

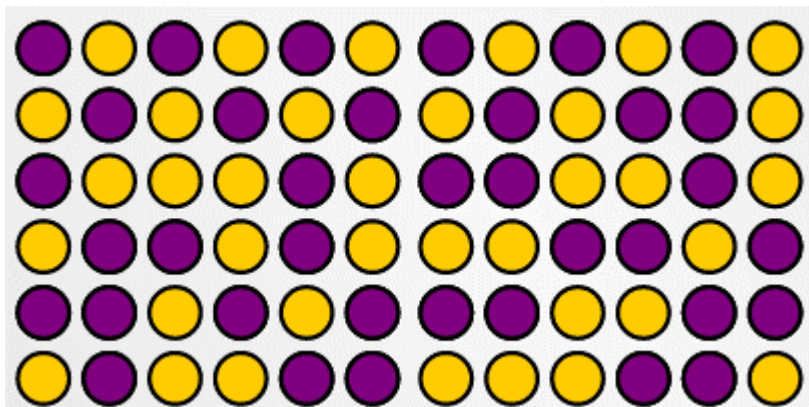
**Полупроводникови хетероструктури. Структурни  
свойства на основните полупроводници за  
наноелектрониката. Твърди разтвори от  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ .  
Твърди разтвори на база АЗВ5 и А2В4  
съединения.**

**Доц. д-р Мария Александрова**

## Съдържание:

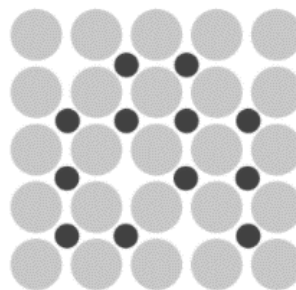
- Твърд разтвор и съединение като наноматериали
- Дву-, три- и четирикомпонентни полупроводникови (ПП) твърди разтвори
- Методи за синтез на нанополупроводникови твърди разтвори
- Оптиелектронни свойства на твърдите разтвори и практически приложения
  - светодиоди,
  - фотодетектори,
  - слънчеви клетки
- Хетеропреход GaN/AlGaN и приложението му в HEMT транзистори
- Наножични хетеропреходни структури Si/Ge и тяхното приложение
- ***Si/Ge хетеропреходи в нанотранзисторни структури, сензори/биосензори – за самостоятелна подготовка!!!***

**Твърд разтвор** е смес от две кристални твърди вещества, които съществуват едновременно като ново кристално твърдо вещество или кристална решетка. Атомите в твърд разтвор могат да присъстват в променливо съотношение.

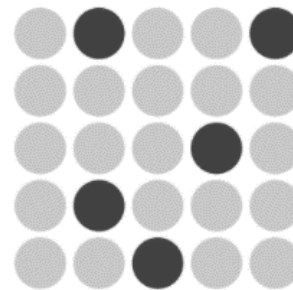


Твърд разтвор от два компонента

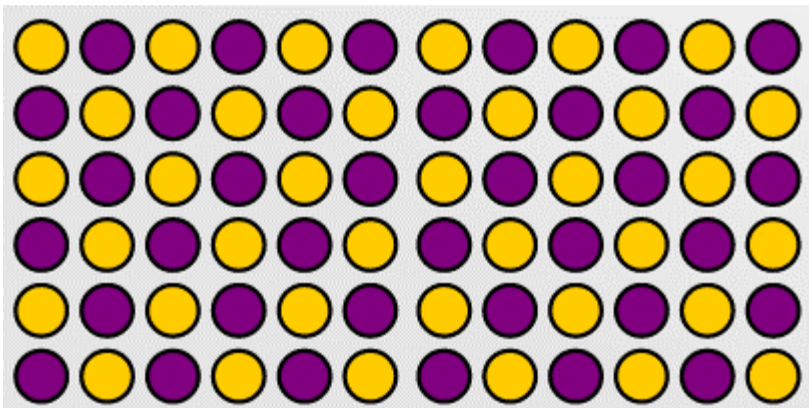
Интерстициална решетка



Заместваща решетка



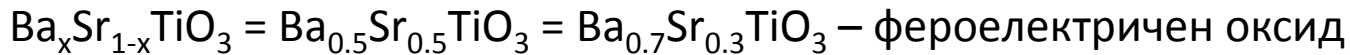
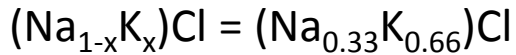
Веществата могат да бъдат разтворими в частичен или пълен диапазон на относителните концентрации, като се получава кристал, чиито свойства варират в рамките на диапазона. Това осигурява начин за приспособяване на свойствата на твърдия разтвор за специфични приложения.



Съединение от два компонента

Съдържа атоми на повече от един елемент във фиксирана пропорция. Атомите в съединението се съединяват чрез връзки, т.е. взаимодействия, които държат атомите на съединението заедно.

## Примери за твърди разтвори



Свойствата на тези твърди разтвори могат да се настроят между тези на крайните съединения чрез коригиране на относителните пропорции на съединенията.

## Области на приложение на твърдите разтвори

В сравнение с обемните слоеве, наноструктурите с полупроводникови твърди разтвори имат повече предимства, като напр. голяма специфична повърхност, ефект на квантово ограничаване, ефект на квантов размер и т.н., които не само подобряват поглъщането на светлина и ефективността на пренос на токоносители, но и ефективно приспособяват дължината на вълната на светлинното излъчване и пропускането за желаните спектри.

## Необходими условия за получаване на твърд разтвор:

- еднакви кристалографски симетрии
- много близки константи на решетката
- сходни химични свойства за насърчаване на тяхната комбинация в еднофазно съединение
- валентният и йонният радиус на съответните катиони и аниони в двата полупроводника трябва да имат малка разлика, за да се даде възможност за произволно заместване.
- добре разработена технология за синтез за да се получават наноструктури на твърдия разтвор с контролируема разтворимост един в друг.

IIIB		IIIA		IVA		VA		VIA	
						<sup>7</sup> N Nitrogen	<sup>8</sup> O Oxygen		
		<sup>13</sup> Al Aluminum	<sup>14</sup> Si Silicon	<sup>15</sup> P Phosphorus	<sup>16</sup> S Sulfur				
<sup>30</sup> Zn Zinc	<sup>31</sup> Ga Gallium	<sup>32</sup> Ge Germanium	<sup>33</sup> As Arsenic	<sup>34</sup> Se Selenium					
<sup>48</sup> Cd Cadmium	<sup>49</sup> In Indium		<sup>51</sup> Sb Antimony	<sup>52</sup> Te Tellurium					
<sup>80</sup> Hg Mercury									

Химични елементи, които могат да участват във формиране на твърди разтвори

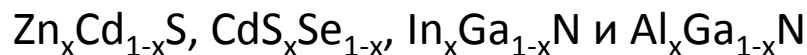
## **Двукомпонентни (бинарни) полупроводникови твърди разтвори**

$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  наножици, в които  $0 \leq x \leq 0,31$ , с приложение във фотодетектори, транзистори с полеви ефект и термоелектрически устройства.

## **Трикомпонентни (тернарни) полупроводникови твърди разтвори**

Могат да се получат чрез комбинацията от две независими бинарни съединения, които споделят една и съща кристална структура, анион или катион.

- (i) твърд разтвор AII-BVI и (ii) твърд разтвор AIII-BV. Тройните твърди разтвори II-VI са свързани основно с катиони от група II-A (Zn, Cd, Hg) и аниони VI-B (O, S, Se, Te), докато тройните твърди разтвори AIII-BV са направени от елементите от група III-A (Al, Ga, In) и V-B елементи (N, P, As, Sb) в периодичната таблица.

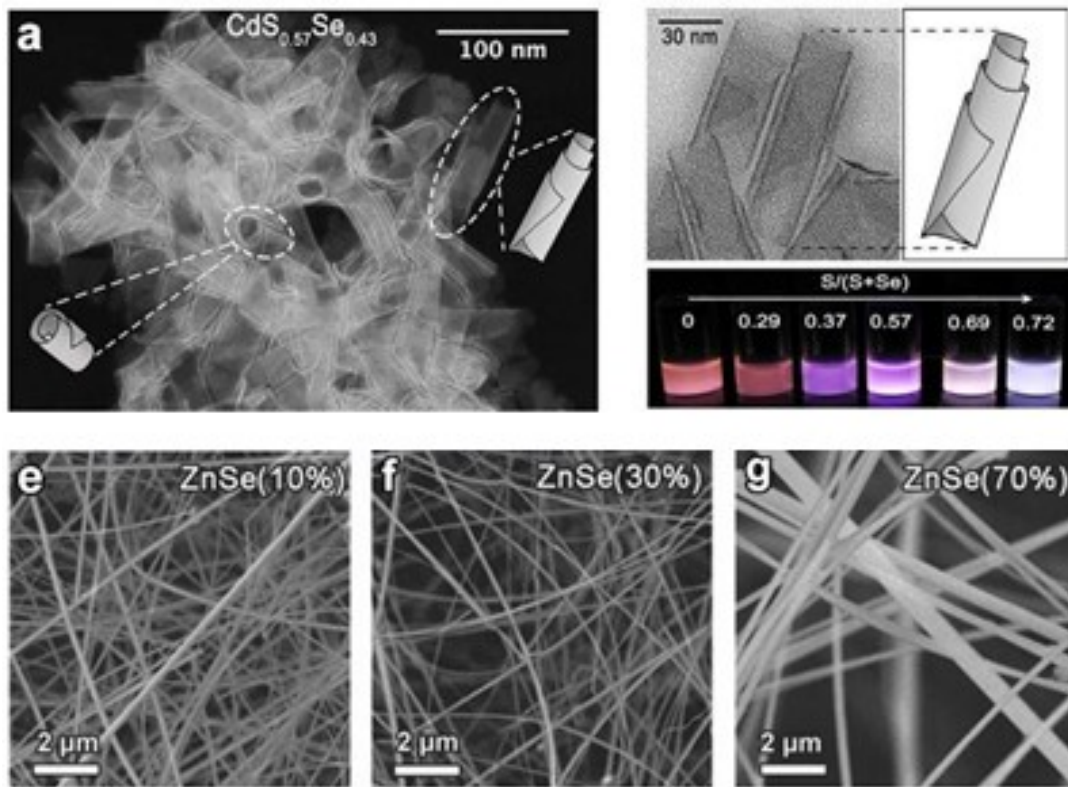


## **Четирикомпонентни (кватернерни) полупроводникови твърди разтвори**

Комбинират се групи (II-VI)-(II-VI), (III-V)-(III-V) и (II-VI)-(III-V), които включват главно ZnCdSSe, ZnCdSeTe, GaInAsSb, GaN<sub>2</sub>O, GaP-ZnS, GaP-ZnSe и GaAs-ZnSe.

**Динамиката на растежа на наноструктурите и процесът на кристализация се контролират посредством:**

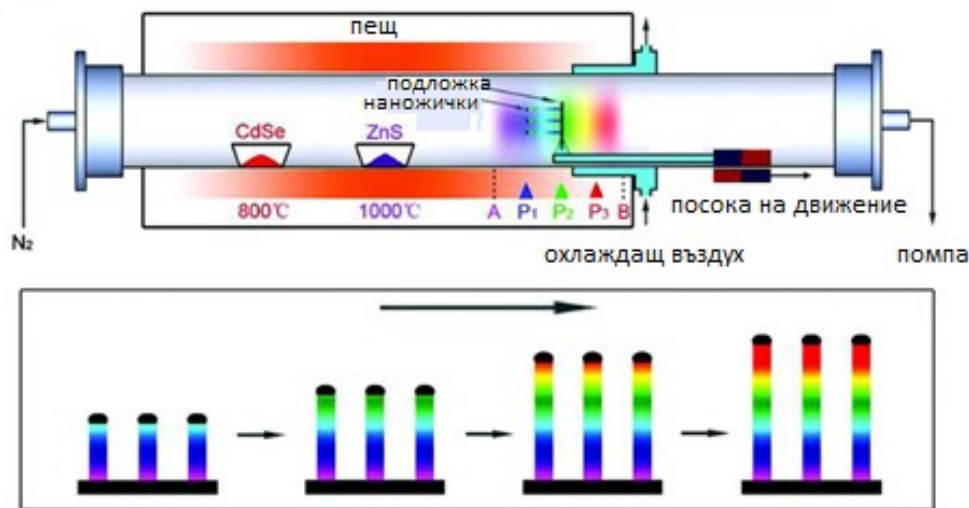
- температура,
- налягане,
- вид и скорост на потока прекурсори,
- подложка;
- площ на областите за отлагане



Снимки от сканиращ електронен и трансмисионен микроскопи (SEM, TEM) на CdS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> наночастици; фосфоресценция при облъчване с УВ светлина; SEM снимки на наножички от твърд разтвор GaP-ZnSe с различни съотношения ZnSe.

## Подход за синтез чрез паро-фазна реакция

Паро-фазната реакция се използва най-вече за синтез на 1D наноструктури на твърд разтвор. Прекурсорите под формата на газове или пари, се разлагат при висока температура и служат като източници на реагенти за последващото формиране на зародиш на кристализация.



Понякога метални катализаторни наночастици се използват допълнително за подпомагане на растежа и управление на размера на полупроводниковите наноструктури - **метало-органично CVD (Metal-Organic - MOCVD)**.

Експериментална CVD постановка, състояща се от три зони в кварцови тръби, където се доставят реактивни газове InCl<sub>3</sub>, GaCl<sub>3</sub> и NH<sub>3</sub>, и две независимо управлявани нагревателни секции регулиращи налягането на газовите потоци и прекурсорите InCl<sub>3</sub> и GaCl<sub>3</sub>

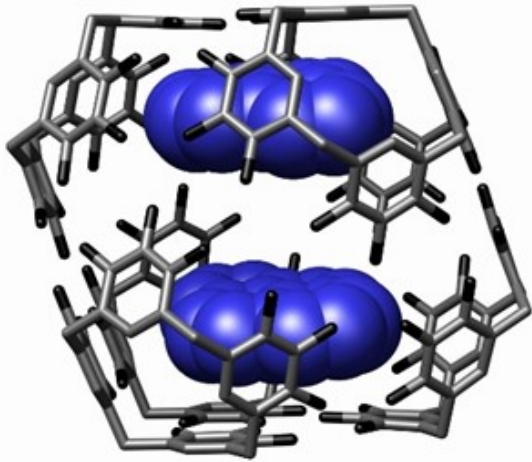


## **Подход за синтез чрез реакция от течна фаза (течен разтвор)**

Сред процесите на образуване на твърди разтвори, базирани на течни разтвори, хидротермалният (HydroThermal) и солвотермалният (SolvoThermal) методи са сред най-широко използваните в синтеза на различни поради лесната работа с техническите съоръжения и лесната настройка на параметрите на процесите.

**Други методи за синтез на нанополупроводникови твърди разтвори** – зол-гел; електроовлажняване; теплейт-асистирано отлагане.

## Оптоелектронни свойства на твърдите разтвори



Комплекс гостоприемник-гост  
(host – guest)

По отношение на излъчването на светлина, полупроводниковите твърди разтвори в наноскалата са в състояние да генерират светлинна емисия с регулируема дължина на вълната на излъчване, покриваща UV към IR спектъра чрез правилното проектиране на полупроводници гостоприемник-гост (host-guest) и по този начин се получават бели светодиоди, нано-лазери с пълен спектър дължини на вълните и различни видове фотодетектори.

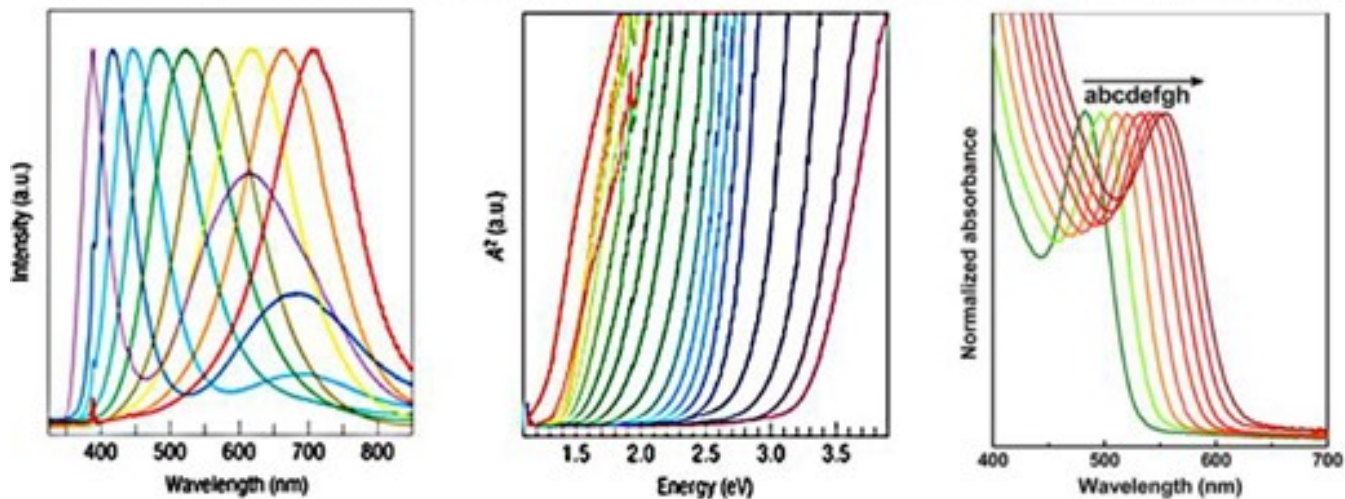
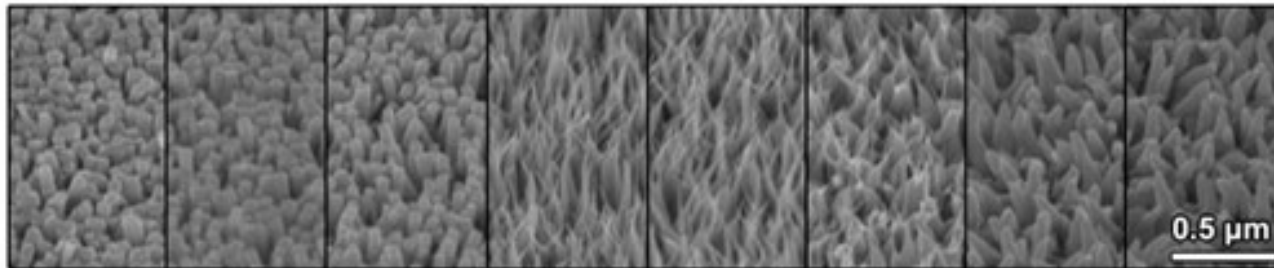
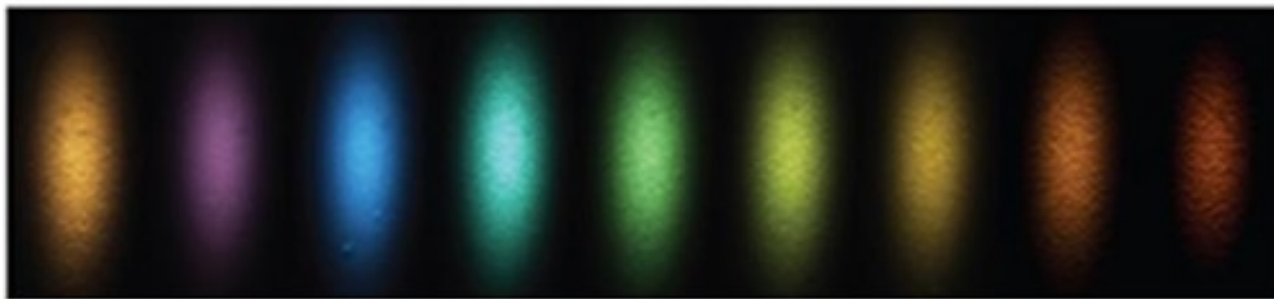
### **Пример 1:**

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  - 280 nm до 365 nm – излъчване в дълбока UV област за UV светодиоди

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  - покрива целия видим спектър от ~390 nm до ~ 730 nm.

Така че гостоприемникът GaN може да промени оптоелектронните си свойства според гост-елемента (Al или In в случая).

**Пример 2:** забранената зона на тройни твърди разтвори  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  намалява от 2,26 на 1,35 eV, когато съдържанието на In е увеличено от 0 на 1. Съответно абсорбционната граница на  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  се премества от 400 на 1000 nm.



CCD изображения и SEM снимки на  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  наножички с  $x = 2.8\%$ ,  $10.5\%$ ,  $25.0\%$ ,  $33.5\%$ ,  $36.7\%$ ,  $53.3\%$ ,  $64.4\%$ , и  $72.4\%$ , съответно (отляво надясно).

Фотолуминесценция за видимата светлина, спектър на оптично поглъщане и абсорбционен спектър.

## Практически приложения

- Лесно се интегрират **сини, зелени и червени светодиоди** (Light Emitting Diodes – LED), базирани на наножици в един чип и са реализирани безфосфорни бели светодиоди с по-висока външна квантова ефективност, цвятова гама и дълговременна надеждност сравнена с традиционните макрокристални полупроводникови LED.
- $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  е с регулируема забранена зона в диапазона 2,7-3,7 eV се използва за производство на **фотодетектори**, покриващи дължината на вълната на детекция от синя до **УВ област**.  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$  и  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ , които са на базата на теснозонни полупроводници и реализират **ИЧ приемници** в обхвата 900 to 2900 nm.
- $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x} + \text{TiO}_2$  – слънчева клетка.

Обобщение на видовете твърди разтвори, методите за получаването им и съответстващите им свойства – енергия на забранена зона и дължина на вълната

Classification	Materials	Methods	Composition range	Emission peaks	Band gaps	
Binary solid solution	$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$	CVD, MBE, TP	$0 \leq x \leq 1$	820~962 nm	1.29~1.5 eV	
	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	MOCVD, CVD, MBE	$0 \leq x \leq 1$	210~365 nm	3.7~6.2 eV	
	$\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$	CVD, TP, ED	$0 \leq x \leq 1$	507~710 nm	1.74~2.44 eV	
	$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	MBE, MOCVD, HCVD, MOVPE	$0 \leq x \leq 1$	380~720 nm	1.12~3.43 eV	
	$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$	MOCVD, CVD, MBE	$0.01 \leq x \leq 0.85$	857~930 nm	0.36~1.4 eV	
	$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$	MOVPE, MBE, ST	$0 \leq x \leq 1$	580~950 nm	1.35~2.26 eV	
	$\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$	ST, CVD, HT	$0 \leq x \leq 1$	490~660 nm	1.88~2.53 eV	
	$\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$	HT, CVD, ST	$0 \leq x \leq 1$	428~590 nm	2.14~3.4 eV	
	$\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$	ST, CVD, HT	$0 \leq x \leq 1$	425~540 nm	1.74~2.67 eV	
	$\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$	MBE, ST, HT	$0 \leq x \leq 1$	430~467 nm	2.09~2.87 eV	
	Ternary solid solution	$\text{ZnS}_{1-x}\text{Se}_x$	CVD, MOCVD, ST, ES	$0 \leq x \leq 1$	325~475 nm	2.70~3.5 eV
		$\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$	HT, ST	$0 \leq x \leq 1$	600~830 nm	1.48~1.73 eV
		$\text{InP}_{1-x}\text{Sb}_x$	MOVPE	$0 \leq x \leq 0.27$		
		$\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$	MBE, MOVPE, MOCVD, ST,	$0.04 \leq x \leq 0.875$	770~870 nm	0.18~0.38 eV
$\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$		MBE, MOVPE, CVD	$0 \leq x \leq 0.93$	844~1760 nm	0.71~1.47 eV	
$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$		MOVPE	$0.05 \leq x \leq 0.28$	580~950 nm	1.35~2.26 eV	
$\text{InP}_{1-x}\text{As}_x$		CVD, MOVPE, MBE	$0 \leq x \leq 1$	860~3070 nm	0.35~1.42 eV	
$\text{ZnO}_x\text{S}_{1-x}$		HT	$0 \leq x \leq 1$	380nm,490nm	2.7 eV	
$\text{Cd}_{1-x}\text{Hg}_x\text{Te}$		reflux, HT,	$0.15 \leq x \leq 0.85$	712~852 nm	1.45~1.74 eV	
$\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$		MOVPE	$0 \leq x \leq 1$			
$\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$	MBE, MOVPE, CVD	$0 \leq x \leq 1$	653~873 nm	1.35~2.23 eV		

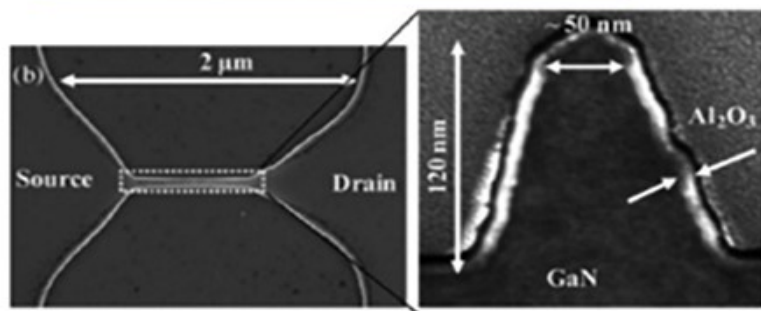
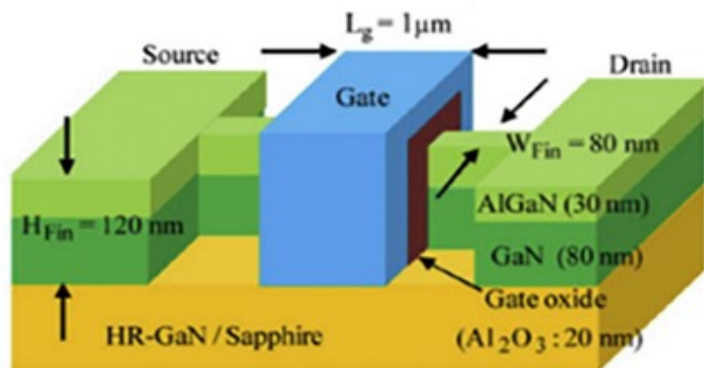
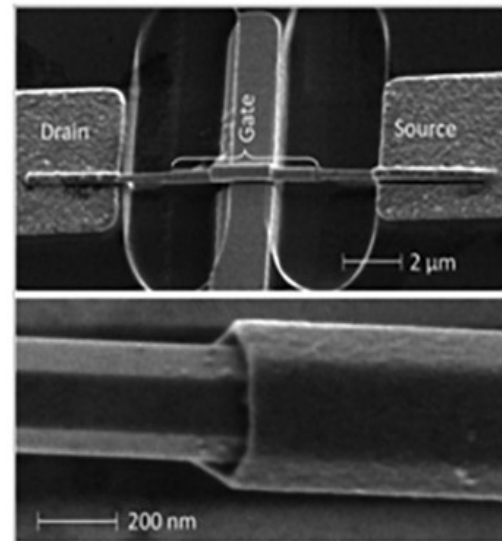
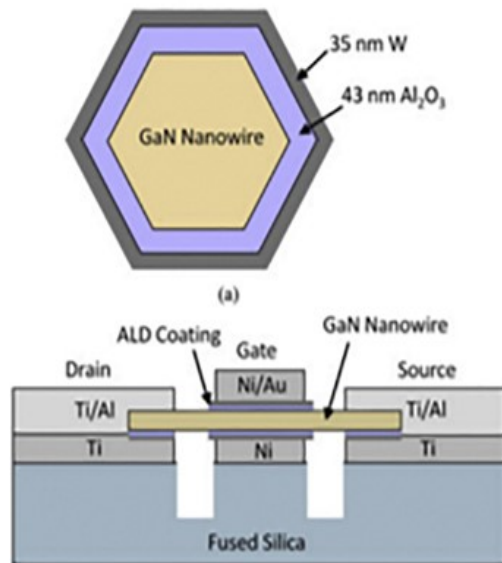
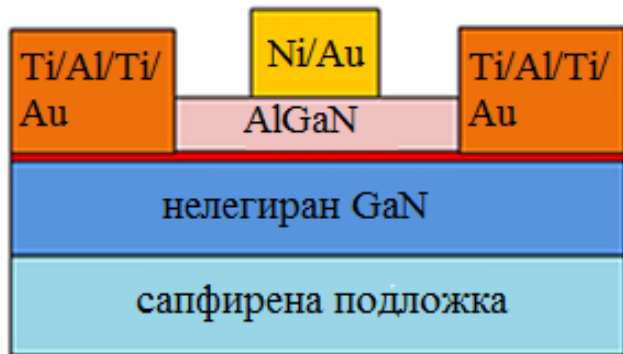
Quaternary solid-solution	$(\text{GaN})_{1-x}(\text{ZnO})_x$	CVD, TP, ES, ST	$0 \leq x \leq 1$	410~505 nm	2.2~2.7 eV
	GaZnSeAs	CVD	-	470~832 nm	1.49~2.64 eV
	ZnCdSSe	ST, PLD, CVD	$0 \leq x \leq 1$	350~710 nm	1.75~3.55 eV
	$(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnS})_x$	CVD	$0 \leq x \leq 1$	345~729 nm	2.4~3.6 eV
	$(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$	CVD	$0.1 \leq x \leq 0.9$	550~650 nm	1.95~2.2 eV
	$\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y$	MBE	$x=0.13, y=0.02$	532 nm	
	$\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y$	CVD	$x=0.35, y=0.33$		

## Хетеропреход GaN/AlGaN

GaN е от типа съединение А3В5 и в сравнение със Si има по-голяма специфична топлопроводност, по-голямо пробивно напрежение и по-голяма подвижност на токоносителите , но и по-висока цена.

В основата на мощни прибори за работа при високи честоти, например мощни усилватели в гигагерцовия обхват; ключови стабилизатори с работни честоти няколко десетки MHz.

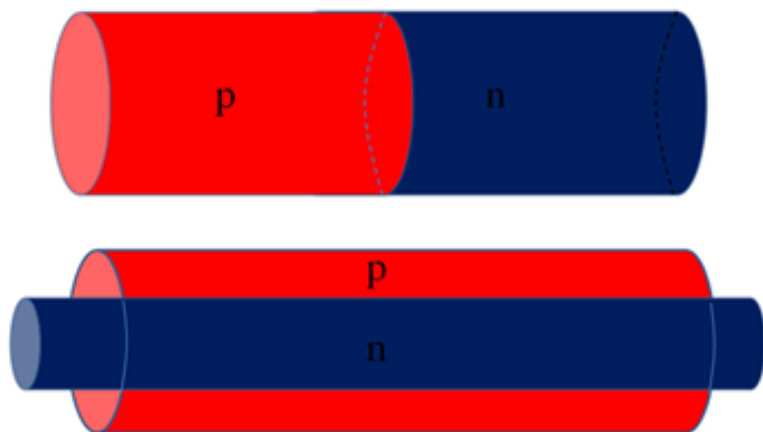
На тази база се реализират транзистори с голяма подвижност на електроните (High Electron Mobility Transistor- HEMT)



HEMT нанотранзисторни структури и SEM снимки с изглед отгоре и напречен разрез

## Наножични хетеропреходни структури Si/Ge и тяхното приложение

Геометрично две различни архитектури, аксиална и радиална (ядро-обвивка), използващи същите материали (хомопреход от Si или Ge) или различни материали (хетеропреход Si-Ge) са най-разпространените.



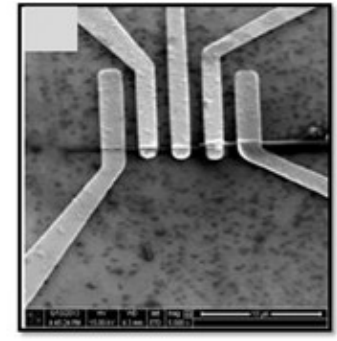
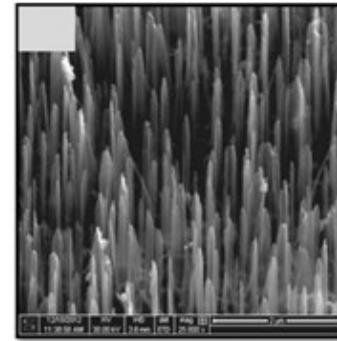
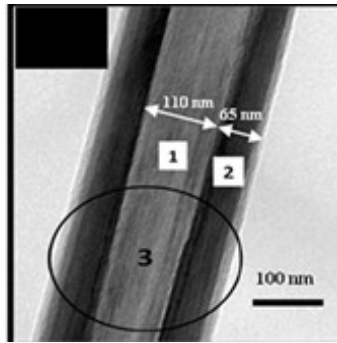
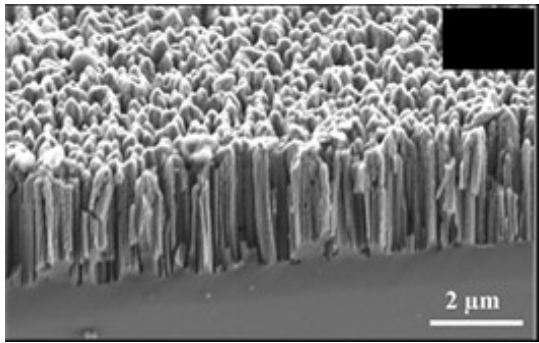
Схематично представяне на аксиален (горе) и радиален (долу) p–n преход от наножички

Рекомбинацията на фотогенерирани заряди е силно потисната в радиалната структура спрямо аксиалната.

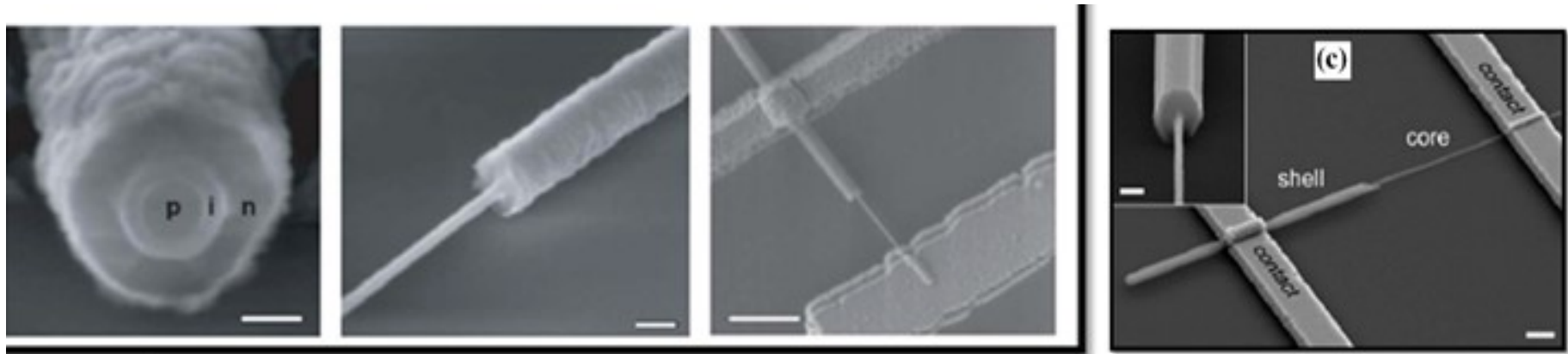
**Приложения:** превключватели в интегрални фотонни вериги, оптични комуникации, оптични паметни и оптоелектронни устройства.

**Предимства:** голяма спектрална чувствителност, висока скорост на реакция, избирателност по дължина на вълната и честотна модулация.





Снимки от сканиращ електронен микроскоп (SEM/SEM) на радиален (вляво) и аксиален (вдясно) хетеропреход от наножички Si/Ge



Снимки от SEM на p-i-n структура със Si/Ge : скалите са съответно 100 nm (ляво), 200 nm (втора); 1.5 μm (трета); 1 μm (дясна); 200 nm (дясна вложена снимка).

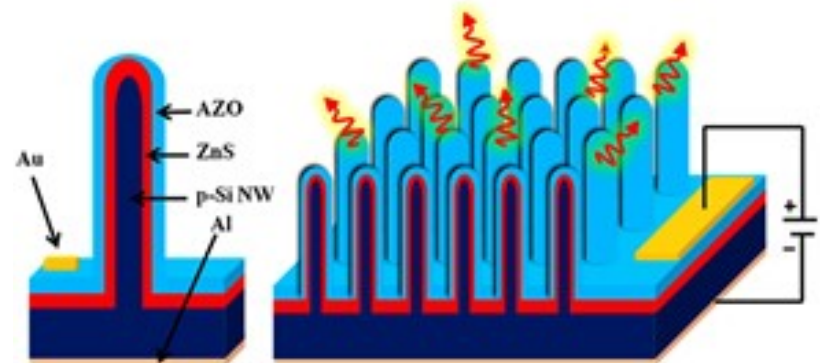
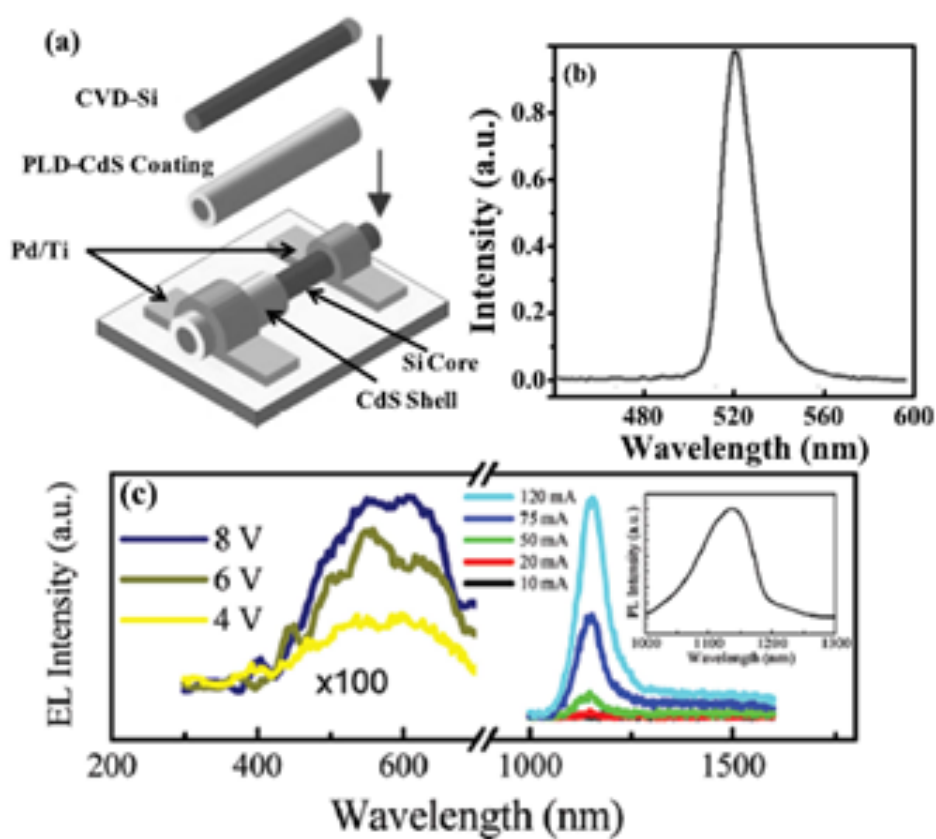


Схема на наножичка ядро-обвивка за производството на LED. Наножичката от Si, израства чрез CVD, покрива се с CdS, използвайки PVD. Селективното ецване на част от обвивката е последвано от отлагане на метални електроди.

**За самостоятелна подготовка!**

**Si/Ge хетеропреходи в нанотранзисторни структури, сензори/биосензори**

**БЛАГОДАРЯ ЗА ВНИМАНИЕТО!**