає витіканню електроліту. Особливості впливу цього елемента на точність досліджень детально описані у [67, 68].

Задання необхідного рівня зміщення на бар'єрі реалізується через протікання струму в колі, що включає в себе вугільний керуючий електрод (позиція 8), електроліт, зразок з контактним шаром (позиція 5) та еталонний резистор R. Вугільний електрод інтегровано у контур зворотного зв'язку потенціостату (рис. 2.14), керування яким здійснюється на основі різниці між регульованою опорною напругою (в межах від -2 до +2 В) та потенціалом на хлор-срібному електроді

порівняння. Електронна схема потенціостату підтримує стабільність цієї різниці, забезпечуючи її нульове значення.

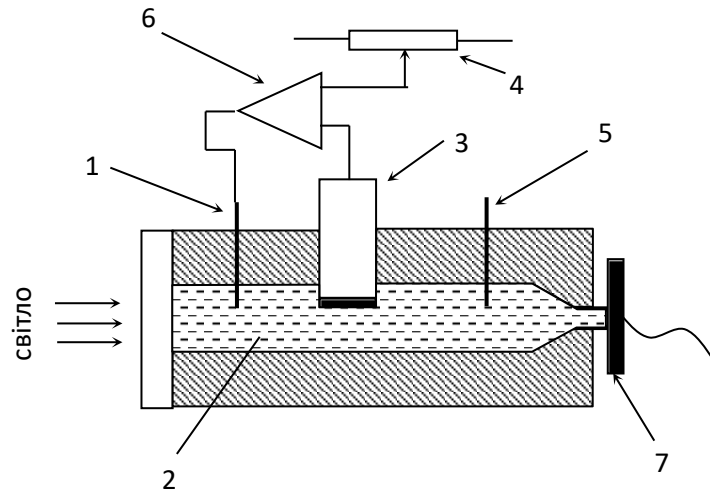


Рис. 2.14. Схематичне зображення потенціостату: 1 – допоміжний електрод, 2 – електроліт, 3 – електрод порівняння, 4 – джерело напруги, що задає напругу зміщення на зразку відносно електрода порівняння, 5 – платиновий електрод, 6 – підсилювач, 7 – зразок

Діаграма напруг на електродах в електроліті наведена на рис. 2.15, де всі потенціали виміряні відносно абсолютного електрода порівняння.

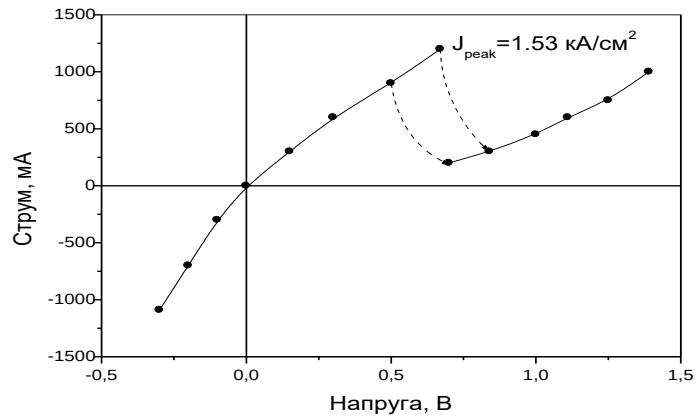


Рис. 2.15. Діаграма напруг на електродах в електроліті

На рис. 2.16 умовно стрілкою позначено напрям протікання струму в колі, утвореному зразком, електролітом та електродами.

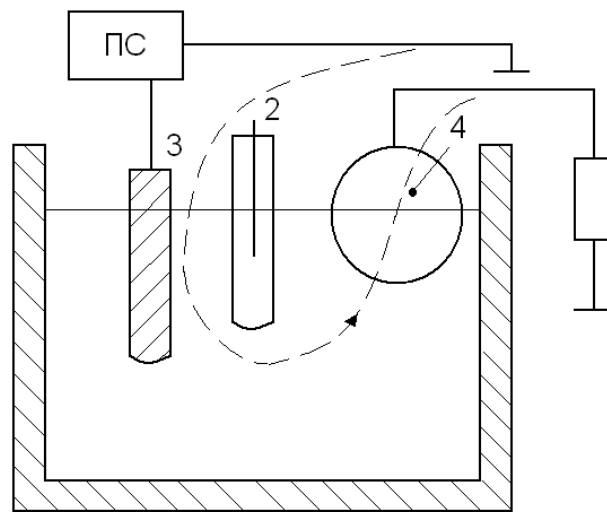


Рис. 2.16. Напря́м протікання струму між електродами електрохімічної комірки: 2 – стандартний А-С електрод; 3 – вугільний керуючий електрод; 4 – досліджуваний зразок

У межах застосованої методики зразок з'єднується із загальною точкою електричної схеми через еталонний резистор, при цьому його потенціал умовно приймається за нульовий. Відповідно, потенціали вугільного та хлор-срібного

електродів визначаються відносно цього умовного нульового рівня. Різниця між ними фактично відповідає контактній різниці потенціалів у системі «напівпровідник–електроліт» і залежить від концентрації вільних носіїв заряду, а також від типу провідності матеріалу.

При подачі зовнішнього зміщення на вугільний електрод змінюються потенціали обох електродів. Оскільки потенціал хлор-срібного електрода залишається практично незмінним, стабілізація його потенціалу еквівалентна стабілізації повного потенціалу на бар'єрі.

Для вимірювання ємності контактного переходу «напівпровідник–електроліт» в електрохімічну комірку введено додатковий платиновий електрод (позиція 6), який розміщується в безпосередній близькості до зразка. На резистор R подається синусоїдальний вимірювальний сигнал з частотою 3 кГц і амплітудою 100 мВ. Реактивна складова струму, що протікає в колі (яке включає резистор, бар'єрний шар і входні ланцюги підсилювача), зміщена по фазі на 90° , є пропорційною до ємності контактного переходу.

Для реєстрації похідної ємності за напругою застосовується модуляційний метод: до опору R подається додатковий гармонічний сигнал із частотою 15 Гц і амплітудою 100 мВ, який модулює прикладену до бар'єру напругу, викликаючи відповідну модуляцію струму з частотою 3 кГц. Отримані змінні сигнали на частотах 3 кГц та 15 Гц, пропорційні відповідно ємності та її похідній, підсилюються і перетворюються у постійну напругу за допомогою синхронних детекторів.

Падіння напруги на еталонному резисторі R , пропорційне струму, що протікає через зразок, вимірюється цифровим вольтметром і передається до персонального комп'ютера через відповідний інтерфейс.

Підсилювальні та перетворювальні тракти калібруються перед проведенням вимірювань за допомогою контрольних сигналів. Параметри підсилення, частоти та амплітуди вимірювальних сигналів, а також необхідні константи заносяться в

пам'ять комп'ютера вручну. Після обробки вимірювань результати розрахунків товщини шару x та концентрації носіїв заряду n виводяться на екран дисплея.

2.4. Методика дослідження властивостей низькотемпературного арседу галію з використанням терагерцового випромінювання.

Опис експериментальної установки для проведення вимірювань спектрів пропускання та відбивання в субтерагерцовому діапазоні довжин хвиль

Дослідження виготовлених зразків в субтерагерцовому діапазоні частот проводилося на установці блок-схема якої приведена на рисунку 2.17.

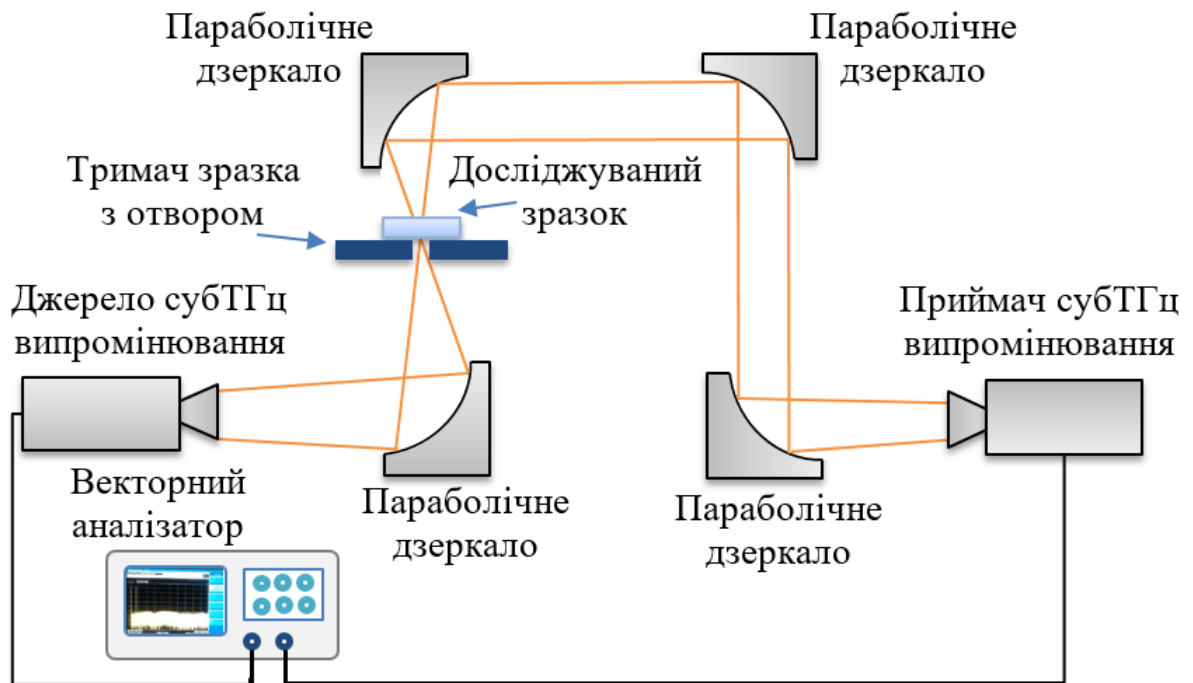


Рис. 2.17. Блок-схема установки для дослідження матеріалів в субтерагерцовому діапазоні частот

Особливість установки, зображеної на рисунку 2.17 полягає у тому, що в якості джерела та детектора електромагнітного випромінювання використовується векторний аналізатор (VNA) PNA-X від фірми Agilent Technologies. З допомогою векторного аналізатора можна проводити вимірювання як амплітуди, так і фази переданого сигналу. Однак, наявні на даний час аналізатори не мають можливості напряму працювати з сигналами терагерцового діапазону. Вирішити дану проблему можна за рахунок розширення робочого частотного діапазону з використанням частотних розширювачів, що спеціально розроблені для стандартизованих ліній металевих хвильоводів [86].

Для забезпечення широкого частотного діапазону вимірювання, було використано мікрохвильовий аналізатор VNA PNA-X з 6 парами VDI частотних розширювачів [86]. В якості частотних розширювачів було використано головки WR-15, 10, 8, 5, 0,3, 0,2, що дозволило розширити робочий частотний діапазон 4-канального VNA від 50 ГГц до 500 ГГц. Для забезпечення роботи установки в діапазоні 220-330 ГГц, було використано частотний розширювач WR-3.4, з динамічним діапазоном 115 дБ.

На рисунку 2.18 зображено реальний вигляд експериментальної установки для вимірювання спектрів пропускання та відбивання в суб-ТГц діапазоні частот, концепція роботи якої була описана згідно схеми на рис. 2.18.



Рис. 2.18. Загальний вигляд спрощеної експериментальної установки для вимірювання показника заломлення матеріалів оптоелектронних елементів в суб-ТГц діапазоні хвиль

Зразки, які досліджувалися, кріпилися на тримачі таким чином, щоб його отвір був розміщений по центру зразка (рис. 2.19).

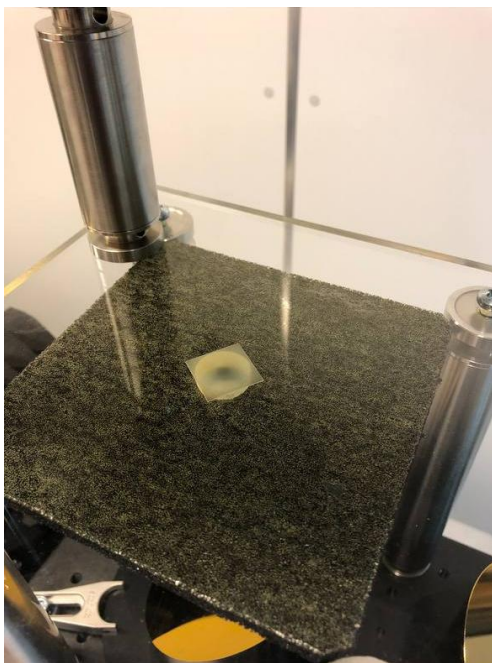


Рисунок 2.19. Тримач з органічного скла із поглинаючою плівкою та отвором по центру для досліджуваного зразка

Розмір отвору був вибраний 15 мм в діаметрі, як такий, що має максимальну ефективність проходження електромагнітної хвилі, яка відбивається від першого параболічного дзеркала при виході із джерела суб-ТГц випромінювання. У якості матеріалу для тримача було вибрано органічне скло, яке зі сторони падіння електромагнітної хвилі було покрито поглинаючою плівкою.

Вимірювання спектрів пропускання і відбивання в міліметровій і терагерцовій областях спектру електромагнітного випромінювання

З допомогою описаної установки вимірюються параметри S_{11} , S_{22} , S_{21} , S_{12} . Параметри S_{11} і S_{22} визначають коефіцієнт відбивання при проходженні електромагнітного сигналу через вимірюваний зразок в прямому і зворотньому напрямках, а коефіцієнти S_{21} і S_{12} визначають амплітуду пропускання при проходженні електромагнітного випромінювання в прямому і зворотньому напрямку через зразок, відповідно. Спектри пропускання і відбивання були зняті в частотному діапазоні 80,5 – 140 ГГц.

Типові спектри пропускання і відбивання отримані від епітаксійної структури s.i GaAs/n-GaAs представлено на рисунку 2.20. Товщина підкладки s.i GaAs становила 400 мкм, а епітаксійного шару n-GaAs – 3,7 мкм, З рисунка видно, що спектри відбивання і пропускання мають періодичний характер.

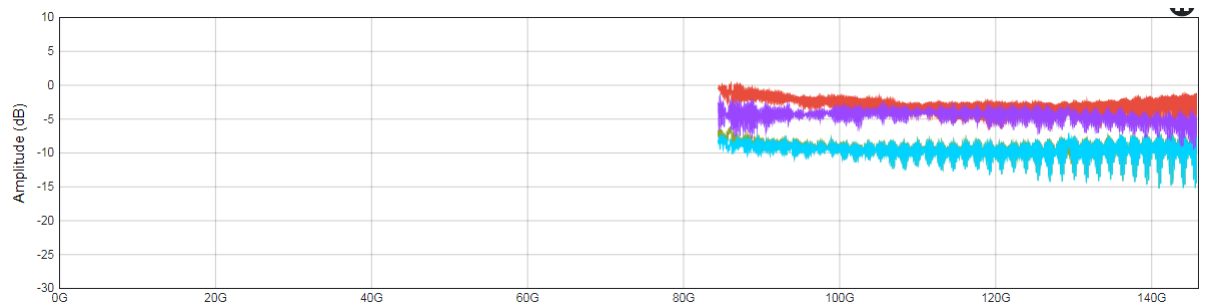


Рис. 2.20. Спектри пропускання і відбивання отримані від епітаксійної структури s.i GaAs/n-GaAs

Дослідження властивостей НТ-GaAs у терагерцовому діапазоні дозволяє:

- оцінити динаміку носіїв заряду;
- визначити час життя, рухливість, ефективність рекомбінації;
- дослідити електрооптичні та нелінійні властивості матеріалу.

Висновки до розділу 2

1. Розроблена та апробована методика формування шарів GaAs з використанням великих швидкостей кристалізації ($5 - 14\text{ }^{\circ}\text{C/хв}$) за низьких температур епітаксії методом РФЕ, яка базується на введенні «холодного тіла» в робочу зону реактора. Динамічна зміна швидкості охолодження системи «підкладка-розчин-розплав» створює умови для підвищення коефіцієнтів сегрегації легуючих та фонових домішок істотно впливаючи на дефектну структура епітаксійного шару.

2. Побудовано фізико-математичну модель, яка враховує температуру кристалізації, параметри розчину-розплаву, ступінь пересичення, коефіцієнти дифузії та нахил кривої ліквідуса. Модель дозволяє розрахувати залежність товщини шару від часу кристалізації при змінних температурах та переохолодженнях. Порівняння результатів розрахунків із експериментальними даними показало високу узгодженість (розбіжність $<5\%$), що свідчить про адекватність математичного опису та можливість використання моделі для технологічного планування параметрів росту.

2. Експериментально показано, що за швидкості охолодження $14\text{ }^{\circ}\text{C/хв}$ в інтервалі кристалізації 150–250с спостерігається максимальне збільшення градієнта концентрації As у розплаві та зростання швидкості кристалізації, що спричиняє активне зародження та накопичення точкових дефектів. Це підтверджується характерною опукло-ввігнутою формою кривої «товщина – час», де зона інтенсивного росту співпадає з періодом максимального температурного градієнта. Таким чином, контроль швидкості охолодження є ключовим параметром, який дозволяє цілеспрямовано модифікувати структурні властивості епітаксійного шару.

3. На основі розрахункових та експериментальних даних встановлено, що за величини переохолодження розплаву $\Delta T = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$ і змінної швидкості охолодження можливо отримати шари товщиною до 20 мкм впродовж 400 секунд кристалізації в

температурному діапазоні 630-580 °С. Це забезпечує високу продуктивність процесу при збереженні необхідної дефектної структури.

РОЗДІЛ 3.

ВПЛИВ КОМПЛЕКСНОГО ЛЕГУВАННЯ НА ВЛАСТИВОСТІ ШАРІВ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО АРСЕНІДУ ГАЛІЮ ТА ПРИЛАДОВІ СТРУКТУРИ НА ЙОГО ОСНОВІ.

3.1. Формування однорідно легованих шарів арсеніду галію з низькою концентрацією носіїв під впливом легування ітербієм та алюмінієм.

Низькотемпературний арсенід галію (НТ-GaAs) може мати декілька напрямів застосування в епітаксійних приладових структурах — зокрема, як активний шар у діодах Ганна, терагерцових пристроях або тонкоплівкових сонячних елементах. Однак для кожного з цих типів пристроїв його характеристики можуть суттєво відрізнятися або навіть бути несумісними [74].

Наприклад, фотопровідні антени, виготовлені на основі напівпровідникових матеріалів із коротким часом життя нерівноважних носіїв заряду (в межах пікосекунд або менше), застосовуються для генерації та детектування терагерцового випромінювання [75]. Це можливо, якщо НТ-GaAs містить значну кількість точкових структурних дефектів або глибоких центрів [76]. У НТ-GaAs концентрація таких дефектів може становити приблизно 10^{20} см^{-3} [77]. Зі зростанням їх концентрації можуть покращуватися характеристики пристроїв терагерцового діапазону.

З іншого боку, в діодах Ганна або структурах типу р-і-п-фотодіодів [78] активний шар повинен мати низьку концентрацію носіїв та, найголовніше, високу рухливість, що може бути досягнуто лише у структурно досконалих шарах з низьким вмістом дефектів різного походження.

З огляду на це, актуальним є пошук універсального технічного підходу до вирішення таких різнопланових задач.

Одним із таких рішень є використання комплексного (одночасного) легування із застосуванням рідкісноземельних елементів (РЗЕ) та ізовалентних домішок (ІД) у

процесі росту методом низькотемпературної рідкофазної епітаксії (НТ-РФЕ). Об'єктивними передумовами для цього є:

1. Низькі швидкості кристалізації, які порівнюювані з тими, що досягаються методами МПЕ (молекулярно-променева епітаксія) та MOSVD (металоорганічна хімічна епітаксія) при зниженому тиску;
2. Лише метод рідкофазної епітаксії матеріалів типу A^3B^5 може повною мірою забезпечити реалізацію переваг легування рідкісноземельними елементами (РЗЕ), головною з яких є відтворюване та прогнозоване керування дефектно-домішковою структурою напівпровідників [79].

На відміну від інших технологічних підходів, у яких роль РЗЕ зводиться до введення неконтрольованих домішок у кристалічну матрицю, у випадку РФЕ більшість таких домішок залишаються в розчині-плаві у вигляді сполук РЗЕ, і лише незначна кількість атомів РЗЕ потрапляє до кристалічної решітки GaAs, де діє як гетероепітаксійний центр.

Зразки, використані в цьому дослідженні, були вирощені методом низькотемпературної рідкофазної епітаксії (НТ-РФЕ). Епітаксійні шари GaAs формувалися в графітовій касеті з розплаву галію (чистота 99,9999 %, СМК Ltd) і полікристалічного GaAs (чистота 99,9999 %, СМК Ltd) з концентрацією вільних електронів у межах $(5-7) \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

Отримані зразки містили n- або р-тип епітаксійні шари GaAs товщиною 1–4 мкм, які були вирощені на підкладках з орієнтацією (100), виготовлених з n-GaAs:Sn з концентрацією легування від $9 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ до $2 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Підкладки були отримані з галієвих розчинів-плавів, легованих ітербієм (Yb) з концентрацією $(3,0-4,5) \times 10^{-3}$ ат. % і алюмінієм (Al) з концентрацією 1×10^{-3} ат. %. Обидві домішки додавалися до шихти безпосередньо перед завантаженням касети.

Температурний інтервал росту становив 610–600 °C, а швидкість охолодження — 1,5 °C/хв. Величина зазору між джерелом та підкладкою у всіх експериментах становила 1 мм.

Розробка технологічних режимів формування різкого профілю розподілу концентрації електронів на межі i-GaAs/n⁺-GaAs проводилася в тій самій температурній області за швидкостей охолодження 0,3 °C/хв і 1,5 °C/хв. Гомогенізація здійснювалася у водневій атмосфері з точкою роси –70 °C протягом 1,5 години.

Оскільки товщина НТ-GaAs, що використовується в приладових структурах, становить декілька мікронів, для дослідження його гальваноманітних параметрів важливо застосовувати методику з високою просторовою роздільною здатністю. На рис. 1 наведено профілі розподілу концентрації носіїв заряду по товщині шарів, вирощених при однакових температурно-часових режимах. Кожен із чотирьох досліджених зразків був вирощений з галієвих розчинів-плавів, які відрізнялися концентрацією ітербію, введеного у розплав.

У всіх зразках для легування використовували однакову кількість алюмінію ($1 \cdot 10^{-3}$ ат. %), яка була підібрана так, щоб ширина забороненої зони напівпровідника не змінювалась або змінювалась мінімально (не більше ніж на 0,1 еВ). За таких умов можна вважати, що епітаксійний шар має властивості бінарної сполуки GaAs, а не твердого розчину.

Концентрація ітербію в розплавах, з яких кристалізувалися зразки 1–3, зростала від $3,0 \cdot 10^{-3}$ ат. % до $3,5 \cdot 10^{-3}$ ат. %, що спричинило зниження концентрації електронів від $1 \cdot 10^{16}$ см⁻³ до приблизно $1 \cdot 10^{15}$ см⁻³ (криві 1–3 на рис. 3.1). При цьому форма профілів суттєво не змінюється, а розподіл концентрації електронів по товщині шару залишається досить однорідним.

Збільшення вмісту ітербію до $4,2 \cdot 10^{-3}$ ат. % призводить до істотних змін у профілі розподілу: концентрація електронів зменшується до приблизно $2 \cdot 10^{15}$ см⁻³, а також відбувається зміна типу провідності шару з n-типу на р-тип. У результаті на межі з підкладкою типу n формується р-n-перехід. Р-типовий шар GaAs характеризується однорідним розподілом концентрації дірок по товщині.

Отримані результати щодо впливу концентрації рідкісноземельного елемента в галієвому розплаві на поведінку концентрації носіїв заряду повністю узгоджуються з раніше отриманими даними за методом Холла [79], які давали усереднені значення концентрацій у епітаксійних шарах.

Найбільш імовірним механізмом спільного впливу ітербію та алюмінію на формування профілів розподілу носіїв заряду в досліджених зразках є взаємодія ітербію з киснем та фоновими домішками (переважно донорами) [80]. Алюміній, крім підсилення генераційної дії ітербію, істотно впливає на перерозподіл фонових домішок, особливо амфотерних, по підreshітках арсеніду галію, займаючи вакансії у галієвій підreshітці [81]. Відомо, що при комплексному легуванні зміна концентрації електронів супроводжується підвищенням їх фрагментованості аж до інверсії типу провідності.

Подальше збільшення вмісту рідкісноземельних елементів у розплаві при перевищенні критичних концентрацій може призвести до покращення фотолюмінесцентних та структурних властивостей шарів[82].

Це підтверджується результатами дослідження структурної досконалості зразків № 1–4 за методом HRD (метод високороздільної дифракції), наведені в таблиці 3 та на рис. 3.1. Найкращі результати були отримані для зразків № 1 та № 2. У зразка № 3 спостерігається незначне розширення напівширини (табл. 3) та зниження інтенсивності піку, що може свідчити про деяке зниження структурної досконалості. Інтенсивність піку зразка № 4 ледь досягає 300 тисяч, що значно нижче порівняно з іншими зразками. Напівширина ω -сканування для цього зразка становить 65,8 секунд, що є досить великим значенням і може свідчити про наявність значної кількості дефектів.

Таблиця 3. Скани напівширини та їх пікові інтенсивності

Зразок номер	Напівширина омега – 2 тета скану (сек.) та пікова інтенсивність імп/сек	Напівширина омега скану (сек.) Та пікова інтенсивність імп/сек
№ 1	17.4 913570	17.7 835605
№ 2	17.2 862110	19.3 826150
№ 3	17.5 828785	19.7 821035
№ 4	16.1 269142	65.8 295503

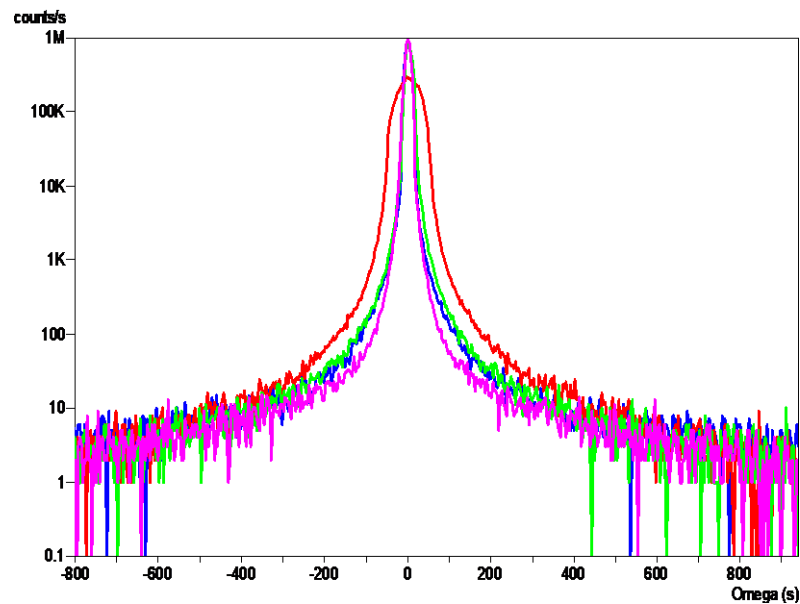


Рис. 3.1. Високороздільні ω -сканування відбиття (111) у режимі TCS (Topographic Channeling Spectroscopy).

(зразок № 1 – рожева крива; зразок № 2 – синя крива; зразок № 3 – зелена крива; зразок № 4 – червона крива).

Таким чином, на основі наведених результатів можна стверджувати, що при певних оптимальних концентраціях ітербію $(3,0\text{--}3,2) \cdot 10^{-3}$ ат. % та алюмінію $1 \cdot 10^{-3}$ ат. % можливо отримати структурно досконалі епітаксійні шари GaAs з низькою концентрацією носіїв заряду. Водночас при високих концентраціях ітербію в розплаві спостерігається формування шарів зі значною концентрацією дефектів [83].

Аналізуючи отримані профілі розподілу носіїв заряду наведені вище (рис. 3.1), можна побачити, що товщина перехідних шарів становить приблизно 0,4–0,5 мкм. Якщо активний шар приладової епітаксійної структури має товщину близько 1 мкм, то вже така товщина перехідного шару може суттєво впливати на його гальваноманітні характеристики. Тому доцільно прагнути до зменшення товщини цього шару.

3.2. Формування різких границь розділу в приладових структурах s.i GaAs/nGaAs зміною коефіцієнтів сегрегації легуючих та фонових домішок.

Однією з ключових вимог до епітаксійних структур для високочастотної і оптоелектронної техніки є наявність різких границь розділу між шарами з різним рівнем легування. У цьому контексті формування границь розділу типу s.i GaAs/n-GaAs при використанні низькотемпературної рідиннофазної епітаксії (НТ-РФЕ) в умовах комплексного легування є перспективним напрямом керування електрофізичними характеристиками структур[84].

Експериментальні умови формування

Епітаксійні шари GaAs вирощувалися з використанням сплаву на основі надчистого галію (99.9999%) та полікристалічного GaAs із концентрацією електронів $(5-7) \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Як підкладки використовувалися монокристалічні пластини n-GaAs:Sn з концентрацією домішок $(9 \cdot 10^{17} - 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3})$.

Комплексне легування здійснювали із введенням ітербію (Yb) в концентраціях $(3.0-4.5) \cdot 10^{-3} \text{ ат.}\%$ та алюмінію (Al) – $1 \cdot 10^{-3} \text{ ат.}\%$. Температурний інтервал росту становив 610–600 °С при швидкості охолодження 0.3–1.5 °С/хв.

Усі зразки були вирощені в графітових касетах у атмосфері водню з точкою роси –70 °С. Перед кристалізацією проводилося гомогенізування розчину-розплаву для забезпечення рівномірного розподілу як контрольованих, так і неконтрольованих домішок. Особливу увагу приділяли контролю параметрів епітаксійного зазору (1 мм), що забезпечував однорідність росту шару по площі підкладки.

Важливу роль у формуванні границь розділу відіграє динаміка охолодження розчину-розплаву. Швидке охолодження спричиняє збільшення швидкості кристалізації, що, у свою чергу, підвищує ефективний коефіцієнт сегрегації і сприяє більш поступовому переходу концентрації домішок на інтерфейсі. Натомість повільне охолодження знижує швидкість росту шару і дозволяє домішкам взаємодіяти з ітербієм у розплаві, формуючи електронейтральні

комплекси, які не вбудовуються в кристалічну решітку GaAs. Це призводить до зниження кількості фонових домішок у твердому розчині й забезпечує формування різкішого переходу провідності між шарами.

Представлені на рисунках 3.2 – 3.4 результати, отримані методом високороздільної ємнісно-напругової профілометрії (C–V), дають змогу оцінити характер розподілу носіїв заряду по товщині шару та визначити товщину перехідного шару, а отже скоригувати режими кристалізації для отримання шарів із заданими параметрами[86].

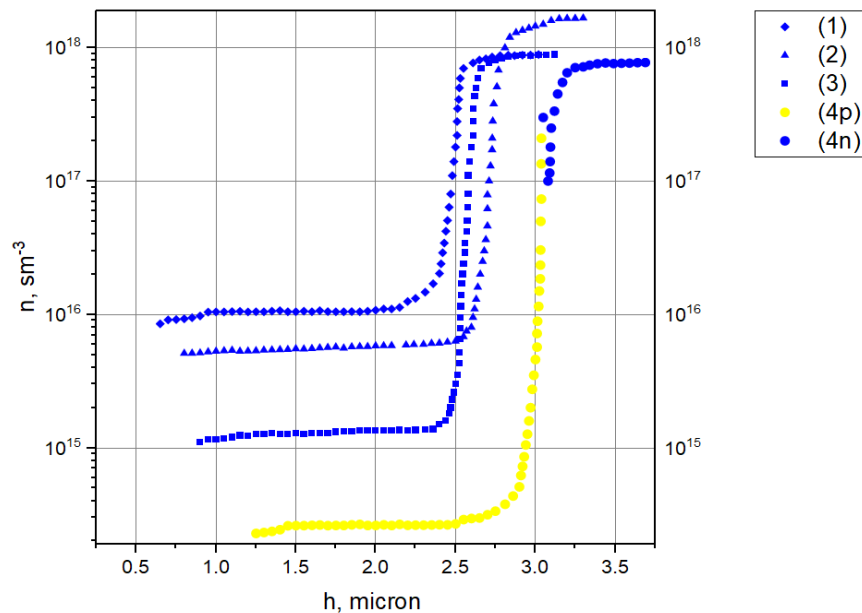


Рис. 3.2. Профілі розподілу носіїв заряду в епітаксійних шарах GaAs, отриманих з галієвих розчинів-плавів, легованих ітербієм та алюмінієм: 1 — $3,0 \cdot 10^{-3}$ ат. %; 2 — $3,2 \cdot 10^{-3}$ ат. %; 3 — $3,5 \cdot 10^{-3}$ ат. %; 4 — $4,2 \cdot 10^{-3}$ ат. %. (1–4) Al: $1,0 \cdot 10^{-3}$ ат. %.

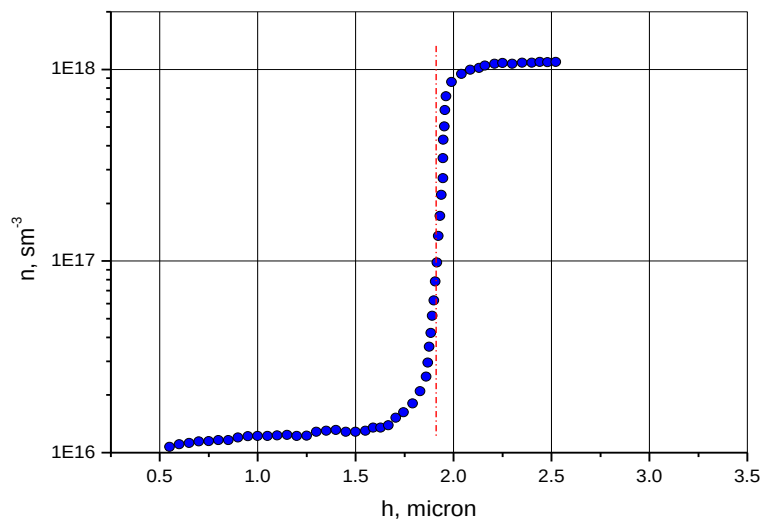


Рис. 3.3. Профіль розподілу електронів в епітаксійному шарі GaAs, кристалізованому з галієвого розчину-плаву, легованого ітербієм $3,0 \cdot 10^{-3}$ ат. % та алюмінієм $1,0 \cdot 10^{-3}$ ат. %, при швидкості зниження температури $1,5^\circ\text{C}/\text{хв}$.

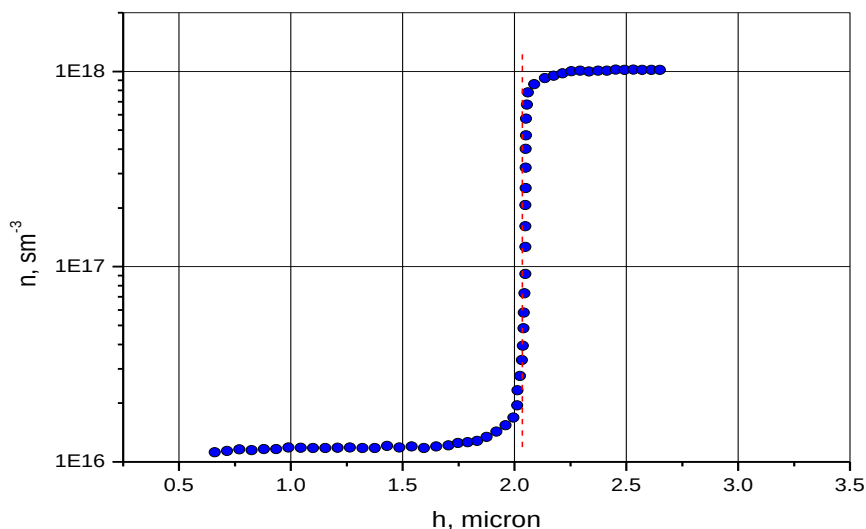


Рис. 3.4. Профіль розподілу електронів в епітаксійному шарі GaAs, кристалізованому з галієвого розчину-плаву, легованого ітербієм $3,0 \cdot 10^{-3}$ ат. % та алюмінієм $1,0 \cdot 10^{-3}$ ат. %, при швидкості зниження температури $0,3^\circ\text{C}/\text{хв}$.

На рисунку 3.2 наведені профілі розподілу електронів у двох епітаксійних шарах, одержаних за різних технологічних режимів. Ці режими відрізнялися лише

швидкістю зниження температури. Перший зразок (крива 1) був отриманий при швидкості охолодження $1,5\text{ }^{\circ}\text{C/хв}$, а другий (крива 2) — при $0,3\text{ }^{\circ}\text{C/хв}$ [86].

Порівнюючи характер розподілу носіїв заряду на межі підкладка–епітаксійний шар у обох зразках, можна побачити, що межа в другому зразку є різкішою. Розглянемо детальніше механізм формування перехідних шарів за таких технологічних умов.

Під час гомогенізації розчину-плаву по всьому його об'єму відбувається однорідний розподіл усіх хімічних елементів, включно з неконтрольованими домішками. Після завершення гомогенізації та контакту з підкладкою розчин-плав піддається контрольованому охолодженню.

У процесі кристалізації шару GaAs усі контрольовані та неконтрольовані домішки, присутні в розчині галію, можуть вбудовуватися в епітаксійний шар. Їх концентрація в твердій фазі визначається коефіцієнтами сегрегації. До розплаву додаються також ітербій і алюміній, функцією яких є істотне зменшення кількості неконтрольованих домішок, здатних вбудовуватись у кристалічну ґратку епітаксійного шару. Особливістю рідкісноземельних елементів є їх висока хімічна активність щодо кисню та більшості донорних неконтрольованих домішок, що проявляється у формуванні відповідних хімічних сполук з ними. Ці сполуки мають великі молекулярні розміри та, як правило, є електронейтральними, тому вони не можуть бути включені до кристалічної ґратки кристалізуючого арсеніду галію.

Очевидно, що ймовірність взаємодії рідкісноземельного елемента з фоновими домішками залежить від співвідношення їх концентрацій у розплаві. Для забезпечення ефективної взаємодії концентрація ітербію в розплаві повинна бути не меншою, а краще більшою, ніж концентрація неконтрольованих домішок.

Оцінена концентрація донорних домішок, які можуть потрапити в епітаксійні шари, може досягати $N^{\text{SiD}} + N^{\text{SD}} + N^{\text{TeD}} \approx 2,0 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-3}$ [78], що є досить значною величиною. Концентрація типових акцепторних домішок становить близько $1,2 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-3}$ [78].

Концентрація ітербію в галієвому розплаві, використаному в наших експериментах, становить приблизно $(3-9) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, що є співмірним із концентрацією неконтрольованих домішок, з урахуванням їх коефіцієнтів сегрегації.

Отже, можна вважати, що за таких умов забезпечується ефективна взаємодія ітербію з неконтрольованими домішками в розчині-плаві. Зрозуміло, що така взаємодія відбувається з однаковою ймовірністю в усьому об'ємі розплаву, тому епітаксійні шари формуються з однорідним розподілом електронів по товщині. Цьому також сприяє сталість швидкості кристалізації шару. На відміну від цього, у початковий момент після контакту розчину-плаву галію з підкладкою процес кристалізації відбувається дещо інакше.

У низькотемпературному варіанті рідкофазної епітаксії зазвичай використовується пересичений на $5-10^\circ\text{C}$ за арсеном розчин-плав галію, що дозволяє забезпечити високу якість морфології поверхні кристалу. Коли пересичений розчин-плав вступає в контакт із підкладкою на початковому етапі росту, швидкість кристалізації епітаксійного шару є значно вищою, ніж у випадку використання насиченого розчину-плаву [79]. При кристалізації шару рівень пересичення поступово знижується, і система наближається до умов рівноважної кристалізації. За низьких температур епітаксії перехідний процес триває приблизно 30–60 секунд. За цей час може формуватися перехідний шар певної товщини.

При кристалізації шару за високих швидкостей зниження температури процес входження домішок із розплаву до твердої фази відбувається дещо по-іншому. Визначальну роль у цьому процесі відіграє ефективний коефіцієнт сегрегації домішок, який залежить від природи елемента, температури та кінетичних умов росту.

Ефективний коефіцієнт сегрегації домішок визначається формулою 3.1.

$$k_{eff} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp(- (V_{cry} \cdot \delta) / D^L)}, \quad 3.1$$

де:

k_{eff} - ефективний коефіцієнт розподілу домішки (ефективний коефіцієнт сегрегації);

k_0 - рівноважний коефіцієнт розподілу домішки;

V_{cry} - швидкість кристалізації, мкм/с;

δ - товщина дифузійного шару, мкм;

D^L - коефіцієнт дифузії домішки в рідкій фазі, мкм²/с;

Ефективний коефіцієнт сегрегації домішки за умов технологічного процесу в одному й тому самому температурному діапазоні та при використанні однакового розчинника (а отже, за сталих значень δ та D^L) залежить виключно від швидкості кристалізації, яка входить у відповідне рівняння як аргумент експоненціальної залежності. Саме вона є визначальним чинником, що впливає на значення ефективного коефіцієнта розподілу домішок.

Відповідно до цього ефекту, зниження швидкості зниження температури в процесі кристалізації призводить до зменшення швидкості кристалізації, що згідно з формулою (3.1) викликає зменшення ефективного коефіцієнта сегрегації фонових домішок. Це, своєю чергою, призводить до короточасного підвищення концентрації фонових домішок у приконтатній області та, відповідно, збільшує ймовірність їх взаємодії з ітербієм.

Наслідком цих процесів є зменшення кількості неконтрольованих домішок, які можуть бути включені до епітаксійного шару, що, відповідно, сприяє формуванню різкішої межі розподілу між шарами.

3.3. Вплив легування рідкісноземельних елементів та алюмінію на кристалічну структуру низькотемпературного арсеніду галію.

Комплексне легування рідкісноземельними елементами, зокрема ітербієм (Yb), у поєднанні з ізовалентним домішком алюмінію (Al), справляє значний вплив на кристалічну структуру GaAs, вирощеного при понижених температурах методом рідиннофазної епітаксії (НТ-РФЕ). Такий підхід дозволяє модифікувати не лише електрофізичні властивості матеріалу, але й безпосередньо впливати на структурні властивості епітаксійного шару.

Ітербій, як хімічно активний рідкісноземельний елемент, має здатність до утворення міцних хімічних зв'язків із киснем, сіркою, телуrom та іншими типовими фоновими домішками, що присутні в GaAs навіть за умов високої чистоти компонентів. При взаємодії з цими домішками утворюються електронейтральні комплекси (наприклад, оксиди або інтерметаліди), які не можуть бути інкорпоровані в кристалічну решітку через свої розміри чи електричну нейтральність. Це зменшує концентрацію точкових дефектів у епітаксійному шарі та покращує його структурну однорідність.

Алюміній, незважаючи на відсутність власної донорно-акцепторної активності в даній системі при низьких концентраціях, виконує роль стабілізатора підґраткової симетрії, а також сприяє рекомбінації надлишкових вакансій у ґратці. Він, імовірно, заміщає атоми галію у відповідній підґратці, підвищуючи термічну стабільність шару та зменшуючи ймовірність виникнення кластерів точкових дефектів.

Рентгеноструктурні дослідження зразків, вирощених за різних концентрацій Yb, показали суттєві зміни у параметрах відбиття рентгенівських променів. Так, для зразків з концентрацією $\text{Yb} \approx (3.0\text{--}3.2) \cdot 10^{-3}$ ат.% та $\text{Al} \approx 1.0 \cdot 10^{-3}$ ат.% спостерігається мінімальне значення напівширини ω -сканування ($\sim 17\text{--}19$ сек) і максимальна інтенсивність піку (> 800 тис. імп/сек), що вказує на високу кристалічну досконалість. При збільшенні концентрації ітербію до $4.2\text{--}4.5 \cdot 10^{-3}$ ат.%

фіксується помітне розширення піку до 65.8 сек, що свідчить про генерацію додаткових дислокацій та інших структурних дефектів.

Мікроструктурний аналіз (наприклад, за допомогою ТЕМ або АФМ) у перспективі може підтвердити вплив Yb на механізм зародження нових кристалічних доменів у початковій стадії росту шару. Існує ймовірність того, що Yb виконує роль гетероепітаксійного центру, локально змінюючи енергію поверхні росту, що призводить до формування доменів з меншою густиною дефектів або дислокацій.

Таким чином, оптимізація концентрацій Yb та Al дозволяє не лише очищати GaAs від фонових домішок, але й впливати на мікроструктурні параметри кристалу, підвищуючи його придатність до використання в структурно чутливих приладах, зокрема фотодетекторах, гетеропереходах і структурах для терагерцового випромінювання. Це відкриває можливості для тонкого регулювання параметрів росту та селективного формування активних зон у приладових структурах на основі НТ-GaAs.

У подальших дослідженнях доцільно розширити спектр використовуваних рідкісноземельних домішок (наприклад, додати ітрій або європій) і порівняти їх вплив на кристалічну структуру GaAs у широкому діапазоні температур та охолоджувальних режимів. Також важливо оцінити довготривалу стабільність структур, що містять Yb+Al, при термоцикуванні, для прогнозування їх експлуатаційної надійності.

Висновки до розділу 3

Запропонована стратегія комплексного легування НТ-GaAs рідкісноземельним елементом ітербієм у поєднанні з ізовалентною домішкою алюмінію дозволяє досягти формування електрично напівізолюючих шарів з концентрацією носіїв $(1-3) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ та питомим опором до $10^6-10^7 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Рідкісноземельна домішка виконує функцію геттерування фонових домішок (O, S, Te), утворюючи електронейтральні комплекси, що не інкорпорується в кристалічну решітку, чим знижують загальну дефектність та покращують структурну однорідність.

1. Показано, що при підвищенні концентрації Yb у присутності Al можлива інверсія типу провідності з n- на p-тип. Це відкриває шлях до формування гетероструктур типу n^+-i-p , що суттєво спрощує технологію виготовлення приладів. Контрольований перехід між типами провідності досягається за рахунок зсуву положення рівня Фермі у присутності глибоких центрів, пов'язаних з комплексами Yb-Al.

2. За результатами C-V профілометрії підтверджено можливість формування чітких електричних меж у структурах типу s.i. GaAs/n-GaAs. Комплексне легування сприяє зміні коефіцієнтів сегрегації неконтрольованих домішок, що, впливає на їх розподіл по товщині шару і в результаті формує відповідний профіль електропровідності в епітаксійних структурах, що відкриває шлях до створення складних гетероструктур із прогнозованими електрофізичними властивостями без застосування додаткового іонного легування або опромінення.

3. Підтверджено, що застосування змінної швидкості охолодження ($5-14 \text{ }^\circ\text{C/хв}$) у поєднанні з керованим легуванням забезпечує високу повторюваність параметрів шарів, що важливо для серійного виробництва приладових напівпровідникових структур.

РОЗДІЛ 4

ФОРМУВАННЯ ВИСОКООМНОГО НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО АРСЕНІДУ ГАЛІЮ КРИСТАЛІЗОВАНОГО ЗА НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР МЕТОДОМ РФЕ ДЛЯ ПРИЛАДОВИХ СТРУКТУР ТЕРАГЕРЦОВОГО ДІАПАЗОНУ.

4.1. Кристалізація високоомного низькотемпературного арсеніду галію з використанням легування алюмінієм та диспрозієм.

В цілях дослідження впливу комплексного легування рідкісноземельними елементами та алюмінієм було проведено дві серії експериментів. В першій серії експериментів епітаксіальні шари низькотемпературного арсеніду галію формувались в температурному діапазоні (520-405°C), а в другій серії експериментів кристалізація шарів проводилась в інтервалі температур (630-550°C). Вибір двох температурних діапазонів обґрунтовувався необхідністю оцінити вплив температури кристалізації на формування електрофізичних параметрів шарів під впливом комплексного легування рідкісноземельним елементом та алюмінієм.

Епітаксіальні шари GaAs формувалися в графітовій касеті з розплавленого Ga (99,9999 %, СМК Ltd) та полікристалічного GaAs (99,9999 %, СМК Ltd) з концентрацією вільних електронів $(5-7) \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Зразки кристалізувались на <100>-орієнтованих напівізолюючих підкладках GaAs (1×10^7) $\Omega \cdot \text{см}$. Для легування використовувались Al(99,9999), так і Dy (99,999), які додавалися до розплаву галію безпосередньо перед завантаженням касети.

Швидкість охолодження становила 1,5 °C/хв. Ростовий проміжок у всіх експериментах становив 1 мм. У таблиці 4 наведено основні параметри епітаксійних структур n GaAs - si GaAs кристалізованих в температурному діапазоні (520-405°C).

Табл. 4. Основні параметри n GaAs - si GaAs епітаксійних структур, легованих різними домішками.

№	Легуючі домішки			Концентрація електронів, см^{-3} (300K)	Питомий опір, $\Omega \cdot \text{см}$ (300K)	Товщина епітаксійного шару НТ-GaAs, мкм
	Al, ат %	Dy, ат %	Te, ат %			
GF5	—	—	—	$8,2 \cdot 10^{17}$	5,1	5,2
GF 6	$2,1 \cdot 10^{-4}$	—	—	$5,5 \cdot 10^{17}$	8,3	5,4
GF 8	—	—	$3,5,0 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{18}$	0,3	5,7
GF16	$1,0 \cdot 10^{-3}$	—	—	$1,2 \cdot 10^{17}$	30,6	5,6
GF17	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	—	$4,8 \cdot 10^{16}$	$3,1 \cdot 10^3$	5,4
GF23-1	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	—	$2,0 \cdot 10^{16}$	$8,1 \cdot 10^3$	5,7
GF23-2	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	—	$6,7 \cdot 10^{15}$	$1,3 \cdot 10^4$	5,9

Як видно із таблиці 1 збільшення концентрації алюмінію призводить до зменшення концентрації електронів до $1,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ у порівнянні із нелегованим алюмінієм зразка. Додавання в розплав галію одночасно алюмінію та диспрозію спричиняє значне зменшення концентрації електронів аж до $1,0 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Із зменшенням концентрації електронів в шарах зростає питомий опір аж до $1,3 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{см}$.

В таблиці 5 приведені деякі технологічні дані та електрофізичні параметри шарів НТ-GaAs отриманих в температурному діапазоні (630-550) °C методом рідкофазної епітаксії.

Табл. 5. Основні параметри досліджених n GaAs - si GaAs епітаксійних структур, легованих різними домішками.

№	Легуючі домішки			Концентрація електронів, см^{-3} (300K)	Питомий опір, $\Omega \cdot \text{см}$ (300K)	Товщина епітаксійного шару HT-GaAs, мкм
	Al, ат %	Dy, ат %	Te, ат %			
LT04	—	—	—	$8,2 \cdot 10^{17}$	5,1	5,2
LT05	$2,1 \cdot 10^{-4}$	—	—	$5,5 \cdot 10^{17}$	8,3	5,4
LT06	—	—	$3,5,0 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{18}$	0,3	5,7
LT07	$1,0 \cdot 10^{-3}$	—	—	$1,2 \cdot 10^{17}$	30,6	5,6
LT08	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	—	$3,8 \cdot 10^{16}$	$3,1 \cdot 10^4$	5,4
LT09	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	—	$1,0 \cdot 10^{15}$	$4,7 \cdot 10^5$	5,7
LT10	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$8,2 \cdot 10^{16}$	$9,5 \cdot 10^3$	5,9

Взагалом підвищення температури епітаксії призводить до формування епітаксійних шарів з меншою концентрацією електронів та більшим питомим опором.

Для забезпечення ефективної роботи модулятора, випромінювача або детектора в терагерцовому діапазоні фотопровідний матеріал повинен мати субпікосекундний час життя носіїв заряду та високий темновий опір. Типова товщина шару складає 1–3 мкм. На сьогодні найбільш вивченими та перспективними матеріалами для терагерцових пристроїв є арсенід галію (GaAs) та арсенід індію-галію (InGaAs). Основним методом формування таких матеріалів є низькотемпературна молекулярно-променева епітаксія (НТ-МПЕ).

Зниження температури росту з традиційних значень 500–600 °C до 150–200 °C призводить до вбудовування надлишкового нестехіометричного арсеніду у кристалічну ґратку, переважно у формі точкових дефектів [89]. НТ-GaAs, що

містить надлишковий арсен, виявляє унікальні фізичні властивості, такі як висока питомо опірність до 10^8 Ом·см та надкороткий час життя нерівноважних носіїв заряду — приблизно 1 пс.

Основними типами дефектів, що визначають властивості НТ-GaAs, кристалізованого методом НТ-МПЕ, є антиструктурні дефекти — атоми арсену в підрешітці галію (As_Ga), вакансії галію (V_Ga) та інтерстиційні атоми арсену (As_i). Формування таких дефектів зумовлене сприятливим співвідношенням ковалентного радіуса атома As (0,180 нм) та розміру тетраедричної інтерстиційної позиції в ґратці GaAs (0,104 нм) [90-95].

При низьких температурах росту концентрація антиструктурних дефектів As_Ga є найвищою серед усіх типів дефектів і може досягати $\sim 1,2 \cdot 10^{20}$ см⁻³. Концентрація вакансій галію V_Ga становить близько $3 \cdot 10^{17}$ см⁻³, а інтерстиційного арсену As_i — приблизно $1 \cdot 10^{19}$ см⁻³. Загальна надлишкова концентрація арсену в НТ-GaAs може досягати 1,5 ат.%, (приблизно $3,3 \cdot 10^{20}$ атомів/см³) [95-104], що перевищує рівноважну межу розчинності арсену при температурах 150–200 °С на кілька порядків, свідчаючи про суттєво нерівноважний характер дефектного стану у НТ-шарах.

Наявність надлишкового арсену (~1,5 ат.%) зумовлює тетрагональне викривлення ґратки та збільшення параметра ґратки шару відносно підкладки. У результаті цього на межі НТ-GaAs/GaAs виникають механічні напруження, що сприяють формуванню дислокацій невідповідності. Дислокації слугують пастками для кластерів різної природи, які утворюють глибокі рівні в забороненій зоні та спричиняють швидку безрадіаційну рекомбінацію електронно-діркових пар за час менше ніж 1 пс [104-110].

Таким чином, процес росту при ультранизьких температурах призводить до утворення матеріалу з надзвичайно високою густиною дефектів як донорного, так і акцепторного характеру, які розташовані поблизу середини забороненої зони GaAs. При значній концентрації таких дефектів рівень Фермі стабілізується

поблизу цих енергетичних рівнів, що призводить до компенсації носіїв заряду, зниження концентрації електронів і дірок та, відповідно, до формування шару з дуже високою питомою опірністю.

З іншого боку, для формування електрофізичних властивостей арсеніду галію, зокрема шарів з високою питомою опірністю, може бути використаний метод низькотемпературної рідкофазної епітаксії. Цей метод передбачає кристалізацію шарів із галієвих розчинів-плавів, що одночасно леговані рідкісноземельним елементом та алюмінієм. Він є найбільш рівноважним серед інших технологічних підходів і не викликає викривлень кристалічної ґратки матеріалу.

Раніше було показано [110-112], що цей метод дає змогу отримати шари GaAs з низькою концентрацією носіїв заряду та високою рухливістю за певних оптимальних співвідношень концентрацій алюмінію та рідкісноземельного елемента в рідкій фазі.

При подальшому підвищенні концентрації рідкісноземельного елемента спостерігалось зниження рухливості, що свідчить про генерацію додаткових дефектів у шарах. Тому доцільним є проведення досліджень кристалізації шарів за підвищених концентрацій рідкісноземельного елемента з фокусом на його вплив на електрофізичні властивості GaAs, зокрема на питомий опір, а також дослідження впливу терагерцового випромінювання на такі зразки.

4.2. Дослідження кристалізації шарів низькотемпературного арсеніду галію отриманих за підвищених концентрацій рідкісноземельного елемента у розплаві галію.

Зразки, використані в цьому дослідженні, були вирощені методом низькотемпературної рідкофазної епітаксії (НТ-РФЕ). Епітаксійні шари GaAs формувалися в графітовій касеті з розплаву галію (чистота 99,9999 %, СМК Ltd) і полікристалічного арсеніду галію (чистота 99,9999 %, СМК Ltd), з концентрацією вільних електронів $(5-7) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

Отримані зразки містили n- або р-тип епітаксійні шари GaAs товщиною 2–4 мкм, які були осаджені на підкладках з орієнтацією (100), виготовлених із напівізолюючого GaAs з питомим опором близько $1 \cdot 10^7 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Підкладки були вирощені з галієвих розчинів-плавів, легованих диспрозієм (Dy) у концентраційному діапазоні $(0-5,0) \cdot 10^{-2} \text{ ат. \%}$ та алюмінієм (Al) у межах $(2,1-3,8) \cdot 10^{-4} \text{ ат. \%}$. Обидві домішки — як Al, так і Dy — додавалися до розплаву галію безпосередньо перед завантаженням касети. Температурний діапазон росту епітаксійних шарів становив 620–540 °C, а швидкість охолодження — 1,5 °C/хв. Величина зазору між підкладкою та розчином у всіх експериментах складала 1 мм. Електрофізичні властивості епітаксійних шарів досліджувалися методом Ван-дер-Пау.

Профілі розподілу концентрацій носіїв заряду та їх рухливості в шарах GaAs залежно від концентрацій диспрозію та алюмінію в галієвому розчині-плаві наведено на рисунках 4.1(a) та 4.1(b). Характерною особливістю обох типів профілів, отриманих для зразків, легованих диспрозієм, а також одночасно диспрозієм та алюмінієм, є зниження концентрації електронів зі зростанням концентрацій диспрозію й алюмінію в галієвому розплаві, а також інверсія типу провідності за досягнення певних критичних концентрацій рідкісноземельного елемента в розплаві.

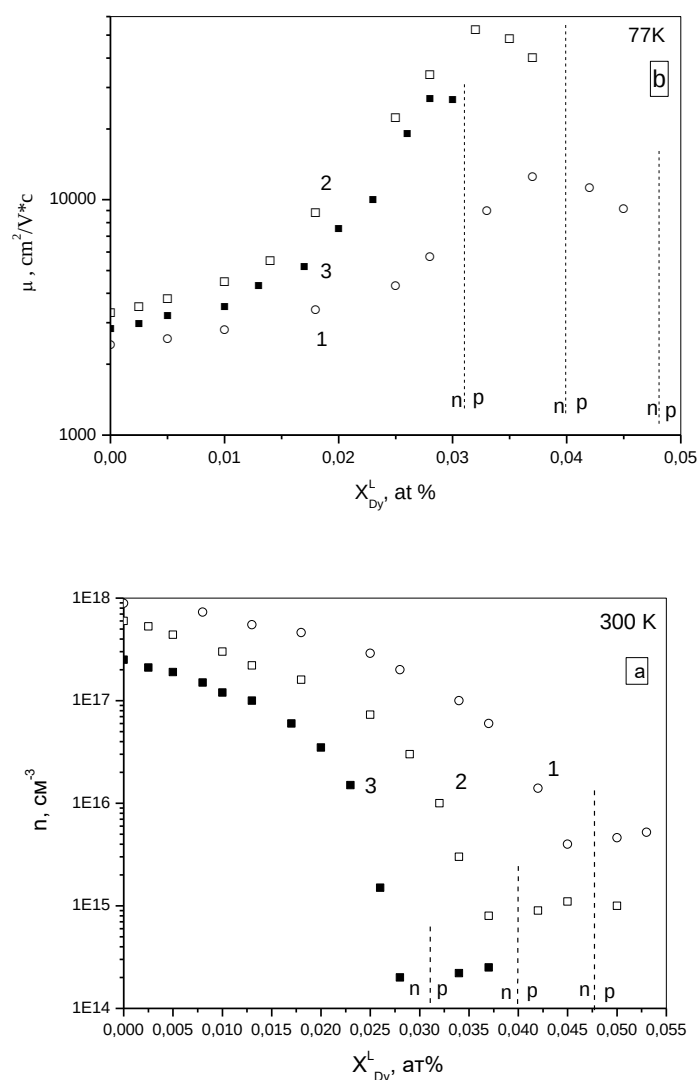


Рис. 4.1. Профілі концентрації електронів (а) та їхньої рухливості (б) в епітаксійних шарах GaAs, отриманих з галієвих розплавів, легованих диспрозієм при фіксованих концентраціях алюмінію: 1 - $x_{Al}^L = 0$; 2 - $x_{Al}^L = 2,1 \cdot 10^{-4}$ ат. %; 3 - $x_{Al}^L = 3,8 \cdot 10^{-4}$ ат. %.

Додавання до розплаву лише алюмінію знижує фонову концентрацію електронів в епітаксійних шарах з $(7-8) \times 10^{17}$ см⁻³ до $(1-3) \times 10^{17}$ см⁻³. При одночасній присутності в розплаві як диспрозію, так і алюмінію точка інверсії типу провідності в шарах зміщується вліво — у бік менших концентрацій рідкісноземельного

елемента в галієвому розплаві. Причому це зміщення стає помітнішим із підвищенням концентрації алюмінію в розплаві (криві 2 та 3 на рисунку 4.1(a)). Найменші значення концентрації електронів досягаються у шарах поблизу точки інверсії типу провідності. Зміна концентрації дірок у шарах, легованих диспрозієм та одночасно диспрозієм і алюмінієм, є значно меншою, ніж відповідні зміни електронної концентрації.

Зменшення концентрації електронів супроводжується істотним зростанням їхньої рухливості (рисунок 4.1(b)) порівняно з шарами, легованими лише рідкісноземельними елементами. У шарах GaAs, отриманих з розплавів, одночасно легованих Dy та Al, рухливість електронів при 77 К досягає значень близько 50 000 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. У всіх епітаксійних шарах, легованих диспрозієм та одночасно диспрозієм і алюмінієм, спостерігається аномальна поведінка рухливості: зі зростанням концентрації диспрозію в галієвому розплаві рухливість різко зростає, однак при наближенні до точки інверсії провідності вона знижується.

На основі даних, наведених на рисунках 4.1(a) і 4.1(b), спостерігається ефект посиленого гетерування домішок диспрозієм у присутності алюмінію. Цей ефект полягає в тому, що за одночасного введення Al і Dy у галієвий розплав концентрація електронів у шарах GaAs знижується значно сильніше, ніж у випадку легування лише диспрозієм.

Цікавим є також характер поведінки питомого опору в епітаксійних шарах GaAs (AlGaAs), отриманих із розплавів, легованих алюмінієм та диспрозієм (рисунок 4.2). У шарах, легованих лише диспрозієм (крива 1), питомий опір зростає зі збільшенням концентрації диспрозію: для нелегованих n-типових шарів питомий опір становить $2,4 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ і підвищується до $4 \cdot 10^{-1} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ при зростанні концентрації Dy у розплаві до $4,5 \cdot 10^{-2} \text{ ат. \%}$. Для p-типових шарів, які формуються внаслідок інверсії провідності за концентрацій Dy понад $4,5 \cdot 10^{-2} \text{ ат. \%}$, питомий опір досягає $5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$.

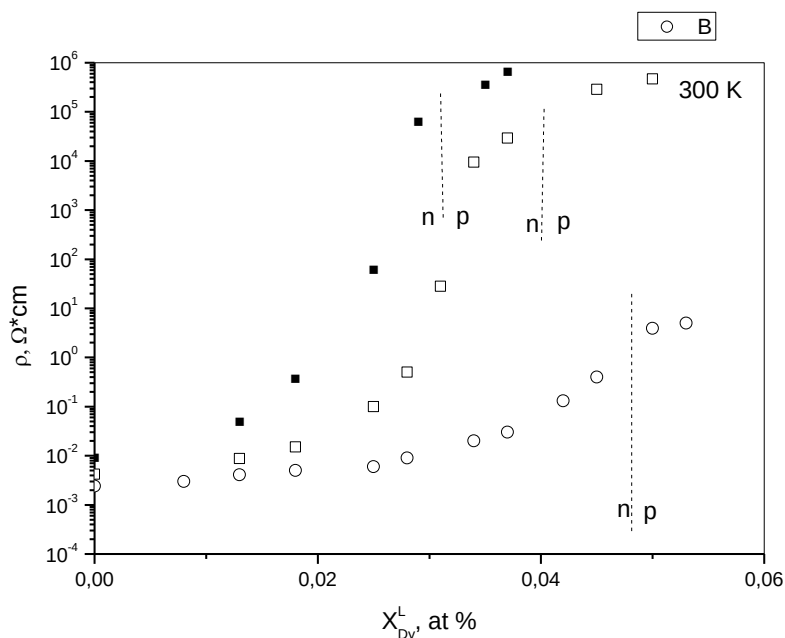


Рис. 4.2. Залежність питомого опору шарів GaAs та $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ від концентрації Dy у галієвому розчині-плавi: 1 - $x_{\text{Al}}^{\text{L}} = 0$; 2 - $x_{\text{Al}}^{\text{L}} = 2,1 \cdot 10^{-4}$ ат. %; 3 - $x_{\text{Al}}^{\text{L}} = 3,8 \cdot 10^{-4}$ ат. %.

Додавання алюмінію до галієвого розплаву суттєво змінює поведінку питомого опору в шарах GaAs (AlGaAs) (рис. 4.2, криві 2 та 3). Чим вища концентрація алюмінію в розплавi, тим більш вираженим є зростання питомого опору шарів при однакових концентраціях диспрозію.

Криві 2 та 3 умовно поділяються на дві ділянки. Перша відповідає концентраціям диспрозію до $2 \cdot 10^{-2}$ ат. %, а друга — вищим за це значення. У першій ділянці зростання концентрації Dy супроводжується незначним збільшенням питомого опору. У другій ділянці спостерігається різке зростання опору: до $(1,4\text{--}4) \cdot 10^4$ Ом·см для шарів з провідністю n-типу та до $(1,6\text{--}7) \cdot 10^5$ Ом·см для шарів p-типу (рис. 4.2, криві 2 і 3).

Концентрація алюмінію в галієвому розплавi в обох серіях експериментів становила $2,1 \cdot 10^{-4}$ ат. % та $3,8 \cdot 10^{-4}$ ат. %. За таких умов формуються тверді розчини

$\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{As}$ і $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$ відповідно. Шари $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{As}$ практично не відрізняються за властивостями від GaAs , тоді як $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$ мають дещо меншу рухливість (крива 3, рис. 4.2).

На основі отриманих залежностей видно, що існують критичні концентрації Du у галієвому розплаві $(3,5-4) \cdot 10^{-2}$ ат. %, при яких досягаються максимальні значення рухливості електронів у шарах $n\text{-GaAs}$ (AlGaAs) (рис. 4.1(b), криві 1 і 2). Вище цього порогу рухливість зменшується, однак питомий опір різко зростає — до 5 порядків (рис. 4.2, криві 1 і 2).

Збільшення вмісту Al у розплаві призводить до його більшого включення у твердий розчин $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. У результаті відбувається подальше зниження концентрації електронів в епітаксійному шарі. Водночас через розширення забороненої зони зростає ефективна маса електрона, що призводить до зменшення його рухливості. Таким чином, одночасне легування галієвого розплаву оптимальними концентраціями алюмінію та диспрозію дозволяє отримувати шари HT-GaAs з високою питомою опірністю.

На основі наведених вище результатів можна запропонувати модель, що пояснює вплив комплексного легування на властивості епітаксійних шарів GaAs . Основними фоновими домішками в GaAs є кисень та кремній [93]. Кисень є донором, тоді як кремній проявляє амфотерні властивості і за температур нижчих за 870°C переважно займає вакансії в галієвій підрешітці, поводячись як донор.

За даними високотемпературного відпалу [113-117] у розплавах індію та галію, легованих Du і $\text{Al} + \text{Du}$, формуються прості або подвійні оксиди цих елементів, які завдяки малій густині спливають на поверхню розчину-плаву. Це суттєво зменшує надходження кисню до епітаксійного шару, ефективно «очищуючи» його. Зменшення вмісту кремнію в шарах було достовірно зафіксовано методом низькотемпературної фотолюмінесценції на основі аналізу спектрів PL у шарах GaAs , отриманих із розплавів, легованих ітерієм [117-122].

Таким чином, у галієвих розплавах, легованих рідкісноземельними елементами, відбувається ефективна взаємодія з переважно донорними фоновими домішками, що супроводжується утворенням хімічних сполук. Великі молекули цих сполук не можуть вбудовуватись у кристалічну ґратку GaAs, що призводить до очищення шарів. Це підтверджується зменшенням концентрації електронів та різким зростанням їх рухливості.

Такий процес, імовірно, відбувається на першій стадії росту — при концентраціях Ду до $4 \cdot 10^{-2}$ ат. % у розплаві. За вищих концентрацій рухливість зменшується (рис. 4.1(а), крива 1), що вказує на формування додаткових дефектів[96].

При перевищенні цього критичного значення диспрозій може вбудовуватись у міжвузлові положення або займати вакансії арсену в ґратці, утворюючи акцепторні центри. Це більш імовірно, оскільки ріст GaAs відбувається за умов нестехіометрії (розчинник — елемент III групи), тому концентрація вакансій арсену перевищує концентрацію вакансій галію.

Ду може взаємодіяти з вакансіями галію або арсену, формуючи глибокі локалізовані рівні. Це призводить до стабілізації рівня Фермі поблизу середини забороненої зони, зменшуючи концентрацію носіїв заряду. За високих концентрацій Ду також зростає кількість структурних дефектів, що знижує рухливість і підвищує питомий опір. Це підтверджується збільшенням питомого опору на порядок — з 0,4 до 4–5 Ом·см — у шарах, кристалізованих із розплавів з вмістом Ду понад $4 \cdot 10^{-2}$ ат. % (рис. 4.2, крива 1).

У присутності алюмінію в розплаві формування електрофізичних властивостей шарів GaAs відбувається інакше. Алюміній має такий самий ковалентний радіус, як галій (1,25 нм) і належить до III групи. Ковалентний радіус диспрозійу — 1,59 нм — значно більший, тому малоімовірно, що він займе вузли галієвої підрешітки. Це зменшує ймовірність заміщення кремнію в цих положеннях.

Під час кристалізації з розплавів, що містять Al і Du, алюміній вбудовується в підрешітку галію, займаючи відповідні вакансії та утворюючи тверді розчини. Фоновий кремній, який також займає ці вакансії, залишається в розплаві й не утворює електрично активних центрів. Це призводить до зменшення концентрації носіїв і зростання рухливості у порівнянні з шарами, легованими лише диспрозієм (рис. 4.1(b), криві 2 і 3).

Частина атомів алюмінію взаємодіє з атомами кисню з утворенням оксидів. Тому при однакових концентраціях Du, у присутності Al через його взаємодію з киснем надлишкові атоми Du не зв'язуються з киснем, а вбудовуються у підрешітку арсену, формуючи акцепторні центри. Чим вища концентрація алюмінію — тим вища ймовірність такого процесу.

Результатом перерозподілу домішок між підрешітками, формування акцепторних центрів та складних дефектних комплексів за участю інтерстиційного Du і вакансій арсену є різке зростання питомого опору шарів - до $6 \cdot 10^5$ Ом·см (рис. 4.2, криві 2 і 3).

4.3. Дослідження впливу терагерцового випромінювання на властивості низькотемпературного арсеніду галію отриманого за різних температур.

Дослідження впливу терагерцового випромінювання проводилось на зразках отриманих у двох температурних діапазонах.

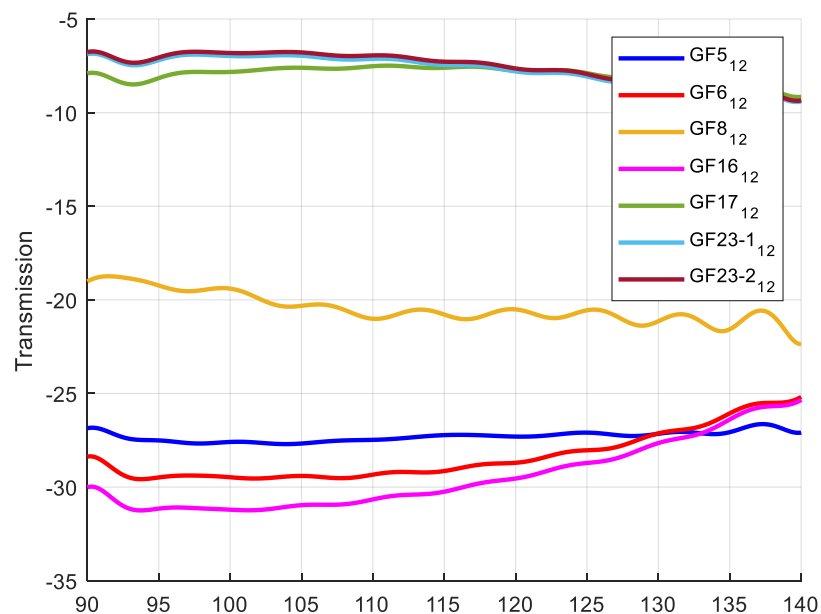
Для застосувань у приладах HT-GaAs повинен мати певний рівень пропускання терагерцового випромінювання, щоб забезпечити модуляцію його провідності під впливом оптичного випромінювання або інжекції носіїв між смужковими контактами р- і n-типу провідності, сформованими на поверхні HT-GaAs. Пропускання тим вище, чим більший питомий опір напівпровідникового матеріалу.

Для вибору найбільш підходящих для цього завдання зразків HT-GaAs, отриманих методом низькотемпературної рідко фазної епітаксії, були проведені дослідження в лабораторії Є. Ящишина, Antenna and Sub-THz Research Group,

Radiocommunication Division, Institute of Radioelectronics and Multimedia Technology, Faculty of Electronics and Information Technology, Warsaw University of Technology, Poland.

Вимірювання проводилися в діапазоні частот 80-145 ГГц з використанням квазіоптичної установки на основі векторного аналізатора (VNA) з кількома частотними розширювачами, що працюють в діапазоні VDI WR-3.4, що дозволяє проводити вимірювання повних двопортових комплексних параметрів розсіювання. Квазіоптична частина складається з двох рупорних антен з високим коефіцієнтом підсилення та набору дзеркал. Перед вимірюваннями квазіоптична установка була точно налаштована, а VNA з частотними розширювачами відкалібровано стандартним методом TRL (люмінесценція з часовим розділенням). При цьому опорні площини перебували на кінцях хвильоводних портів обох частотних розширювачів.

На рис. 4.3. Приведені спектри пропускання та відбиття у терагерцовому діапазоні 80-145 GHz епітаксійних структур GaAs-Si GaAs кристалізованих у (520-405°C) [96].



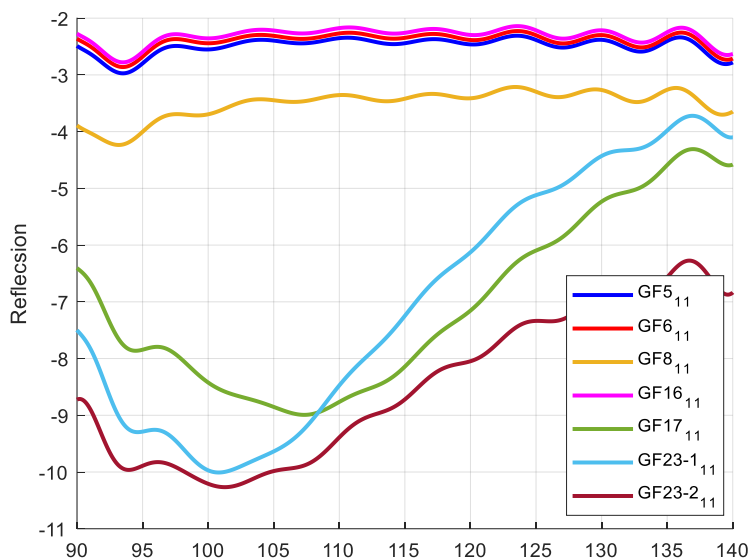


Рис. 4.3. Спектри пропускання та відбиття епітаксійних структур GaAs-Si GaAs у терагерцовому діапазоні 80-145 GHz, де S_{11} та S_{22} — коефіцієнти відбиття, а S_{21} та S_{12} — коефіцієнти пропускання.

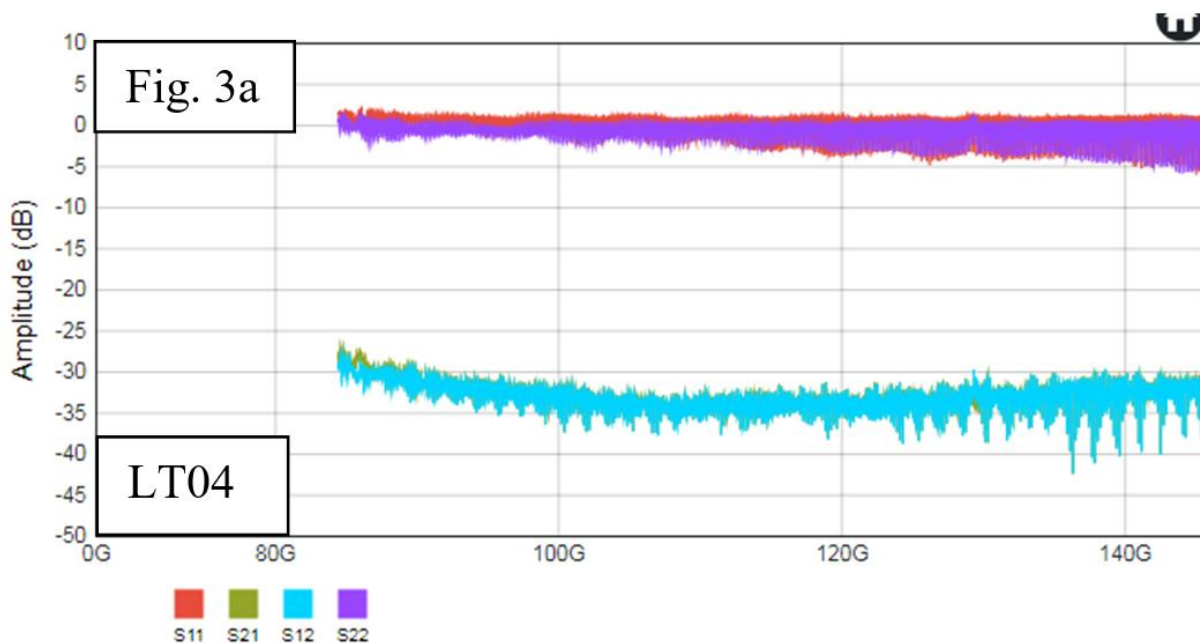
Як видно із спектрів пропускання та відбивання досліджених зразків найбільше пропускання (на рівні 6-7 dB) досягається в зразках (GF23-2, GF23-1, GF5), що характеризуються низькою концентрацією носіїв заряду.

Основні параметри досліджуваних зразків наведено в таблиці 6.

Таблиця 6. Основні параметри досліджуваних епітаксійних структур GaAs – Si:GaAs, отриманих методом низькотемпературної рідкофазної епітаксії

№	Легуюча домішка		Власний опір, $\Omega \cdot \text{см}$	Товщина епітаксійного шару НТ GaAs, μm	Спектри відбивання та поглинання
	Al, ат%	Dy, ат%			
LT 04	—	—	5,1	5,2	Fig. 3a
LT 10	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	$9,5 \cdot 10^3$	5,9	Fig. 3b
LT 09	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$4,7 \cdot 10^5$	5,7	Fig. 3c
si GaAs	—	—	$1 \cdot 10^7$	370	Fig. 3d

Епітаксійні шари арсеніду галію LT 04, LT 09 та LT 10 були вирощені на поверхні напівізолюючої підкладки з арсеніду галію, легованої кремнієм (Si:GaAs), з питомим опором $\approx 1 \cdot 10^7$ Ом·см та кристалографічною орієнтацією $(100) \pm 0,5^\circ$, наданою компанією *Wafer Technologies LTD* (Велика Британія). Для дослідження були відібрані шари з питомим опором, що зростав від $9,5 \cdot 10^3$ Ом·см до $4,7 \cdot 10^5$ Ом·см. Збільшення питомого опору було досягнуто шляхом легування галієвого розплаву диспрозієм, а також одночасного легування диспрозієм та алюмінієм відповідно до результатів, наведених на рисунку 4.4 [96] та 4.5 [96].



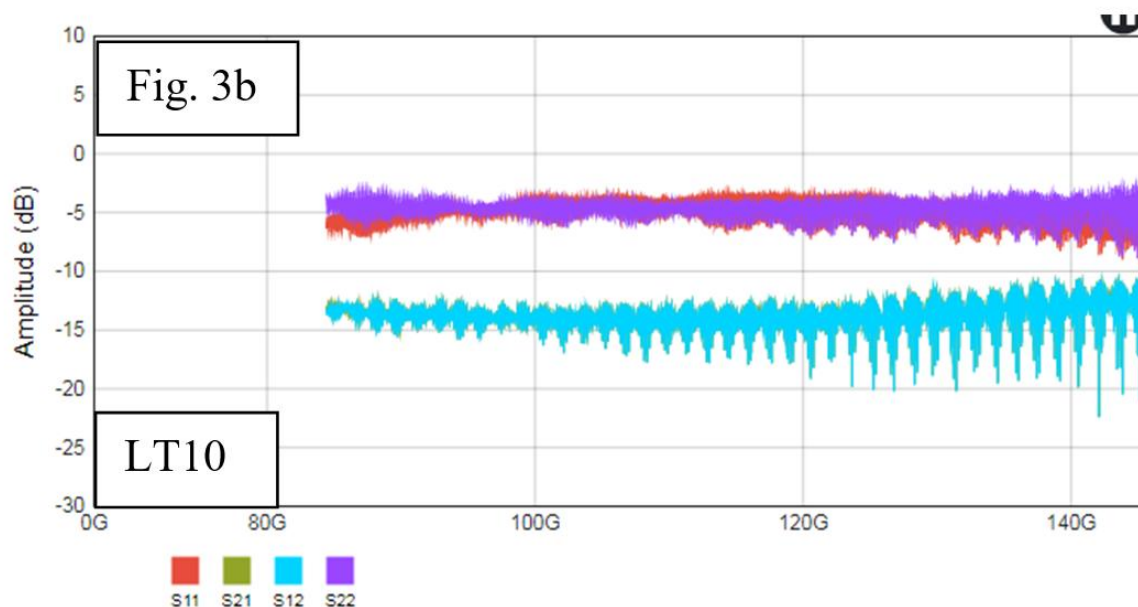
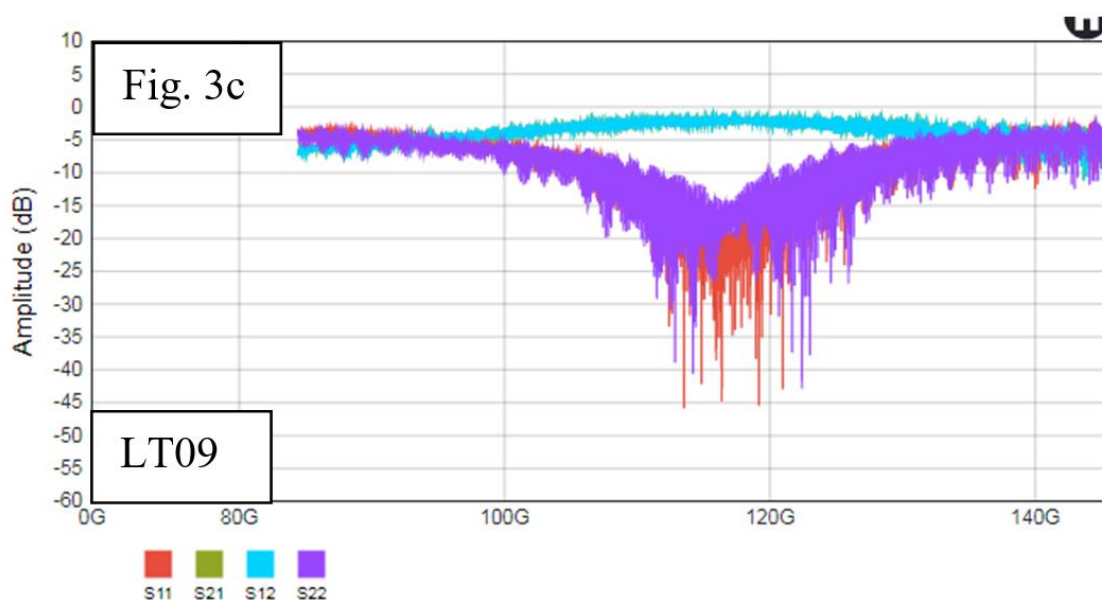


Рисунок 4.4 Спектри пропускання та відбиття епітаксійних структур GaAs – Si:GaAs у терагерцовому діапазоні частот 80–145 ГГц, де S_{11} та S_{22} — коефіцієнти відбиття, а S_{21} та S_{12} — коефіцієнти пропускання.



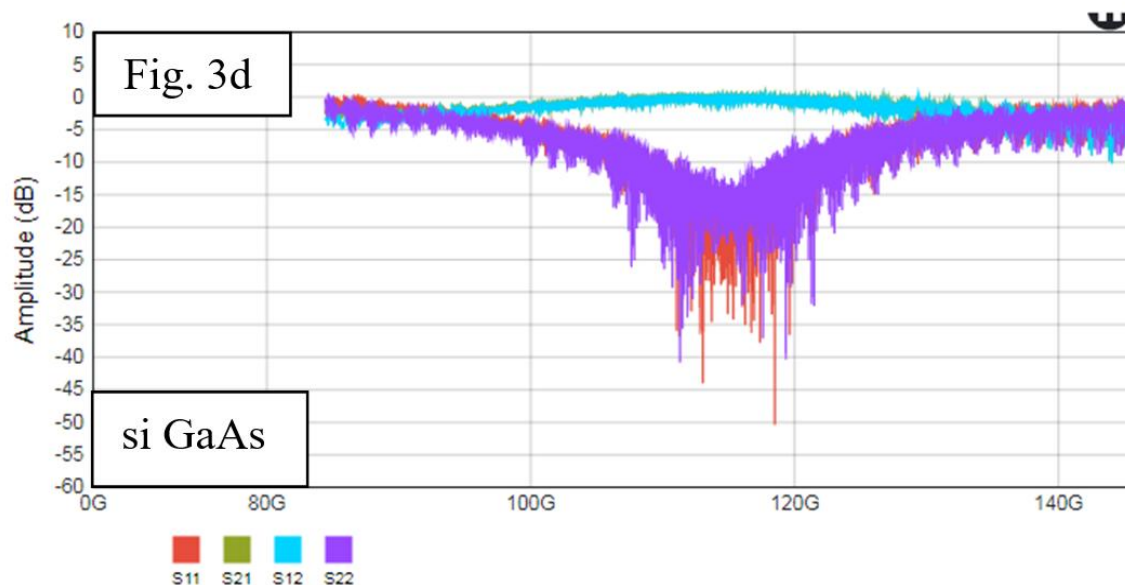


Рисунок 4.5 Спектри пропускання та відбиття епітаксійних структур GaAs – Si:GaAs у терагерцовому діапазоні частот 80–145 ГГц, де S_{11} та S_{22} — коефіцієнти відбиття, а S_{21} та S_{12} — коефіцієнти пропускання.

Порівняння рисунків 4.4(a) та 4.4(b) показує, що поглинання терагерцового сигналу є значним — на рівні 30–35 дБ — для зразка LT 04 із низьким питомим опором. Із зростанням питомого опору до $9,5 \cdot 10^3$ Ом·см поглинання терагерцового сигналу зменшується до 15 дБ. У зразку LT 09, який характеризується найвищим питомим опором $4,7 \cdot 10^5$ Ом·см, поглинання практично відсутнє (рис. 4.5(c)). Для порівняння на рисунку 4.5(d) подано спектр пропускання-відбиття, отриманий від напівізолюючої підкладки з арсеніду галію, параметри якої наведено в таблиці 6. Помітно, що вигляд цих спектрів практично ідентичний. Це підтверджує припущення, що комплексне легування галієвого розплаву алюмінієм та диспрозієм у кількостях, які спричиняють інверсію типу провідності шарів GaAs, може призводити до формування додаткових дефектів, що суттєво впливають на їх електрофізичні властивості[97-101]. Отримані результати є важливими для

оптимізації властивостей матеріалів у напівпровідникових структурах, де необхідне керування електричним опором.

Висновки до розділу 4

1. Встановлено, що у шарах GaAs, отриманих з розплавів, одночасно легованих Dy та Al, рухливість електронів при 77 К досягає значень близько $50\,000\text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. У всіх епітаксійних шарах, легованих диспрозієм та одночасно диспрозієм і алюмінієм, спостерігається аномальна поведінка рухливості: зі зростанням концентрації диспрозію в галієвому розплаві рухливість різко зростає, однак при наближенні до точки інверсії провідності вона знижується.

2. Метод рідиннофазної епітаксії за низьких температур (НТ-РФЕ) із легуванням диспрозієм і алюмінієм дозволяє формувати епітаксійні шари НТ-GaAs з питомим опором до $4.7\cdot 10^5\text{ Ом}\cdot\text{см}$. Застосування такого легування сприяє глибокій компенсації фонових домішок, зменшенню концентрації носіїв та інверсії типу провідності за потреби. Це забезпечує стабільні характеристики шару при його подальшій інтеграції в приладові структури ТГц-діапазону.

3. Встановлено, що існують критичні концентрації Dy у галієвому розплаві $(3,5\text{--}4)\cdot 10^{-2}\text{ ат.}\%$, при яких досягаються максимальні значення рухливості електронів у шарах n-GaAs (AlGaAs). Вище цього порогу рухливість зменшується, однак питомий опір різко зростає аж до $10^5\text{ Ом}\cdot\text{см}$.

4. Аналіз спектрів коефіцієнтів пропускання та відбиття в діапазоні 80–145 ГГц засвідчив, що структури GaAs/Si-GaAs мають майже ідентичні спектральні характеристики, що підтверджує високу прозорість НТ-GaAs для ТГц-випромінювання. При цьому спостерігається зменшення поглинання ТГц-сигналу зі зростанням питомого опору шару, а для зразків із $\rho > 10^5\text{ Ом}\cdot\text{см}$ поглинання практично відсутнє.

5. Дослідження впливу багаторазового опромінення ТГц-імпульсами засвідчили відносну стабільність спектральних і електричних параметрів НТ-GaAs. Це свідчить про його придатність для застосування у фотоніці, зокрема в умовах інтенсивного періодичного збудження — наприклад, у ТГц-комутаторах, генераторах імпульсів, скануючих системах.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

Запропоновано підхід який базується на одночасному впливі змінної швидкості кристалізації на коефіцієнти сегрегації легуючих домішок та контрольованого введення в технологічне середовище рідкісноземельних та ізовалентних елементів, які в сукупності впливають на дефектну структуру формуючи високоомні шари низькотемпературного арсеніду галію.

При цьому:

1. Вперше розроблена технологія кристалізації високоомних епітаксійних шарів (10^5 - 10^6 Ом·см) низькотемпературного GaAs(AlGaAs) на підкладках GaAs методом рідкофазної епітаксії шляхом модуляції швидкості охолодження та введення в технологічне середовище диспрозію та алюмінію в оптимально підібраних співвідношеннях.
2. Досліджено вплив одночасного легування галієвих розплавів Dy та Al на електрофізичні властивості за низьких температур кристалізації. Встановлено, що існують критичні концентрації диспрозію у рідкій фазі більше котрих рухливість зменшується, а питомий опір різко зростає до 10^6 Ом·см, що може бути спричинено впровадженням диспрозію у кристалічну ґратку.
3. Розроблена технологія формування різких границь розділу в епітаксійних структурах n-GaAs-n⁺-GaAs шляхом застосування комплексного легування розплаву галію ітербієм та алюмінієм та одночасної модуляція швидкості зниження температури.
4. Використання в технологічному процесі кристалізації структури n-GaAs-n⁺-GaAs комплексного легування розплаву галію ітербієм та алюмінієм та модуляція швидкості зниження температури дозволяє отримати більш чітку межу розділу.
5. Розраховані залежності товщини епітаксiального шару GaAs при змінних швидкостях кристалізації від часу кристалізації із перенасиченого розчину-розплаву для різних рівнів переохолодження розплаву — 5°C, 10°C та 15°C.

Визначено, що за цих умов в температурному діапазоні (630-550) °C можна кристалізувати шари з максимальною товщиною 7,5 мкм, 10 мкм та 12 мкм відповідно. Розраховані результати добре узгоджуються з експериментальними даними.

6. Порівняльне дослідження спектрів пропускання-відбиття терагерцового сигналу в діапазоні частот 80-145 ГГц через епітаксійну структуру GaAs-si GaAs (підкладка) з питомим опором 5×10^5 Ом·см та напівізолюючу підкладку з арсеніду галію показало, що ці спектри практично ідентичні, а коефіцієнти пропускання S_{12} є близькі до нуля в обох випадках, що підтверджує можливість застосування у пристроях терагерцового діапазону шарів низькотемпературного арсеніду галію, отриманого шляхом легування розплавів галію алюмінієм і диспрозієм в оптимальних концентраціях.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Wu Y., Liu C., Huang X., Zhang Z., Chen J., Han Z. Terahertz science and technology in astronomy, planetary exploration, and Earth remote sensing // Research. – 2023. – Vol. 2023. – Article ID 0586. – DOI: 10.34133/research.0586.
2. Gupta R., Pethig T., Chan W. L. Selective detection enabled by terahertz spectroscopy and plasmonics // Trends in Analytical Chemistry. – 2024. – Vol. 170. – Article ID 116963. – DOI: 10.1016/j.trac.2024.116963.
3. Shalaby M., Hauri C. P. Spintronic sources of ultrashort terahertz electromagnetic pulses // arXiv preprint. – 2021. – arXiv:2112.03070. – [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://arxiv.org/abs/2112.03070>.
4. Hussain A., Khan M. F., Irfan M., Khan M. S., Bilal M., Zulfiqar M. A review on advancement of materials for terahertz applications // Discover Materials. – 2024. – Vol. 4. – Article ID 37. – DOI: 10.1016/j.dmat.2024.100037.
5. Fan Z., Zhang H., Xie Z., Liu S., Li X., Wang Q. J. Advances in nanoengineered terahertz technology: generation, detection, and applications // Research. – 2023. – Vol. 2023. – Article ID 0562. – DOI: 10.34133/research.0562.
6. Zhang H., Li Y., Zhu L., Li Y., Zhang X. Emerging probing perspective of two-dimensional materials physics // Light: Science & Applications. – 2024. – Vol. 13. – Article ID 1486. – DOI: 10.1038/s41377-024-01486-2.
7. Xu B., Zhou W., Yu Z., Zhu Y., Zhang Z., Li Y. High-throughput terahertz imaging: progress and challenges // Light: Science & Applications. – 2023. – Vol. 12. – Article ID 1278. – DOI: 10.1038/s41377-023-01278-0.
8. Kumar A., Kumar D., Singh G. Applications of terahertz spectroscopy in the detection and recognition of substances // Frontiers in Physics. – 2022. – Vol. 10. – Article ID 869537. – DOI: 10.3389/fphy.2022.869537.
9. Kumar A., Scholz M., Büchner B. Two-dimensional terahertz spectroscopy of condensed-phase molecular systems // arXiv preprint. – 2021. – arXiv:2112.03591. – [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://arxiv.org/abs/2112.03591>.

10. Schroder D. K. Semiconductor material and device characterization. 4th ed. – Hoboken: Wiley-Interscience, 2020. – 880 p.
11. Wang J., Gu Y., Zhang X. C. Time-domain terahertz spectroscopy in high magnetic fields // arXiv preprint. – 2020. – arXiv:2009.03359. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://arxiv.org/abs/2009.03359>.
12. Gupta S., et al. Subpicosecond carrier lifetime in GaAs grown by molecular beam epitaxy at low temperatures. Appl. Phys. Lett. 1991. Vol. 59. P. 3276–3278.
13. Kim J., Brown E. R., McIntosh K. A., Smith F. W., Levi A. F. J. Short carrier lifetime in low-temperature grown GaAs measured by time-resolved photoluminescence. Appl. Phys. Lett. 1993. Vol. 62, No. 21. P. 2674–2676. DOI: 10.1063/1.109519.
14. Brener I., Leaird D. E., Morath C. P., Wiederrecht G. P., Nuss M. C. Ultrafast carrier recombination in low-temperature GaAs grown by molecular beam epitaxy. Appl. Phys. Lett. 1992. Vol. 60, No. 22. P. 2805–2807. DOI: 10.1063/1.106902.
15. Beard M. C., Turner G. M., Schmuttenmaer C. A. Subpicosecond carrier dynamics in low-temperature grown GaAs as measured by time-resolved terahertz spectroscopy. J. Appl. Phys. 2000. Vol. 90, No. 12. P. 5915–5923. DOI: 10.1063/1.1319613.
16. Chuang S. L. Physics of Photonic Devices. Hoboken: Wiley, 2009. P. 113.
17. Yu P. Y., Cardona M. Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties. 4th ed. Berlin: Springer, 2010. 778 p.
18. Jain S. C. Defects and Impurities in Semiconductor Structures and Devices. London: CRC Press, 2013. 576 p.
19. Luo Y., Klem J. F., Tsang W. T. Properties of low-temperature grown GaAs and their applications. J. Appl. Phys. 1990. Vol. 68, No. 8. P. 4240–4245. DOI: 10.1063/1.346559.
20. Specht P., Jeong S., Sohn H., Luysberg M., Prasad A., Gebauer J., Krause-Rehberg R., Weber E. R. Defect control in As-rich GaAs // Materials Science Forum. – 1997. – Vol. 258–263, Part 2. – P. 951–956. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.258-263.951.
21. Kuokstis E., Dapkus P. D. Thermal stability and defect reduction in LT-GaAs. J. Cryst.

- Growth. 1999. Vol. 201–202. P. 285–288. DOI: 10.1016/S0022-0248(98)01214-0.
22. Ishikawa T., Suzuki K. Control of point defects in low-temperature-grown GaAs by post-growth annealing. *J. Appl. Phys.* 1995. Vol. 77, No. 9. P. 4339–4345. DOI: 10.1063/1.359418.
 23. Warren A. C., et al. Subpicosecond, freely propagating electromagnetic pulse generation and detection using GaAs:As epilayers. *Appl. Phys. Lett.* 1991. Vol. 58. P. 1512–1514.
 24. Harmon E. S., et al. Carrier lifetime versus anneal in low temperature growth GaAs. *Appl. Phys. Lett.* 1993. Vol. 63. P. 2248–2250.
 25. Tani M., et al. Spectroscopic characterization of low-temperature grown GaAs epitaxial films. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1994. Vol. 33. P. 4807–4811.
 26. Dutta A. K. *Terahertz Semiconductor Devices*. Dordrecht: Springer, 2010. 300 p.
 27. DeFonzo A. P., Lutz C. R. Optoelectronic transmission and reception of ultra-short electrical pulses. *Appl. Phys. Lett.* 1987. Vol. 51, No. 4. P. 212–214.
 28. Hu B. B., Darrow J. T., Zhang X.-C., Auston D. H., Smith P. R. Optically steerable photoconducting antennas. *Appl. Phys. Lett.* 1990. Vol. 56, No. 10. P. 886–888.
 29. Weling A. S., Hu B. B., Froberg N. M., Auston D. H. Generation of tunable narrow-band THz radiation from large aperture photoconducting antennas. *Appl. Phys. Lett.* 1994. Vol. 64, No. 2. P. 137–139.
 30. Tani M., Morikawa O., Matsuura S., Hangyo M. Generation of terahertz radiation by photomixing with dual- and multiple-mode lasers. *Semicond. Sci. Technol.* 2005. Vol. 20, No. 7. P. S151.
 31. Fattinger Ch., Grischkowsky D. Terahertz beams. *Appl. Phys. Lett.* 1989. Vol. 54, No. 6. P. 490–492.
 32. Auston D. H., Cheung K. P., Smith P. R. Picosecond photoconducting Hertzian dipoles. *Appl. Phys. Lett.* 1984. Vol. 45. P. 284–286.
 33. Tani M., et al. Emission characteristics of photoconductive antennas based on low-temperature-grown GaAs. [Джерело не повне — уточніть журнал, рік, том].

34. Liu T. A., Tani M., Pan C. L. THz radiation emission properties of multienergy arsenic-ion-implanted GaAs and semi-insulating GaAs based photoconductive antennas. *J. Appl. Phys.* 2003. Vol. 93. P. 2996–3001.
35. Burford N. M., El-Shenawee M. O. Review of terahertz photoconductive antenna technology. *Opt. Eng.* 2017. Vol. 56, No. 1. Article ID 010901.
36. García B. A. Enhancing the radiated power in the terahertz band. Thesis. 2013.
37. Kasap S. O. *Optoelectronics and Photonics: Principles and Practices*. 2nd ed. Pearson, 2013. 576 p.
38. Lee T.-P., Saleh B. E. A. *Photonics and Optoelectronics*. Hoboken: Wiley, 2011. 576 p.
39. Prieto E. A. P., Vizcara S. A. B., Somintac A. S., Salvador A. A., Estacio E. S., Que C. T., Yamamoto K., Tani M. Terahertz emission enhancement in low-temperature-grown GaAs with an n-GaAs buffer in reflection and transmission excitation geometries // *Journal of the Optical Society of America B*. – 2014. – T. 31, № 2. – C. 291–295. – DOI: 10.1364/JOSAB.31.000291.
40. Liu T. A., et al. Ultrabroadband terahertz field detection by photoconductive antennas based on multi-energy arsenic-ion-implanted GaAs and semi-insulating GaAs. *Appl. Phys. Lett.* 2003. Vol. 83. P. 1322–1324.
41. Salem B., et al. Terahertz emission properties of arsenic and oxygen ion-implanted GaAs based photoconductive pulsed sources. *J. Vac. Sci. Technol.* 2006. Vol. 24. P. 774–777.
42. Winnerl S., et al. Generation and detection of THz radiation with scalable antennas based on GaAs substrates with different carrier lifetimes. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* 2008. Vol. 14. P. 449–457.
43. Leaird D. E., Brener I., Nuss M. C., Morath C. P. Terahertz generation and detection using low-temperature grown GaAs photoconductive antennas. *Appl. Phys. Lett.* 1992. Vol. 60, No. 23. P. 2891–2893. DOI: 10.1063/1.106975.
44. Schroder D. K. *Semiconductor Material and Device Characterization*. 3rd ed.

Hoboken: Wiley-Interscience, 2006. 800 p.

45. Grahn H. T. Introduction to Semiconductor Physics. Singapore: World Scientific, 1999. 241 p.
46. Levinshtein M. E., Rumyantsev S. L., Shur M. S. (Eds.) Handbook Series on Semiconductor Parameters. Vol. 1: Si, Ge, C (Diamond), GaAs, GaP, GaSb, InAs, InP, InSb. Singapore: World Scientific, 1996. 256 p.
47. Tiwari S., Tanaka M. Compound Semiconductor Device Physics. San Diego: Academic Press, 1992. 730 p.
48. Planken P. C. M., Nuss M. C., Mourou G. A. Photoconductive detection of subpicosecond electromagnetic pulses. IEEE J. Quantum Electron. 1991. Vol. 27, No. 10. P. 2312–2321. DOI: 10.1109/3.104200.
49. Trew R. J., Mock P. D. GaAs and related materials: Bulk semiconducting and superconducting properties. In: GaAs: Physics, Devices, and Circuits. New York: Springer, 1994. P. 47–76.
50. Morkoç H. High-Speed Heterostructure Devices. Cambridge: Cambridge University Press, 1994. 898 p. ISBN 9780521403585.
51. Arnone D., Ciesla C., Pepper M. Terahertz imaging comes into view. Phys. World. 2000. Vol. 13, No. 4. P. 35.
52. Krotkus A., Viselga R., Bertulis K., Jasutis V., Marcinkevičius S., Olin U. Subpicosecond carrier lifetimes in GaAs grown by molecular beam epitaxy at low substrate temperature // Applied Physics Letters. – 1995. – Vol. 66, No. 15. – P. 1939–1941. – DOI: 10.1063/1.113283.
53. Sobolewski J., Yashchyshyn Y. State of the art sub-terahertz switching solutions. IEEE Access. 2022. Vol. 10. P. 1–1. DOI: 10.1109/ACCESS.2022.3147019.
54. Afalla J. P., Mag-usara V. K., Moriyasu T., Kitahara H., Tani M. LT-GaAs carrier lifetime evaluation using THz and optical probe techniques at different carrier injection levels. In: JSAP-OSA Joint Symposia 2017 Abstracts. Optica Publishing Group, 2017. Paper 7a_A409_8.

55. Moon K., Choi J., Shin J.-H., Han S.-P., Ko H., Kim N., Park J.-W., Yoon Y.-J., Kang K.-Y., Ryu H.-C., Park K. H. Generation and detection of terahertz waves using low-temperature-grown GaAs with an annealing process. *ETRI J.* 2014. Vol. 36. P. 159–162. DOI: 10.4218/etrij.14.0213.0319.
56. Grange A. Terahertz spectroscopy: an investigation into the use of terahertz radiation to detect/sense drugs, pharmaceuticals and polymorphs. Thesis. University of Leeds, 2010.
57. Capper P., Mauk M. Liquid Phase Epitaxy of Electronic, Optical and Optoelectronic Materials. Chichester: Wiley, 2007. 464 p. ISBN 978-0-470-85290-3.
58. Casey H., Panish M. Lasers in Heterostructures. Vol. 2. Moscow: Mir, 1981.
59. Haaser M., et al. Terahertz pulsed imaging as an advanced characterisation tool for film coatings – a review. *Int. J. Pharm.* 2013. Vol. 457. P. 510–520.
60. Mahajan S. Defects in semiconductors and their effects on devices // *Acta Materialia*. – 2000. – T. 48, № 1. – C. 137–149. – DOI: 10.1016/S1359-6454(99)00292-X.
61. Salem B., et al. Improved characteristics of a terahertz set-up built with an emitter and a detector made on proton-bombarded GaAs photoconductive materials. *Semicond. Sci. Technol.* 2006. Vol. 21. P. 283–286.
62. Mikulics M., et al. Photomixers fabricated on nitrogen-ion-implanted GaAs. *Appl. Phys. Lett.* 2005. Vol. 87. P. 1–3.
63. Jain S. C., Harker A. H., Cowley R. A. Defects in semiconductors and their effects on devices. *Mater. Sci. Rep.* 1996. Vol. 8, No. 4–6. P. 153–252. DOI: 10.1016/0920-2307(92)90010-8.
64. Smith P. R., Auston D. H., Nuss M. C. Subpicosecond photoconducting dipole antennas. *IEEE J. Quantum Electron.* 1988. Vol. 24, No. 2. P. 255–260.
65. Markelz A. G., Roitberg A., Heilweil E. J. Pulsed terahertz spectroscopy of DNA, bovine serum albumin and collagen between 0.1 and 2.0 THz. *Chem. Phys. Lett.* 2000. Vol. 320, No. 1. P. 42–48.
66. Krukovskyi S., Arikov V. Peculiarities of low-temperature gallium arsenide

crystallization under varying cooling rates. *Comput. Probl. Electr. Eng.* 2024. Vol. 14, No. 2. P. 11-16.

67. Haran G., Sun W.-D., Wynne K., Hochstrasser R. M. Femtosecond far-infrared pump-probe spectroscopy: a new tool for studying low-frequency vibrational dynamics in molecular condensed phases. *Chem. Phys. Lett.* 1997. Vol. 274, No. 4. P. 365–371.

68. Bastard G. *Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures*. Paris: Les Editions de Physique, 1988. 272 p.

69. Singh J. *Semiconductor Devices: Basic Principles*. New York: Wiley, 2001. 548 p.

70. Razeghi M. *Fundamentals of Solid State Engineering*. 3rd ed. Springer, 2009. 688 p.

71. Wood C. D., et al. Terahertz emission from metal-organic chemical vapor deposition grown Fe:InGaAs using 830 nm to 1.55 μm excitation. *Appl. Phys. Lett.* 2010. Vol. 96. Article ID 194104.

72. Suzuki M., Tonouchi M. Fe-implanted InGaAs photoconductive terahertz detectors triggered by 1.56 μm femtosecond optical pulses. *Appl. Phys. Lett.* 2005. Vol. 86. P. 1–3.

73. Suzuki M., Tonouchi M. Fe-implanted InGaAs terahertz emitters for 1.56 μm wavelength excitation. *Appl. Phys. Lett.* 2005. Vol. 86. P. 1–3.

74. Zheng X., Xu Y., Sobolewski R., Adam R., Mikulics M., Siegel M., Kordos P. Terahertz emission from low-temperature-grown InGaAs. *Appl. Opt.* 2003. Vol. 42, No. 9. P. 1726.

75. Miyagawa A., Yamamoto T., Ohnishi Y., Nelson J. T., Ohachi T. Growth of InGaAs layers on GaAs substrates. *J. Cryst. Growth*. 2002. Vol. 237. P. 1434.

76. Grandidier B., Chen H., Feenstra R. M., McInturff D. T., Juodawlkis P. W., Ralph S. E. Band structure investigation using STM. *Appl. Phys. Lett.* 1999. Vol. 74. P. 1439.

77. Verbitskiy V. G., Antonyuk V. S., Voronko A. O., Korolevych L. M., Verbitskiy D. V., Novikov D. O. Properties of low-temperature GaAs layers. *J. Nano-Electron. Phys.* 2021. No. 4. Article ID 04029.

78. Krukovskiy R., Ilchuk H., Krukovskiy S. *Rare-earth elements in the technology of obtaining epitaxial layers based on III-V materials*. Saarbrücken: LAP LAMBERT

Academic Publishing, 2018. 61 p. ISBN 978-613-9-81809-9.

79. Kaniewska M., Krukovsky S. I., Zayachuk D. M. Deep levels in Yb-Al co-doped GaAs grown by liquid phase epitaxy. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2006. P. 366–370.

80. Chimot N., et al. Terahertz radiation from heavy-ion-irradiated In_{0.53}Ga_{0.47}As photoconductive antenna excited at 1.55 μm . *Appl. Phys. Lett.* 2005. Vol. 87. Article ID 193510.

81. Takazato A., et al. Detection of terahertz waves using low-temperature-grown InGaAs with 1.56 μm pulse excitation. *Appl. Phys. Lett.* 2007. Vol. 90. Article ID 101119.

82. Takazato A., et al. Terahertz wave emission and detection using photoconductive antennas made on low-temperature-grown InGaAs with 1.56 μm pulse excitation. *Appl. Phys. Lett.* 2007. Vol. 91. Article ID 011102.

83. Salas R., Guchhait S., McNicholas K. M., Sifferman S. D., Dasika V. D., Jung D., Krivoy E. M., Lee M. L., Bank S. R. Surfactant-assisted growth and properties of rare-earth arsenide InGaAs nanocomposites for terahertz generation // *Applied Physics Letters*. – 2016. – T. 108, № 18. – Article ID 182102. – DOI: 10.1063/1.4948581.

84. Golovynskyi S., Seravalli L., Datsenko O., Trevisi G., Frigeri P., Gombia E., et al. Interband photoconductivity of metamorphic InAs/InGaAs quantum dot nanostructures // *Nanoscale Res. Lett.* – 2018. – Vol. 13. – Article ID 335. – DOI: 10.1186/s11671-018-2524-3.

85. Nuss M. C., Orenstein J. Terahertz time-domain spectroscopy. In: *Millimeter and Submillimeter Wave Spectroscopy of Solids*. Berlin: Springer, 1998. P. 7–50.

86. Krukovskyi S. I., Arikov V., Voronko A. O., Antonyuk V. S. Features of low-temperature GaAs formation for epitaxy device structures. *J. Nano-Electron. Phys.* 2022. Vol. 14, No. 2. Article ID 02016. DOI: [https://doi.org/10.21272/jnep.14\(2\).02016](https://doi.org/10.21272/jnep.14(2).02016).

87. Luryi S., Kastalsky A., Bean J. C. New materials for high-speed photodetectors. *IEEE Trans. Electron Devices*. 1985. Vol. 31, No. 4. P. 473–485.

88. Birkholz M. *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*. Weinheim: Wiley-VCH, 2006. 400 p.

89. Collier C. M., et al. Photoconductive terahertz generation from textured semiconductor materials. *Sci. Rep.* 2016. Vol. 6. Article ID 23185.
90. Dietz R. J. B., et al. Influence and adjustment of carrier lifetimes in InGaAs/InAlAs photoconductive pulsed terahertz detectors: 6 THz bandwidth and 90 dB dynamic range. *Opt. Lett.* 2014. Vol. 22. P. 615–623.
91. Dietz R. J. B., et al. Low temperature grown photoconductive antennas for pulsed 1060 nm excitation: Influence of excess energy on the electron relaxation. *J. Infrared Millim. Terahertz Waves.* 2015. Vol. 36. P. 60–71.
92. Park S. G., et al. Enhancement of terahertz pulse emission by optical nanoantenna. *ACS Nano.* 2012. Vol. 6. P. 2026–2031.
93. Krukovskyi S. I., Arikov V., Voronko A. O., Antonyuk V. S. Features of Low-Temperature GaAs Formation for Epitaxy Device Structures. *J. Nano-Electron. Phys.* 2022. Vol. 14, No. 2. Article ID 02016. DOI: 10.21272/jnep.14(2).02016.
94. Chang J. S. C., Kisker D. W., Stevenson D. A. Oxygen behavior in liquid phase epitaxial GaAs. *Solid-State Electron.* 1985. Vol. 28, No. 5. P. 479–484.
95. Krukovsky S. I., Fedorchuk A. O. Physicochemical properties of solid state. *Phys. Chem. Solid State.* 2006. Vol. 7, No. 4. P. 751.
96. Круковський С. І., Ваків М. М., Ящишин Є. М., Аріков В. В., Воронько А. О., Новіков Д. О., Вербіцький Д. О., Кривець О. І. Властивості низькотемпературного GaAs, отриманого методом РФЕ, для пристроїв терагерцового діапазону. Вісті вищих учбових закладів. Радіoeлектроніка. 2025. DOI: <https://doi.org/10.20535/S0021347024080041>.
97. Auston D. H. Subpicosecond electro-optic shock waves. *Appl. Phys. Lett.* 1983. Vol. 43, No. 8. P. 713–715.
98. Auston D. H., Cheung K. P., Valdmanis J. A., Kleinman D. A. Cherenkov radiation from femtosecond optical pulses in electro-optic media. *Phys. Rev. Lett.* 1984. Vol. 53, No. 16. P. 1555.

99. Knoll B., Keilmann F., Kramer A., Guckenberger R. Contrast of microwave near-field microscopy. *Appl. Phys. Lett.* 1997. Vol. 70, No. 20. P. 2667–2669.
100. Auston D. H. Picosecond optoelectronic switching and gating in silicon. *Appl. Phys. Lett.* 1975. Vol. 26. P. 101–103.
101. Stone M. R., et al. Electrical and radiation characteristics of semilarge photoconductive terahertz emitters. *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* 2004. Vol. 52. P. 2420–2429.
102. Salem B., et al. Pulsed photoconductive antenna terahertz sources made on ion-implanted GaAs substrates. *J. Phys. Condens. Matter.* 2005. Vol. 17. P. 7327–7333.
103. Hatem O., et al. Terahertz-frequency photoconductive detectors fabricated from metal-organic chemical vapor deposition-grown Fe-doped InGaAs. *Appl. Phys. Lett.* 2011. Vol. 98. Article ID 121107.
104. Tani M., Lee K., Zhang X.-C. Detection of terahertz radiation with low-temperature-grown GaAs-based photoconductive antenna using 1.55 μm probe. *Appl. Phys. Lett.* 2000. Vol. 77. P. 1396–1398.
105. Jooshesh A., et al. Plasmon-enhanced below bandgap photoconductive terahertz generation and detection. *Nano Lett.* 2015. Vol. 15. P. 8306–8310.
106. Salas R., et al. Growth and properties of rare-earth arsenide InGaAs nanocomposites for terahertz generation. *Appl. Phys. Lett.* 2015. Vol. 106. Article ID 081103.
107. Murakumo K., et al. Photoconductivity of Er-doped InAs quantum dots embedded in strain-relaxed InGaAs layers with 1.5 μm cw and pulse excitation. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2016. Vol. 55. Article ID 04EH12.
108. Razeghi M. *Fundamentals of Solid State Engineering*. 3rd ed. New York: Springer, 2006. 732 p. ISBN 978-0-387-25737-1.
109. Auston D. H. Picosecond optoelectronic switching and gating in silicon. *Applied Physics Letters*. 1975. Vol. 26, No. 3. P. 101–103. DOI: 10.1063/1.88044

110. Brown E. R. THz generation by photomixing in ultrafast photoconductors. *International Journal of High Speed Electronics and Systems*. 1995. Vol. 6, No. 2. P. 373–418.
111. Tani M., Matsuura S., Sakai K. Emission characteristics of photoconductive antennas based on low-temperature-grown GaAs and semi-insulating GaAs. *Applied Optics*. 1997. Vol. 36, No. 30. P. 7853–7859.
112. Shen Y. C., Upadhyaya A., Linfield E. H., Beere H. E., Davies A. G. Ultrabroadband terahertz radiation from low-temperature-grown GaAs photoconductive emitters. *Applied Physics Letters*. 2003. Vol. 83, No. 15. P. 3117–3119.
113. Krotkus A. Semiconductors for terahertz photonics applications. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2006. Vol. 39, No. 17. R111–R124.
114. Jepsen P. U., Cooke D. G., Koch M. Terahertz spectroscopy and imaging – Modern techniques and applications. *Laser & Photonics Reviews*. 2011. Vol. 5, No. 1. P. 124–166.
115. Shen M. Y., Huang J. J., Lee C. K., Lin S. H. Effect of erbium doping on the electrical and optical properties of GaAs thin films. *Journal of Crystal Growth*. 2004. Vol. 269, No. 2. P. 268–273.
116. Zhao Y., Zhang H., Xu Y., Wu B., Lv J. Annealing effect on defects in low-temperature-grown GaAs studied by positron annihilation spectroscopy. *Journal of Applied Physics*. 2008. Vol. 104, No. 7. P. 073518.
117. Koenig S., Lopez-Diaz D., Antes J., et al. Wireless sub-THz communication system with high data rate. *Nature Photonics*. 2013. Vol. 7. P. 977–981. DOI: 10.1038/nphoton.2013.275
118. Faist J. Terahertz quantum cascade lasers: recent advances. *Infrared Physics & Technology*. 2007. Vol. 50, No. 1. P. 21–29.
119. Woodall J. M. The early history of liquid phase epitaxy of GaAs. *Journal of Crystal Growth*. 2004. Vol. 271, No. 1–2. P. 1–8.

120. Störmer H. L., Dingle R. Liquid-phase epitaxy of GaAs at low temperatures. *Journal of Applied Physics*. 1974. Vol. 45, No. 10. P. 4469–4474.
121. Kimerling L. C. Recombination enhanced defect reactions. *Solid-State Electronics*. 1978. Vol. 21, No. 11. P. 1391–1401.
122. Markov I. V. *Crystal Growth for Beginners: Fundamentals of Nucleation, Crystal Growth and Epitaxy*. World Scientific, 2016.