

УДК 621.325

С.В. Бондарец, С.Ю. Быковский, И.Е. Марончук, д-р техн. наук, И.И. Марончук, канд. техн. наук, А.Н. Петраш, С.Б. Смирнов, канд. техн. наук, Д.Д. Санникович

## Наногетероэпитаксиальные структуры с квантовыми точками, полученные методом жидкофазной эпитаксии на основе GaP

Описан метод получения наногетероструктур с массивами квантовых точек в процессе жидкофазной эпитаксии при импульсном охлаждении и нагревании подложки. Приведены экспериментальные результаты по выращиванию гетероструктур на основе GaP с квантовыми точками Ge, InAs и исследованию их параметров с помощью атомно-силовой микроскопии и фотолюминесценции.

A method of an obtaining of nanoheterostructures with arrays of quantum dots by a process of liquid phase epitaxy with a pulse cooling and a heating of substrate are described. Experimental results for a growing of heterostructures on a base of GaP with quantum dots Ge, InAs and for an investigation of parameters by the atomic-power microscopy and photoluminescence are presented.

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

### Введение

Полупроводниковые наногетероэпитаксиальные структуры с квантовыми 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 решетки, 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, обусловленных 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 содержащих «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 р-п наноструктур на основе GaP, содержащих массивы квантовых точек InAs и Ge, а также оптимизация технологии получения таких структур.

### 1. 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  $T_n$  меньше температуры подложки на величину  $\Delta T = T - T_n$ . Через некоторое время  $\tau \approx 10^{-3} \div 10^{-1}$  сек, определяющее длительность импульса охлаждения подложки, теплопоглотитель принимает температуру подложки. За время  $\tau$  на лицевой поверхности подложки происходит кристаллизация нанослоя КТ.

В связи с различием постоянных решеток материала КТ и материала, на поверхности которого наращиваются массивы КТ, в начальной стадии формируется сплошной смачивающий слой, в котором с ростом толщины возникают периодически механические напряжения с максимумами в середине периода нониуса совершенного строения на гетерогранице. В процессе дальнейшего роста осуществляется формирование КТ в местах минимальных механических напряжений, т.е. в позициях нониуса совершенного строения [5]. Плотность КТ лимитируется в

основном периодом нониуса совершенного строения на гетерогранице.

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. Это позволяет в НГЭС с КТ существенно снизить генерационно-рекомбинационные токи и получить массивы КТ с параметрами близкими к «идеальным». Импульс тепла  $\Delta T_{не}$  не только позволяет удалять часть смачивающего слоя, но и ликвидирует островки из сросшихся квантовых точек, а также способствует получению КТ с меньшим разбросом их размеров. Процесс удаления части «смачивающего» слоя между КТ завершается, когда температура теплонагревателя станет равной температуре подложки. Затем массив КТ зарастивается наноразмерным слоем матричного материала (спейсерным слоем).

Спейсерные слои выращиваются толщиной, которая обеспечивает туннельный переход носителей заряда от КТ одного массива, располо-

женного параллельно поверхности подложки, к КТ другого массива, т.е. по вертикально-связанным КТ. Расположение сверхрешеток с вертикально-связанными КТ в области р-п перехода, приводит к разделению электростатическим полем генерируемых в КТ носителей заряда.

В качестве матричного материала использовались широкозонные полупроводники III-V (GaP), а для получения КТ – узкозонные полупроводники (InAs и Ge).

## 2. Свойства НГЭС КТ и результаты исследований

AFM-изображения незарощенных массивов КТ InAs, выращенных на подложках GaP 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 AFM-изображения.

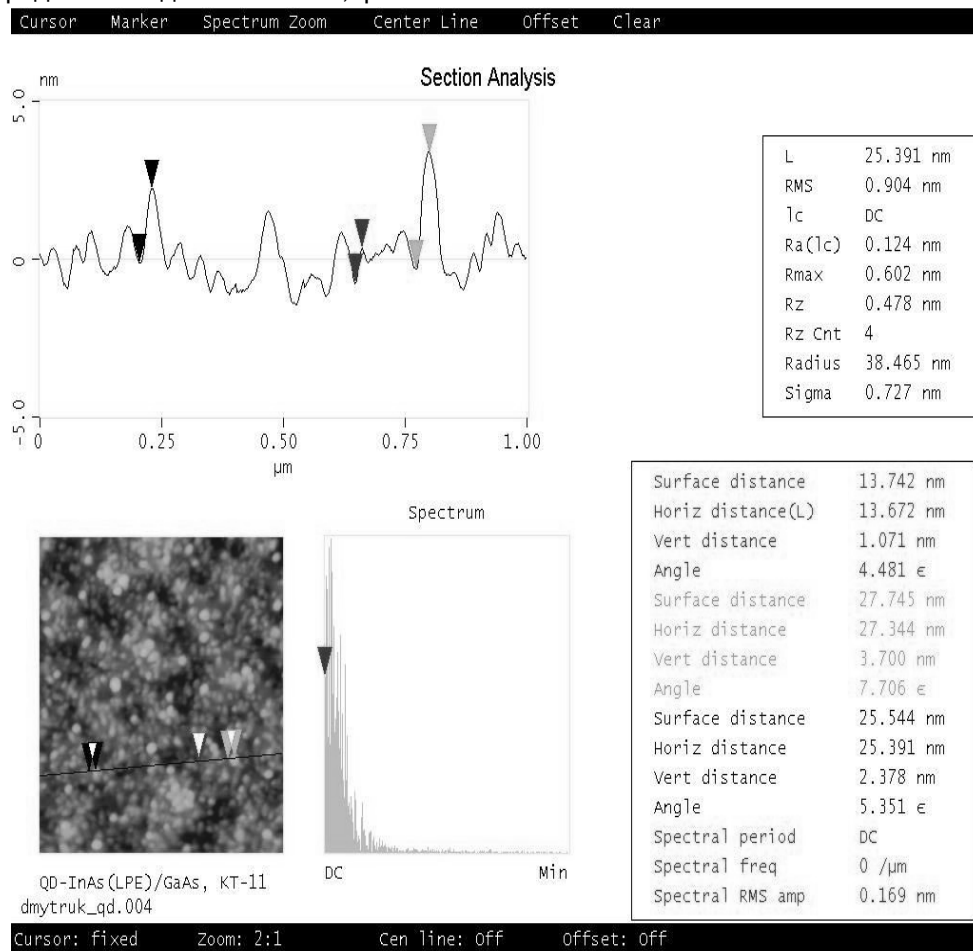


Рис. 1. АСМ-изображения незарощенных массивов КТ InAs, выращенных на подложках GaP с ориентацией поверхности (100)

На Рис. 2 схематически изображены НГЭС КТ I и II-го типа, выращенные на поверхности (111) пластины n-GaP. На противоположной стороне пластины GaP были выращены p-структуры GaP по технологии изготовления светодиодов красного цвета свечения. НГЭС КТ включали: буферный слой GaP, легированный Sn, сверхрешетки n- и p- типа, состоящие из массивов КТ, разделенных спейсерными слоями n-типа GaP, легированные Те и массивов КТ, разделенных спейсерными слоями p-типа GaP, легированные Zn.

Между этими сверхрешетками располагаются 3 слоя: 1-й слой n-типа GaP толщиной 20 нм, прилегающий к сверхрешетке n-типа; 2-й слой p-типа GaP толщиной 20 нм, прилегающий к сверхрешетке p-типа; 3-й слой p-типа GaP толщиной 80 нм. НГЭС I типа включали КТ из InAs, а НГЭС II-го типа – КТ из Ge.

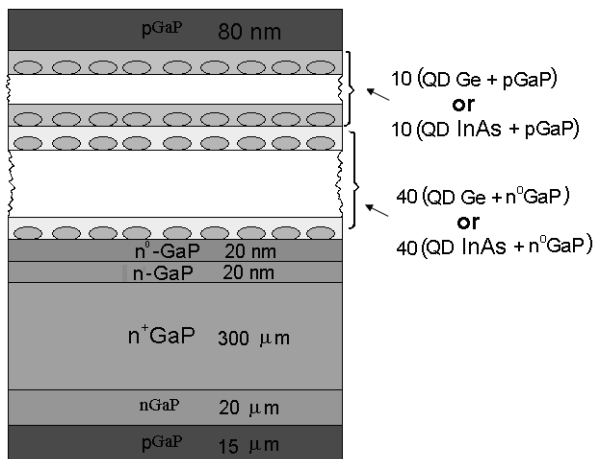


Рис. 2. Схема НГЭС первого и второго типов

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 рис. 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 eV, 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  $\lambda=5145\text{\AA}$  этой же структуры, максимум излучения ФЛ в области КТ Ge был меньше, чем максимум ФЛ p-n GaP.

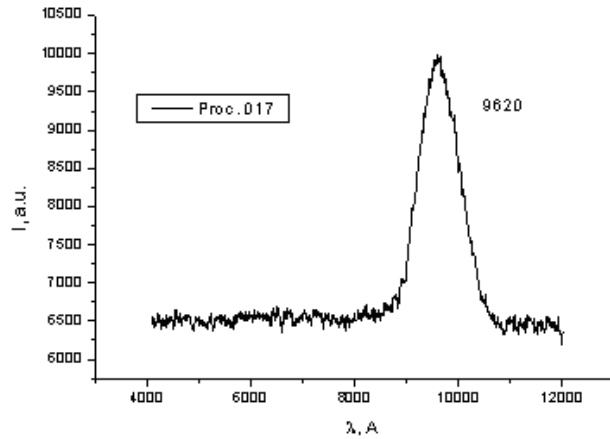
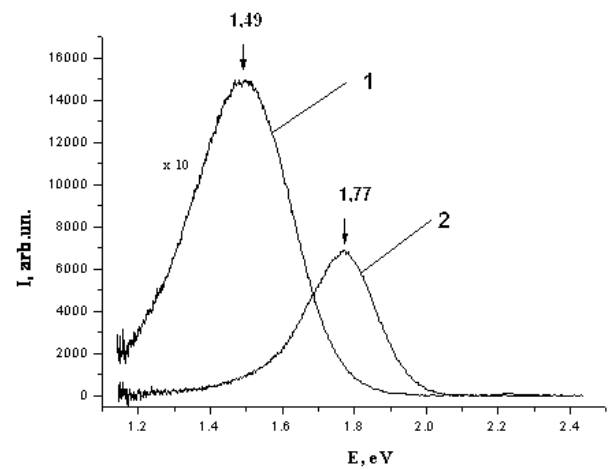
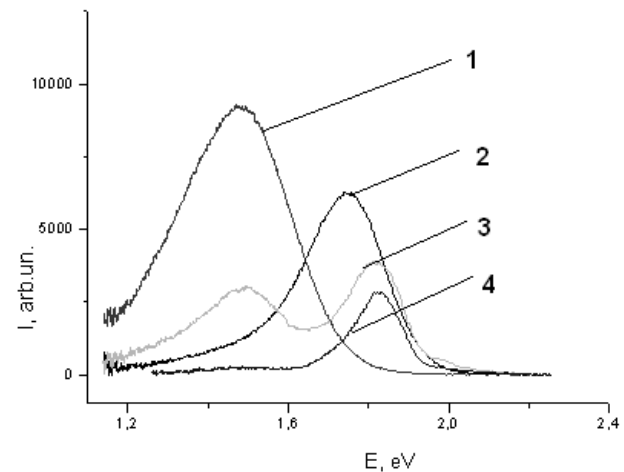


Рис. 3. Спектр фотолюминесценции НГЭС I типа, полученный при возбуждении лазерным излучением с длиной волны  $\lambda=5145\text{\AA}$



а



б

Рис. 4. Спектры фотолюминесценции НГЭС на основе GaP с КТ германия а)  $\lambda=4880\text{\AA}$  (T=300K 1-КТ, 2-подлжка); б)  $\lambda=5145\text{\AA}$  (T=300K 1-КТ, 2-подлжка, T=77K 3-КТ, 4-подлжка)

Наблюдаемая зависимость интенсивности ФЛ этой полосы от энергии фотонов возбуждающего излучения, объясняется эффектом экситонного дробления высокоэнергетичных 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 рис. 5 представлены спектры ФЛ, полученные при  $T=77\text{K}$ ,  $T=300\text{K}$  и  $\lambda=4880\text{\AA}$  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  $T=300\text{K}$ , видно, что наличие КТ в области p-n перехода приводит к уменьшению излучательной рекомбинации.

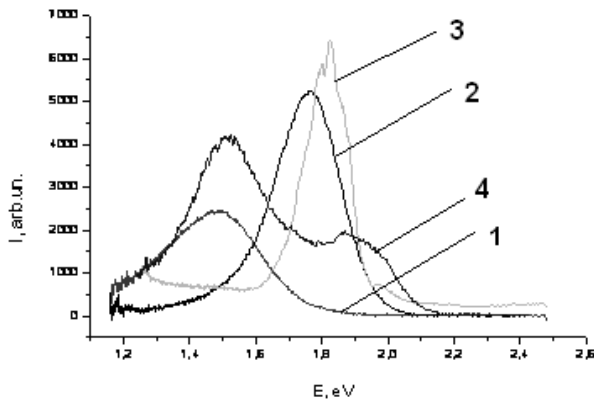


Рис. 5. Спектры ФЛ GaP с КТ германия при разных температурах ( $\lambda=4880\text{\AA}$ ,  $T=300\text{K}$  1-КТ, 2-подложка,  $T=77\text{K}$  3-КТ, 4-подложка)

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  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$  с увеличением  $x$  приводит к линейному увеличению размеров КТ, а, стало быть, к уменьшению энергии пиков ФЛ, связанных с излучением КТ. Однако диапазон изменения энергии излучения оказывается незначительным и, в этой связи, рассматривалась возможность выращивания КТ из переходных металлов, в частности, из иттербия (Yb).

На рис. 6 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  $\sim 15\text{nm}$ , затем n-тип Si толщиной  $\sim 60\text{nm}$  и p-тип Si, легированный Ga, толщиной  $\sim 80\text{nm}$ , на поверхности которого выращивался слой p-GaP, легированный Zn, толщиной  $\sim 60\text{nm}$ .

Как следует из рис.6, солнечный элемент имел высокое шунтирующее сопротивление  $R\sim 2.510\text{E}+0008\text{ Ohm}$ . Такое большое сопротивление связано с наличием разрыва зон  $\approx 1.1\text{eV}$  на гетерогранице валентной зоны pSi-pGaP [9]. Размещение нанослоя Yb на этой гетерогранице, т.е. изготовление структуры pSi-Yb-pGaP позволяет избавиться от высокого шунтирующего сопротивления на границе pSi-pGaP и тем самым открывает возможность создания НГЭС на основе GaP на дешевых кремниевых подложках.

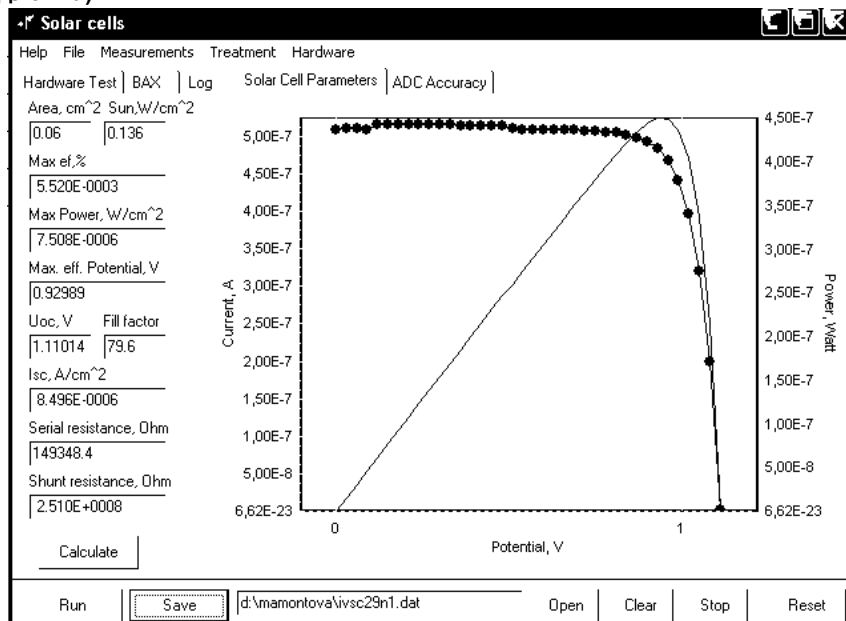


Рис. 6. Нагрузочная ВАХ солнечного элемента НГЭС II-типа

### 3. Обсуждение результатов

Теоретически квантовые точки, получаемые методом жидкофазной эпитаксии, можно описывать в первом приближении сферической квантовой ямой конечной глубины. Решение уравнения Шредингера для соответствующего потенциала приводит к следующему трансцендентному уравнению для уровней энергии [10]

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2md^2} \left( n - \frac{1}{\pi} \arctan \sqrt{\frac{E}{U_0 - E}} \right)^2, \quad (2)$$

где  $E_n$  – энергия минизон с квантовым числом  $n$ , отсчитанные 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. Решение этого уравнения для КТ из различных материалов в матрице из GaP представлены на рис. 7.

Значения энергии для КТ InAs вышеуказанных размеров сопоставимы с энергией пиков ФЛ квантовых точек, представленных на рис. 3.

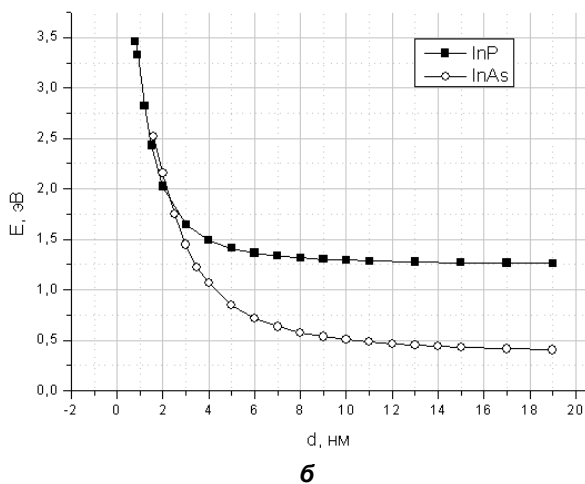
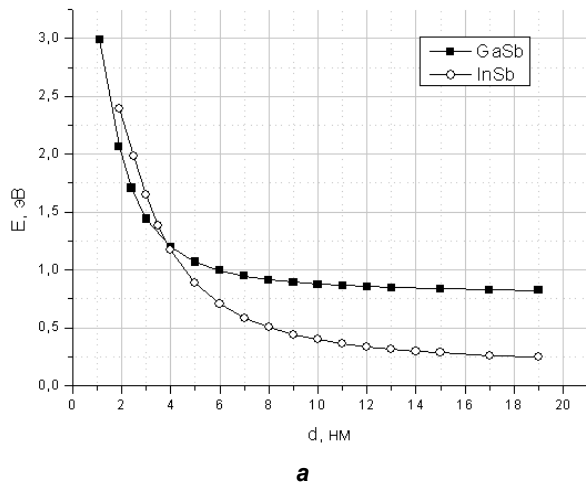


Рис. 7. Энергетический спектр электронов в матрице из GaP а) в КТ из GaSb и InSb; б) в КТ из InP и InAs

Незначительное изменение энергетического положения максимумов ФЛ в интервале температур  $T=77-300$  К, наблюдаемое на рис. 5, соответствует характеру температурной зависимости энергетического спектра квантовых точек.

### Выводы

Метод импульсного охлаждения и нагревание подложки в процессе жидкофазной эпитаксии из растворов-расплавов позволяет получать НГЭС с массивами КТ, не содержащие «смачивающих» слоев в промежутках между КТ. Экспериментальное исследование параметров полученных в этом процессе многослойных эпитаксиальных р-п наноструктур на основе GaP, содержащих массивы квантовых точек InAs и Ge показало, что для уменьшения безизлучательной рекомбинации в таких структурах необходимо создавать массивы КТ в объеме р- и р-областей, но не в центральной части обедненного слоя р-п перехода.

### Литература

1. Cuadra L., Marti A., Lopez N. // 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, Japan, May 11-18, 2003, PCD IPL-B2-01.
2. Алферов Ж.И., Леденцов Н.Н., Устинов В.М., и др. // ФТП. 1998. Т. 32. № 4.
3. Norman A.G., Hanna M.C., Dippe P., Levi D.H., Reedy R.C., Ward J.S., and Al-Jassim M.M. InGaAs/GaAs QD Superlattices: MOVPE Growth, Structural and Optical Characterization, and Application in Intermediate-Band Solar Cells // Prepared for the 31IEEE Photovoltaics Specialists Conference and Exhibition Lake Buena Vista, Florida January 3–7, 2005 February 2005 • NREL/CP-520-37405
4. Марончук И.Е., Кулюткина Т.Ф., Шорохов А.В. // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. № 20.
5. Дубровский В.Г. Теория формирования эпитаксиальных структур. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009, - 350 с.
6. Марончук И.Е. и др. Формирование квантовых точек в процессе жидкофазной эпитаксии методом импульсного охлаждения насыщенного раствора-расплава // Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, №12, 2005, С. 97-101.
7. Френкель Я.И. Введение в теорию металлов. Л.: Наука, 1972, 369 с.
8. Cánovas E., Martí A., Fuertes D. // Proceedings 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, 1-5 September, 1CV.1.21 (2008), Valencia, Spain

9. *Sakato I., Kawanami H. Band Discontinuities in Gallium Phosphide/Crystalline Silicon Heterojunctions Studied by Internal Photoemission // Applied Physics Express 1 (2008) 091201*
10. *Смирнов С.Б., Марончук И.Е., Марончук И.И., Петраш А.Н. Расчет энергетического спектра S-электронов сферической квантовой точки на основе узкозонных полупроводниковых соединений  $A^{III}B^V$  в матрице GaP // Сб. науч. трудов СНУЯЭиП. – 2011. – №1 (37) – с. 164-168.*

*Севастопольский национальный университет  
ядерной энергии и промышленности*