

PACS numbers: 68.37.Ps, 68.65.Hb, 78.55.Cr, 78.67.Hc, 81.07.Ta, 81.15.Lm, 84.60.Jt

Жидкофазная эпитаксия и свойства наногетероструктур на основе соединений III–V

И. Е. Марончук, Т. Ф. Кулюткина, И. И. Марончук, С. Ю. Быковский

*Севастопольский национальный университет
ядерной энергии и промышленности,
ул. Курчатова, 7,
99015 Севастополь, Украина*

Авторы описывают получение наногетероструктур с квантовыми точками в процессе жидкофазной эпитаксии при импульсном охлаждении и нагревании подложки. Приведены экспериментальные результаты по выращиванию гетероструктур на основе GaAs и GaP с квантовыми точками Ge, InAs, GaInAs, GeSi, Yb и исследованию их характеристик с помощью атомно-силовой микроскопии и фотолюминесценции.

Автори описують одержання наногетероструктур з квантовими точками в процесі рідкофазної епітаксії при імпульсному охолодженні та нагріванні підложки. Наведено експериментальні результати з вирощування гетероструктур на основі GaAs та GaP з квантовими точками Ge, InAs, GaInAs, GeSi, Yb і дослідження їх характеристик за допомогою атомово-силової мікроскопії та фотолюмінесценції.

The authors describe the fabrication of nanoheterostructures with quantum dots during the liquid-phase epitaxy by means of the method of pulse cooling and heating of a substrate. The experimental results for heterostructures grown on the base of GaAs and GaP with Ge, InAs, GaInAs, GeSi, Yb quantum dots and their parameters obtained using the atomic force microscopy and by the method of photoluminescence-spectra analysis are presented.

Ключевые слова: наногетероэпитаксиальные структуры, квантовые точки, жидкофазная эпитаксия, импульсное охлаждение и нагревание подложки.

(Получено 19 октября 2010 г.; после доработки — 30 марта 2012 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые наногетероэпитаксиальные структуры с кван-

товыми точками (НГЭС КТ) привлекают все большее внимание исследователей в связи с перспективами создания на их основе новых поколений существующих приборов, например, солнечных батарей 3-го поколения с эффективностью свыше 50% [1], а также приборов нанoeлектроники.

В настоящее время такие гетероструктуры получают из газовой фазы методами молекулярно-лучевой эпитаксией или МОС — гидридной технологией по механизму Странского–Крастанова при использовании подложек с постоянной решеткой, существенно отличающейся от постоянной решетки материала квантовой точки [2]. К существенным недостаткам НГЭС КТ, получаемыми этими технологиями, относится образование в них высокого уровня генерационно-рекомбинационных токов. Они обусловлены наличием части «смачивающего» слоя между КТ в каждом выращенном массиве КТ [3], удаление которых в этих технологиях не представляется возможным.

В этой связи привлекательным для получения НГЭС КТ становится процесс жидкофазной эпитаксии с использованием импульсного охлаждения подложки, который, в принципе, позволяет получать НГЭС КТ, не содержащие «смачиваемых» слоев между КТ [4].

Целью настоящей работы является анализ особенностей формирования квантовых точек при кристаллизации в процессе жидкофазной эпитаксии методом импульсного охлаждения и нагревания подложки и экспериментальное исследование параметров полученных в этом процессе многослойных эпитаксиальных *p-n*-наноструктур на основе GaAs и GaP, содержащих массивы квантовых точек InAs и Ge.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Выращивание НГЭС КТ осуществлялось в процессе жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) методом импульсного охлаждения и нагревания подложки (ИОНП). Суть используемого метода ЖФЭ ИОНП состоит в том, что на тыльную поверхность подложки, которая находится лицевой поверхностью в контакте с насыщенным раствором-расплавом при данной температуре T , помещается теплопоглотитель, температура которого $T_{\text{п}}$ меньше температуры подложки на величину $\Delta T = T - T_{\text{п}}$. Через некоторое время $\tau \approx 10^{-3} - 10^{-1}$ сек, определяющее длительность импульса охлаждения подложки, теплопоглотитель принимает температуру подложки. За время τ на лицевой поверхности подложки происходит кристаллизация нанослоя или массива КТ.

В связи с различием постоянных решеток материала КТ и материала, на поверхности которого наращиваются массивы КТ, в начальной стадии формируется сплошной «смачивающий» слой по механизму Странского–Крастанова. С ростом толщины в нем воз-

никают периодически механические напряжения с максимумами в середине периода нониуса совершенного строения на гетерогранице. В процессе дальнейшего роста осуществляются формирования КТ в местах минимальных механических напряжений, т.е. в позициях нониуса совершенного строения [5]. Плотность КТ при оптимальных режимах кристаллизации лимитируется, в основном, периодом нониуса совершенного строения на гетерогранице.

Движущей силой процесса кристаллизации является разность химических потенциалов атомов кристаллизующего вещества в жидкой (μ_L) и твердой (μ_S) фазах. Так как постоянная решетки материала квантовой точки a_2 существенно отличается от постоянной решетки материала подложки a_1 , то на гетерогранице с подложкой при формировании КТ возникают сдвиговые механические напряжения. Эти механические напряжения, могут быть выражены через упругую энергию $U(x)$, приходящуюся на один атом квантовой точки с координатой x , где $0 \leq x \leq d/2$, d — диаметр основания квантовой точки. Тогда разность химических потенциалов будет определяться выражением:

$$\Delta\mu_{ST} = \mu_L - \mu_S - U(x) = \Delta\mu - U(x). \quad (1)$$

При $U > \Delta\mu$ процесс кристаллизации сменяется на процесс растворения, так как $\Delta\mu_{ST}$ становится отрицательной величиной. Равенство $U = \Delta\mu$ определяет максимально допустимые механические напряжения в квантовой точке. В предположении, что модуль сдвига G и постоянные решетки a_1, a_2 не зависят от температуры, максимальное значение диаметра основания (d), зарождающейся квантовой точки, при данных условиях выращивания может быть определено из выражения $U\left(\frac{d}{2}\right) = \Delta\mu$ в виде [6]:

$$d = 2\sqrt{\frac{\Delta\mu(a_1 + a_2)a_1a_2N_s}{G(a_1 - a_2)^2}}. \quad (2)$$

Так как зародыши, образующиеся на поверхности подложки, представляют собой сферические сегменты, радиус кривизны которых соответствует радиусу гомогенного критического зародыша, образованного в жидкой фазе при тех же условиях кристаллизации, то расчет радиуса кривизны зародыша осуществляется по выражению:

$$r^* = \frac{2\sigma M}{\rho RT \ln \frac{C}{C_0}}, \quad (3)$$

где R — универсальная газовая постоянная; ρ, M — плотность и мо-

лярная масса вещества зародыша; C, C_0 — концентрации InAs, Ge в пересыщенном и равновесном растворах соответственно; N_s — число атомов на единице поверхности; σ — межфазная поверхностная энергия в жидкой фазе.

Тогда высота h^* гетерогенного зародыша КТ будет определяться выражением:

$$h^* = r^* \left[1 - \left(1 - \frac{d^2}{(2r^*)^2} \right) \right]. \quad (4)$$

В процессе роста зародыша КТ происходит увеличение механических напряжений в слое материала КТ, прилегающего к гетерогранице, до значений, соответствующих упругим постоянным объемного InAs и Ge. Из-за того, что напряжения в КТ имеют градиент, направленный по нормали к плоскости подложки, у основания КТ при $\mu_{ST} < 0$ образуется криволинейный фронт травления боковой поверхности КТ. Это в свою очередь изменяет условие локального равновесия фаз вблизи гетерограницы по сравнению с плоским фронтом травления. Данное изменение описывается уравнением Гиббса–Томсона:

$$\Delta\mu_T = \Omega\sigma(r_1^{-1} + r_2^{-1}), \quad (5)$$

где Ω — удельный объем кристаллической фазы; r_1, r_2 — главные радиусы кривизны поверхности раздела.

Таким образом, если в начальной стадии формирования массивов квантовых точек происходит образование механически напряженного «смачивающего» слоя, то при релаксации импульса охлаждения «смачивающий» слой в промежутке между КТ частично растворяется. Диаметр оснований КТ при этом будет определяться выражением:

$$d = 2 \sqrt{\frac{(\Delta\mu + \Delta\mu_T)(a_1 + a_2)a_1a_2N_s}{G(a_1 - a_2)^2}}. \quad (6)$$

Последующее «доращивание» зародыша осуществляется путем его нормального роста в течение длительности импульса охлаждения τ . Учитывая, что скорость роста v сферического зародыша при изотермическом распаде пересыщенного раствора определяется соотношением Френкеля [7]:

$$v = \frac{dr}{dt} = \frac{D}{N_v r} \left[(C - C_0) - \frac{a}{r} \right], \quad (7)$$

где $a = \frac{2\sigma M C_0}{\rho R T}$; N_v — количество атомов в единице объема материала

ла квантовой точки, то используя усредненные по длительности импульса значения переохлаждения и концентрации растворенного вещества, можно определить высоту КТ, в зависимости от длительности импульса охлаждения, из выражения:

$$h = \sqrt{(h^*)^2 + \frac{2}{5} \frac{D}{N_V} (C - C_0) \tau}. \quad (8)$$

Технология изготовления НГЭС КТ включает выращивание массива КТ из узкозонного материала с поверхностной плотностью до 10^{12} см⁻² на монокристаллической подложке широкозонного матричного материала, при температуре печи 450–500°C в атмосфере очищенного водорода.

Выращивание массива КТ завершается тогда, когда теплопоглотитель примет температуру подложки. Затем теплопоглотитель удаляется, и на тыльную поверхность подложки помещается теплонагреватель, температура которого $T_{\text{нг}}$, выше температуры подложки T на величину $\Delta T_{\text{нг}} = T_{\text{нг}} - T$. Импульс нагрева $\Delta T_{\text{нг}}$ приводит к растворению на лицевой поверхности части наноразмерного «смачивающего» слоя между КТ, величина которой $\delta_c = p - d$, где p — расстояние между центрами оснований КТ, d — диаметр основания КТ, определяемый выражением (6). Расстояние p между соседними квантовыми точками зависит от постоянных решеток a_1 материала КТ и a_2 материала спейсерного слоя и определяется с помощью выражения:

$$p = \frac{a_1 a_2}{a_1 - a_2}. \quad (9)$$

Эксперимент показывает, что для удаления части смачивающего слоя, создающего большие рекомбинационно-генерационные токи, амплитуда и длительность импульса тепла должна составлять 0,3–0,7 части величины амплитуды и длительности импульса холода. Удаление части «смачивающего» слоя позволяет в наногетероструктурах с квантовыми точками существенно снизить генерационно-рекомбинационные токи и получить массивы квантовых точек с параметрами близкими к «идеальным». Параметры структур с «идеальными» квантовыми точками близки к параметрам структур с квантовыми точками, полученными из теоретических расчетов.

Импульс тепла $\Delta T_{\text{нг}}$ не только позволяет удалять часть «смачивающего» слоя, но и ликвидирует островки из сросшихся квантовых точек. То есть растворяет области соединения квантовых точек в островках, где содержатся дислокации несоответствия, отделяя квантовые точки друг от друга, а также способствует получению квантовых точек с меньшим разбросом их размеров.

Процесс удаления части «смачивающего» слоя между КТ завер-

шается, когда температура теплонагревателя станет равной температуре подложки. Затем массив КТ выращивается наноразмерным слоем матричного материала (спейсерным слоем).

Спейсерные слои выращиваются толщиной, которая обеспечивает туннельный переход носителей заряда от КТ одного массива, расположенного параллельно поверхности подложки, к КТ другого массива, т.е. по вертикально-связанным КТ. Расположение сверхрешеток с вертикально-связанными КТ в области $p-n$ -перехода, приводит к разделению электростатическим полем $p-n$ -перехода генерируемых в КТ носителей заряда.

Многочисленное последовательное повторение стадий выращивания массивов КТ, выращенных спейсерными слоями различного типа проводимости, позволяет сформировать многослойную $p-n$ -НГЭС КТ. В качестве матричного материала использовались широкозонные полупроводники III-V (GaAs, GaP), а для получения квантовых точек — узкозонные полупроводники (InAs и Ge).

3. СВОЙСТВА НГЭС КТ И РЕЗУЛЬТАТЫ

АСМ-изображения не выращенных массивов КТ InAs, выращенных

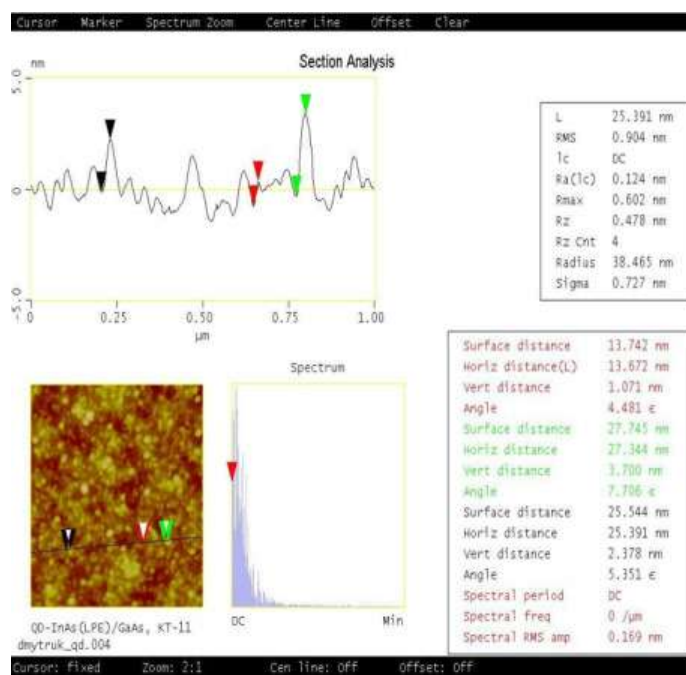


Рис. 1. АСМ-изображения незарощенных массивов КТ InAs, выращенных на подложках GaAs с ориентацией поверхности (100).

на подложках GaAs с ориентацией поверхности (100) представлены на рис. 1, где также показан разброс квантовых точек по высоте. В спектрах фотолюминесценции (ФЛ) этих слоев наблюдалась характерная полоса излучения, энергия максимума которой соответствовала среднему размеру КТ, полученному из АСМ-изображения.

На рисунке 2 схематически изображены НГЭС КТ I и II типа, выращенные на поверхности (111) пластин n -GaAs и n -GaP, соответственно. На противоположной стороне пластины GaP были выращены n - p -структуры GaP по технологии изготовления светодиодов красного цвета свечения.

НГЭС КТ включали: буферный слой (GaAs, GaP), легированный Sn, сверхрешетки n - и p -типа, состоящие из массивов КТ, разделенных спейсерными слоями n -типа GaAs и спейсерными слоями n -типа GaP (легированные Te) и массивов КТ, разделенных спейсерными слоями p -типа GaAs и спейсерными слоями p -типа GaP (легированные Zn). Между этими сверхрешетками располагаются:

слой n -типа (GaAs или GaP) толщиной 20 нм, прилегающий к сверхрешетке n -типа;



Рис. 2. Схема НГЭС КТ I–II типов.

слой p -типа (GaAs или GaP) толщиной 20 нм, прилегающий к сверхрешетке p -типа;

слой p -типа (GaAs или GaP) толщиной 80 нм.

НГЭС I типа включали КТ из InAs, а НГЭС II типа — КТ из Ge.

Спектр фотолюминесценции НГЭС I типа (рис. 3), полученный при возбуждении лазерным излучением с длиной волны $\lambda = 5145 \text{ \AA}$ имел широкую полосу излучения с максимумом $\lambda = 9620 \text{ \AA}$, анализ которой, в сопоставлении с данными работы [8], свидетельствовал о люминесценции массивов квантовых точек InAs.

На рисунке 4 представлены спектры ФЛ НГЭС II типа, содержащие КТ Ge при возбуждении лазерным излучением с $\lambda = 4880 \text{ \AA}$. На этих спектрах наблюдается широкая полоса с максимумом 1,5 эВ, которая по амплитуде была в 2 раза больше, чем максимум полосы ФЛ p - n -структуры GaP, выращенной на тыльной стороне этой же подложки. При возбуждении лазерным излучением с $\lambda = 5145 \text{ \AA}$

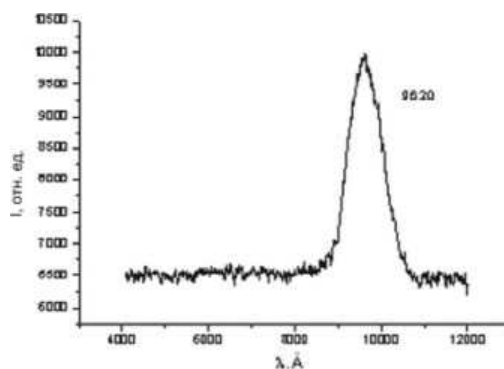


Рис. 3. Спектр фотолюминесценции НГЭС I типа, полученный при возбуждении лазерным излучением с длиной волны $\lambda = 5145 \text{ \AA}$.

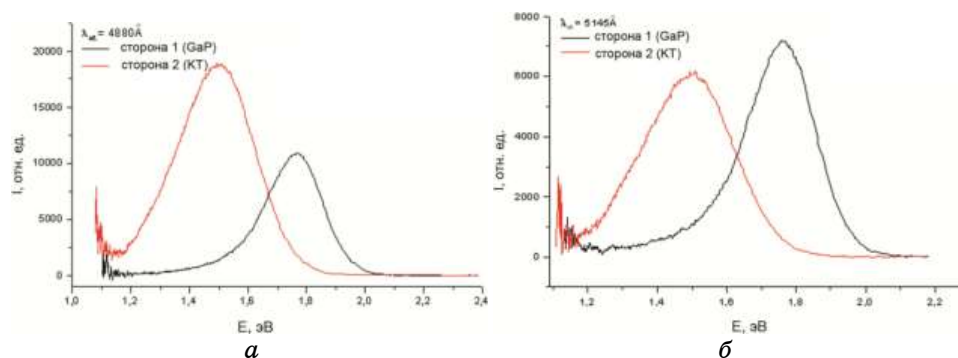


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции НГЭС КТ на подложке GaP с квантовыми точками германия.

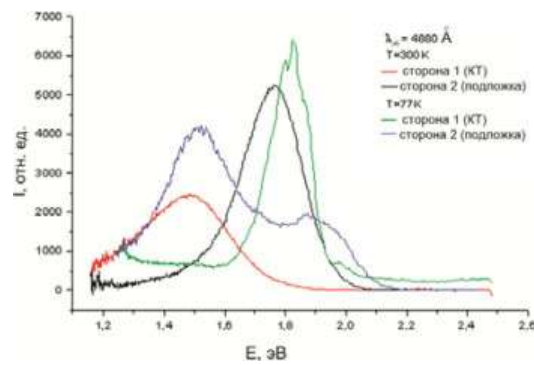


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции НГЭС КТ на подложке GaP с квантовыми точками германия.

этой же структуры, максимум излучения ФЛ в области КТ Ge был меньше, чем максимум ФЛ $p-n$ GaP.

Наблюдаемая зависимость интенсивности ФЛ этой полосы от энергии фотонов возбуждающего излучения, объясняется эффектом экситонного дробления высокоэнергетических квантов жесткого излучения, когда квантовая точка может генерировать две и более электронно-дырочные пары, если энергия фотона превышает в 2 и более раз энергию образования электронно-дырочной пары (эффект Нозика).

На рисунке 5 представлены спектры ФЛ, полученные при $T = 77$ К, $T = 300$ К и $\lambda = 4880$ Å НГЭС II типа, которая отличалась тем, что КТ Ge находились в области $p-n$ -перехода, т.е. между массивами КТ Ge, зарощенными спейсерными слоями соответственно n - и p -типа GaP, отсутствовали слои n - и p -типа GaP, не содержащие КТ.

Из сопоставления спектров, представленных на рис. 4 и рис. 5 при $T = 300$ К, видно, что наличие КТ в области $p-n$ -перехода приводит к уменьшению излучательной рекомбинации.

Уменьшение энергии пиков ФЛ КТ узкозонного материала возможно при увеличении линейных размеров КТ, в основном, путем использования твердых растворов. Так вместо КТ Ge использование твердого раствора $Ge_{1-x}Si_x$ с увеличением x приводит к линейному увеличению размеров КТ, а, стало быть, к уменьшению энергии пиков ФЛ, связанных с излучением КТ. Однако диапазон изменений энергии излучения оказывается незначительным. И в этой связи рассматривалась возможность выращивания КТ из переходных металлов, в частности, из иттербия (Yb).

На рисунке 6 представлен спектр НГЭС, полученной на подложке GaAs с КТ из Yb, покрытых спейсерными слоями GaAs. Полосы ФЛ с энергией 0,97 эВ и 0,8 эВ связаны с образованием КТ иттербия, а полоса с энергией 1,39 эВ обусловлена GaAs. В связи с тем, что постоянная решетки иттербия незначительно отличается от по-

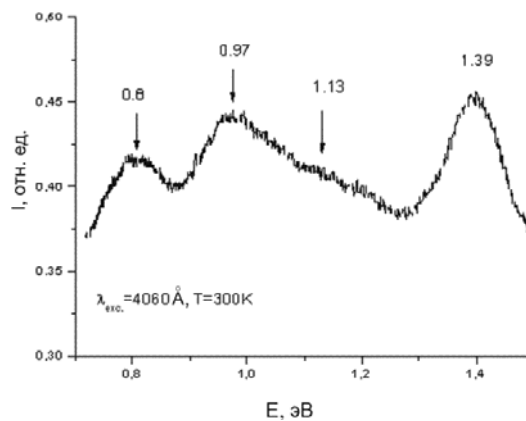


Рис. 6. Спектры фотолюминесценции НГЭС КТ на подложке GaAs с квантовыми точками иттербия.

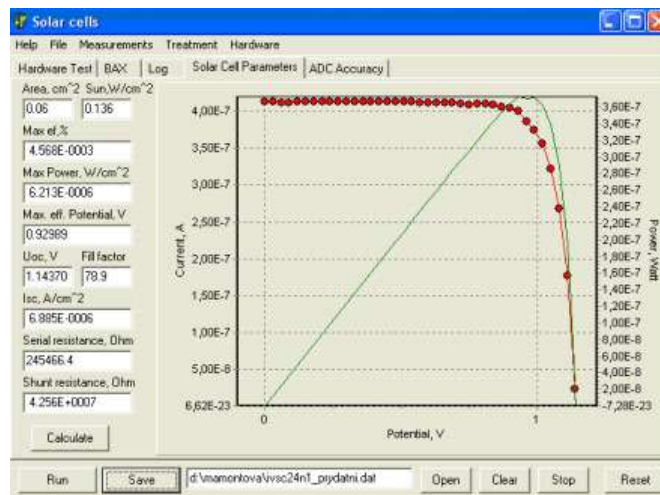


Рис. 7. Нагрузочная ВАХ солнечного элемента НГЭС IV типа

стоянных решеток Si и GaP были выполнены предварительные исследования по выращиванию НГЭС на основе GaP на подложке Si с буферным слоем из иттербия.

На рисунке 7 представлена нагрузочная характеристика солнечного элемента, изготовленного на основе НГЭС, содержащей *p-n*-структуру кремния внутри *p-n*-перехода GaP. НГЭС структура изготавливалась следующим образом: сначала на подложке GaP *n*-типа наращивался буферный слой GaP толщиной $\cong 15$ нм, затем *n*-тип Si толщиной $\cong 60$ нм и *p*-тип Si, легированный Ga, толщиной $\cong 80$ нм, на поверхности которого выращивался слой *p*-GaP, легиро-

ванный Zn, толщиной $\cong 60$ нм.

Как следует из рис. 7, солнечный элемент имел высокое шунтирующее сопротивление $R \cong 2,510 \cdot 10^{+8}$ Ом. Такое большое сопротивление связано с наличием разрыва зон $\approx 1,1$ эВ на гетерогранице валентной зоны $p\text{Si}-p\text{GaP}$ [9]. Размещение нанослоя Yb на этой гетерогранице, т.е. изготовление структуры $p\text{Si}-\text{Yb}-p\text{GaP}$ позволяет избавиться от высокого шунтирующего сопротивления на границе $p\text{Si}-p\text{GaP}$. И тем самым открывает возможность создания НГЭС на основе GaP на дешевых кремниевых подложках.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Совпадение энергии максимумов фотолюминесценции НГЭС КТ I и II типов обусловлено различием рассогласования постоянных решеток GaAs-InAs ($\approx 6,9\%$) и GaP-Ge ($3,7\%$), которое приводит к формированию соответственно КТ с размерами $d \leq 9$ нм для InAs и $d \leq 13$ нм для Ge. Это подтверждается расчетом энергетического спектра носителей заряда в квантовых точках InAs и Ge, ограниченных GaAs и GaP соответственно, выполненным в приближении эффективной массы при решении уравнения Шредингера,

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^* d^2} \left(n - \arctg \sqrt{\frac{U_0}{E_n}} - 1 \right)^2, \quad (10)$$

где E_n — энергия минизон с квантовым числом n , отсчитанная от дна зоны проводимости (для электронов) или потолка валентной зоны (для дырок); U_0 — потенциальные барьеры для носителей; d — ширина ям; m^* — эффективная масса носителей заряда.

Полученные значения энергии для КТ InAs и Ge вышеуказанных размеров сопоставимы с энергией пиков ФЛ квантовых точек, представленных на рис. 3 и рис. 4. Незначительное изменение энергетического положения максимумов ФЛ в интервале температур $T = 300-77$ К, наблюдаемое на рис. 5, соответствует характеру температурной зависимости энергетического спектра квантовых точек.

Из спектров, представленных на рис. 4 и рис. 5, также следует, что отсутствие КТ в области $p-n$ -перехода уменьшает безызлучательную рекомбинацию неравновесных носителей зарядов и для создания высокоэффективных солнечных элементов необходимо создавать массивы КТ в объеме p - и n -областей, но не в центральной части обедненного слоя $p-n$ -перехода.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод импульсного охлаждения и нагревания подложки в процессе

жидкофазной эпитаксии из растворов-расплавов позволяет получать массивы КТ, не содержащие «смачивающих» слоев в промежутках между КТ.

Для уменьшения безызлучательной рекомбинации в многослойных p - n -наногетероэпитаксиальных структурах необходимо создавать массивы КТ в объеме p - и n -областей, но не в центральной части обедненного слоя p - n -перехода.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. L. Cuadra, A. Marti, and N. Lopez, *3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (May 11–18, 2003, Osaka, Japan)*, PCD IPL-B2-01.
2. Н. Н. Леденцов, В. М. Устинов, В. А. Щукин, П. С. Копьев, Ж. И. Алферов, Д. Бимберг, *ФТП*, **32**, № 4: 385 (1998).
3. A. G. Norman, M. C. Hanna, P. Dippo, D. H. Levi, R. C. Reedy, J. S. Ward, and M. M. Al-Jassim, *The 31 IEEE Photovoltaic Specialists Conference and Exhibition (January 3–7, 2005, Lake Buena Vista, Florida)*, NREL/CP-520-37405.
4. Т. Ф. Кулюткина, И. Е. Марончук, А. В. Шорохов, *Письма в ЖТФ*, **21**, № 20: 1 (1995).
5. В. Г. Дубровский, *Теория формирования эпитаксиальных структур* (Москва: Физматлит: 2009).
6. И. Е. Марончук, А. И. Марончук, Т. Ф. Кулюткина, М. В. Найденкова, И. В. Чорный, *Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, № 12: 97 (2005).
7. Я. И. Френкель, *Введение в теорию металлов* (Ленинград: Наука: 1972).
8. E. Cánovas, A. Martí, and D. Fuertes, *Proc. of 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference (1–5 September, Valencia, Spain: 2008)*, 1CV.1.21.
9. I. Sakato and H. Kawanami, *Applied Physics Express*, **1**: 091201 (2008).