

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ УКРАИНЫ  
ХЕРСОНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

ШОРОХОВ АЛЕКСЕЙ ВАЛЕРИЕВИЧ

УДК 539.2191548.736.13

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СТРУКТУР  
МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ОХЛАЖДЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО  
РАСТВОРА-РАСПЛАВА

05.27.03 – технология, оборудование и производство  
материалов и устройств электронной техники

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Херсон, 1997 г.

Работа выполнена на кафедре  
Херсонского государственного



00753636 (U)

Научные руководители: — доктор технических наук, лауреат Государственной премии Украины, профессор Марончук И.Е.

Официальные оппоненты: — доктор технических наук, профессор Левинзон Д.И.  
— кандидат физико-математических наук Беднарский В.В.

Ведущая организация: — Институт физики полупроводников НАН Украины

Защита состоится “ 20 ” июня 1997 г. в 15 часов на заседании специализированного ученого совета Д 19.01.07 при Херсонском государственном техническом университете по адресу:

325008, г. Херсон, Бериславское шоссе, 24, ХГТУ.

Автореферат разослан “ \_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 1997 г.

Ученый секретарь специализированного  
совета, д. х. н., профессор

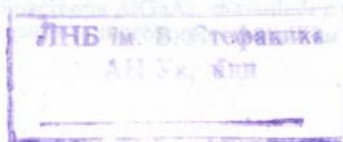
Новиков А.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время прогресс в области электронной техники в значительной мере связывается с широким использованием наноразмерных слоев и сверхрешеток. Использование эпитаксиальных слоев толщиной менее 0,1 мкм позволило не только улучшить характеристики существующих приборов микроэлектроники, но и привело к созданию новых типов приборов, принцип действия которых основан на физических эффектах, происходящих в квантово-размерных структурах. Основными модельными материалами для получения таких структур являются арсенид галлия и твердые растворы  $Al_xGa_{1-x}As$ .

Несмотря на то, что для изготовления наноразмерных структур в основном используют методы молекулярно-лучевой эпитаксии и газофазного осаждения, наиболее перспективными процессами для получения качественных структур являются методы жидкофазной эпитаксии, поскольку в этом случае кристаллизация осуществляется при более низких значениях пересыщения, что приводит к получению структурно совершенных слоев.

Известные к началу настоящей работы методы выращивания наноразмерных эпитаксиальных структур из раствора-расплава имели ряд характерных особенностей, не позволяющих в полной мере реализовать преимущества жидкофазной эпитаксии при выращивании сверхтонких слоев, либо не давали возможности получать совершенные многослойные наноразмерные структуры в одном технологическом процессе. Исключением являлся метод импульсного охлаждения насыщенного раствора-расплава, предложенный в [1]. Метод дает возможность получать слои субмикронной толщины при достаточно высоких температурах за счет кратковременного охлаждения подложки. Счетание этого метода с поршневой или сдвиговой технологией позволяет выращивать в одном процессе многослойные структуры.



Однако к началу выполнения настоящих исследований не было проведено изучение механизма кристаллизации при импульсном охлаждении раствора-расплава, а также отсутствовал анализ влияния технологических условий проведения процесса на толщину и структурное совершенство получаемых слоев. Отсутствовали данные об исследовании физических свойств наноразмерных структур, полученных данным методом.

Цель работы – разработка методики по выращиванию наноразмерных слоев и легированных сверхрешеток с заданными параметрами методом импульсного охлаждения насыщенного раствора-расплава и исследование их фотолюминесценции.

Для достижения цели данной работы решались следующие задачи:

- разработка оптимальных конструкций технологической оснастки для проведения выращивания наноразмерных структур методом импульсного охлаждения насыщенного раствора-расплава;
- разработка методики выращивания многослойных эпитаксиальных структур, содержащих как наноразмерные, так и объемные слои арсенида галлия и твердых растворов  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ;
- изучение тепло- и массопереноса при выращивании слоев в процессе импульсного охлаждения насыщенного раствора-расплава;
- проведение теоретического анализа влияния технологических условий роста на процессы кристаллизации, толщину и однородность получаемых слоев;
- разработка методики исследования люминесцентных параметров квантовых ям;
- изучение энергетического спектра носителей, локализованных в квантовых ямах, образованных чередующимися слоями легированной сверхрешетки и наноразмерным слоем GaAs, заключенным между двумя слоями широкозонного твердого раствора AlGaAs;

- определение толщины полученных наноразмерных слоев из анализа спектров фотолюминесценции структур, содержащих такие слои.

Научная новизна заключается в разработке физико-технологических основ выращивания наноразмерных слоев с заданными параметрами методом импульсного охлаждения насыщенного раствора-расплава, установлении влияния условий проведения процесса на их параметры.

- Впервые показана возможность получения наноразмерных слоев с заданными параметрами методом импульсного охлаждения насыщенного раствора-расплава;
- проведен комплексный теоретический анализ процессов тепло-массо-переноса и кинетики кристаллизации при выращивании наноразмерных слоев данным методом;
- разработаны оригинальные конструкции кассет для выращивания наноразмерных слоев, а также методики получения в одном технологическом процессе многослойных структур, содержащих как квантово-размерные слои, полученные при импульсном охлаждении раствора-расплава, так и объемные слои, полученные методом принудительного охлаждения;
- определены зависимости толщины слоев от технологических условий роста и критерии структурного совершенства получаемых слоев;
- разработан метод наблюдения фотолюминесценции гетероструктур, содержащих квантовую яму, при регистрации излучения, выходящего через боковую поверхность узкого образца, образованного сколами структуры, позволяющий выделить спектр фотолюминесценции наноразмерного слоя из суммарного спектра всей структуры;
- исследованы излучательные переходы в гетероструктурах, представляющих собой наноразмерный слой GaAs, заключенный между двумя слоями широкозонного твердого раствора AlGaAs, связанные с реком-

бинацией электронов с тяжелыми и легкими дырками, которые локализованы в квантовых ямах соответственно зоны проводимости и валентной зоны.

- показано, что спектр фотолуминесценции легированной сверхрешетки представляет собой широкую полосу в интервале от 1,15 до 1,8 эВ, причем фотолуминесценция в длинноволновой области спектра обусловлена рекомбинацией пространственно разделенных носителей через непрямую в реальном пространстве запрещенную зону, а в коротковолновой области (с энергиями кванта больше значения ширины запрещенной зоны объемного материала) – "вертикальной рекомбинацией" в пределах наноразмерных слоев, образующих сверхрешетку.

#### Практическая ценность работы.

Разработанное оборудование позволяет использовать метод импульсного охлаждения насыщенного раствора-расплава для получения из жидкой фазы как одиночных наноразмерных слоев, так и многослойных эпитаксиальных структур.

Проведенные теоретические исследования определяют оптимальные технологические режимы для получения структурно совершенных однородных наноразмерных слоев и многослойных структур с заданными параметрами на большой площади.

Полученные в работе результаты открывают перспективы в создании новых приборов электронной техники с высокими функциональными характеристиками.

#### Основные положения и результаты, выносимые на защиту.

1. Квантово-размерные слои могут быть получены методом импульсного охлаждения насыщенного раствора-расплава при использовании теплопоглотителей толщиной от 2 до 10 мм, имеющих температуру ниже температуры подложки на величину  $\Delta T = 10-100$  °С.

2. Сплошные наноразмерные слои с высокой однородностью толщины (с разбросом не более 1 нм на площади  $0,5 \text{ см}^2$ ) кристаллизуются в процессе импульсного охлаждения при пересыщениях, меньших, чем пересыщения, необходимые для гомогенного образования зародышей, и больших, чем пересыщения, необходимые для образования зародышей на дефектах подложки.
3. При возбуждении фотолюминесценции с поверхности двойной гетероструктуры, содержащей квантовую яму, излучение, выходящее через торец, определяется энергетическим спектром носителей в квантово-размерном слое.
4. Разработанные конструкции устройств, позволяющих получать в одном процессе как одиночные наноразмерные слои методом импульсного охлаждения, так и многослойные структуры, содержащие в том числе и объемные эпитаксиальные слои арсенида галлия и твердых растворов  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , полученные принудительным охлаждением насыщенного раствора-расплава.
5. Установленные закономерности и режимы получения наноразмерных слоев GaAs заданной толщины из раствора в расплаве галлия методом импульсного охлаждения насыщенного раствора-расплава в зависимости от технологических параметров проведения процесса выращивания.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на II Украинской конференции "Матеріалознавство і фізика напівпровідникових фаз змінного складу" (г. Нежин, 1993), The First International Conference on Material Science of Chalcogenide and Diamond-Structure Semiconductors (г. Черновцы, 1994), VI Международном симпозиуме "Тонкие пленки в электронике" (г. Херсон, 1995), VI Міжнародній конференції з фізики і технології тонких плівок (г. Ивано-Франковск, 1997).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 8 работ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав, списка используемой литературы. Работа содержит 117 страниц машинописного текста, включая 29 рисунков.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулирована цель и задачи исследования, научная новизна и практическая ценность полученных результатов, представлены положения и результаты, выносимые на защиту, и приведены сведения об апробации работы.

Первая глава содержит обзор литературных данных об известных методах выращивания наноразмерных эпитаксиальных слоев из жидкой фазы и их сравнительный анализ. Описан метод импульсного охлаждения насыщенного раствора-расплава. Глава содержит обзор физических свойств наноразмерных слоев и легированных сверхрешеток, рассмотрены основные направления их приборного применения.

Из обзора литературы сделаны следующие выводы:

1. Дальнейшее развитие электронной техники в значительной мере связывается с широким использованием наноразмерных слоев и сверхрешеток в конструкциях современных полупроводниковых приборов.
2. Наибольшие успехи при получении наноразмерных слоев  $A^3B^5$  достигнуты методом жидкофазной эпитаксии. Однако применяемые в настоящее время методы выращивания наноразмерных эпитаксиальных структур из раствора-расплава не позволяют полностью реализовать преимущества жидкофазной эпитаксии при выращивании сверхтонких слоев, либо не дают возможности получать совершенные многослойные наноразмерные структуры в одном технологическом процессе.
3. Метод импульсного охлаждения насыщенного раствора-расплава в пол-

ной мере реализует все преимущества жидкофазной эпитаксии при выращивании наноразмерных структур. Однако имеющиеся сведения об особенностях выращивания наноразмерных слоев методом импульсного охлаждения недостаточны для применения метода в опытно-промышленном производстве.

4. Отсутствуют данные об исследовании свойств наноразмерных структур, полученных методом импульсного охлаждения насыщенного раствора-расплава.

На основе анализа данных научно-технической литературы определены направления исследований и сформулированы задачи работы.

Вторая глава посвящена описанию применяемого оборудования, технологической оснастки, исходных материалов, способов их предэпитаксиальной обработки, методик получения и исследования эпитаксиальных структур, содержащих наноразмерные слои.

Для выращивания наноразмерных слоев методом импульсного охлаждения насыщенного раствора-расплава использовалась установка для жидкофазной эпитаксии типа "Вега" с горизонтально расположенным реактором, внутрь которого была помещена тепловая труба с натрием в качестве теплоносителя, позволяющая увеличить зону постоянной температуры до 300+400 мм, а также минимизировать радиальные и осевые температурные градиенты. Для придания теплопоглотителю требуемой температуры  $T_1$ , отличной от температуры печи  $T_0$ , использовалась дополнительная односекционная печь с температурной полкой 10 см.

При выращивании наноразмерных слоев методом импульсного охлаждения подложка арсенида галлия при температуре  $T_0$  приводится в контакт с насыщенным при этой температуре раствором-расплавом. Затем в реактор вносится теплопоглотитель в виде пластины, имеющей температуру  $T_1 < T_0$ , который приводится в контакт с тыльной стороной подложки. В

результате теплообмена теплопоглотитель нагревается до температуры  $T_0$ , но за это время происходит кратковременное охлаждение подложки и прилегающего к ней слоя раствора-расплава, что приводит к кристаллизации на поверхности подложки наноразмерного эпитаксиального слоя. Толщина получаемых слоев зависит от величины и длительности охлаждающего импульса, которые определяются температурой и толщиной теплопоглотителя. Сочетание метода импульсного охлаждения с поршневой или сдвиговой технологией позволяет получать многослойные структуры в одном технологическом процессе.

Для выращивания сконструированы кассеты двух типов (рис. 1) – поршневая (а) и сдвиговая (б). В поршневой кассете растворы-расплавы двух составов разделены “плавающим глапаном” 1, который препятствует их смешиванию. Поршни 2, работая в противофазе, приводят подложку 3, размещенную в слайдере 4, в контакт с одним из растворов-расплавов. Теп-

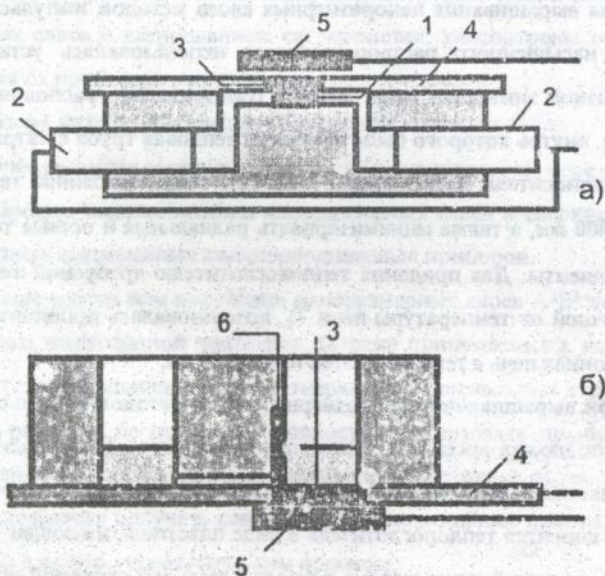


Рис. 1. Схемы поршневой и сдвиговой кассет.

лопоглотитель 5 представляет собой пластину из графита.

В сдвиговой кассете подложка 3 находится в подвижном слайдере 4, перемещающемся между двумя камерами с растворами-расплавами. Теплопоглотитель в этом случае размещается снизу. Тонкий слой раствора-расплава, находящийся на поверхности подложки в процессе ее перемещения между камерами, окончательно удалялся с помощью пластины арсенида галлия 6, установленной вертикально в тонкой прорези корпуса кассеты. Это позволяло избежать окисления поверхности слоев, содержащих алюминий, в процессе контакта с атмосферой реактора.

Обе кассеты позволяют получать в одном процессе как наноразмерные слои методом импульсного охлаждения насыщенного раствора-расплава, так и объемные эпитаксиальные слои – при снижении температуры печи по заданной программе.

Выращивание наноразмерных слоев осуществлялось при температурах  $T_0=700\div 750$  °С с использованием теплопоглотителей толщиной от 2 до 10 мм. Температура теплопоглотителя  $T_1$  отличалась от температуры подложки на  $\Delta T=T_0-T_1=10\div 100$  °С.

Выращивались нелегированные структуры, содержащие одиночный наноразмерный слой GaAs, заключенный между двумя объемными слоями  $Al_{0,3}Ga_{0,7}As$  толщиной порядка 2 мкм, и легированные сверхрешетки арсенида галлия, образованные чередующимися наноразмерными слоями р- и n-типа проводимости.

Фотолюминесценция возбуждалась путем облучения полученных структур аргоновым лазером ( $\lambda_{\text{ин}}=0,45\div 0,54$  мкм, мощность  $0,05\div 4$  Вт) при температуре 77 К. Мощность возбуждающего излучения определялась с помощью измерителя мощности лазерного излучения ИМО-3. При регистрации спектров ФЛ квантовых ям использовали излучение, выходящее через боковую поверхность структуры т.е. параллельно плоскости наноразмерного слоя. Для этого из полученных структур выкалывали образцы с

плоско-параллельными гранями, расстояние между которыми было меньше дм. метра возбуждающего луча аргонового лазера. Этот метод позволяет выделить спектр фотолуминесценции наноразмерного слоя из суммарного спектра всей структуры.

Третья глава посвящена теоретическому исследованию процессов кристаллизации при выращивании наноразмерных слоев методом импульсного охлаждения. Проведенный теоретический анализ включает в себя рассмотрение процессов теплопереноса, происходящих при контакте теплопоглотителя с подложкой, а также процессов массопереноса и кристаллизации в нестационарных условиях импульсного охлаждения. Рассмотрено два варианта теплоотвода:

- теплопоглотитель приводится в соприкосновение с тыльной стороной подложки;
- теплообмен осуществляется без непосредственного контакта теплопоглотителя с подложкой – за счет излучения.

В обоих случаях распределение температуры  $T(x,t)$  находилось как решение одномерного уравнения теплопроводности. Отличие между первым и вторым случаем заключается в разных начальных и граничных условиях, поэтому решения рассматривались отдельно.

Поскольку исследуемая система не является однородной, а состоит из элементов с различными значениями коэффициента температуропроводности  $\chi_i$  (графитовый теплопоглотитель, подложка, раствор-расплав), согласно теории подобия производилась замена значений  $\chi_i$  на единое значение  $\chi'$  за счет изменения толщин соответствующих областей, а также значений теплопроводности  $\lambda_i$  и плотности  $\rho_i$ . После получения решения задачи  $T(x,t)$  производился обратный пересчет для перехода к реальной системе координат.

При теплообмене теплопоглотителя с подложкой за счет излучения

рассматривался теплоперенос в двух системах, взаимодействующих как между собой, так и с внутренней поверхностью печи:

- теплопоглотитель, который нагревается от температуры  $T_1$  до  $T_0$  за счет излучательного теплообмена с внутренней поверхностью печи, имеющей температуру  $T_0$ ;
- система подложка – раствор-расплав – корпус кассеты, которая отдает тепло теплопоглотителю через подложку путем излучения.

Ввиду малости площади подложки по сравнению с площадью внутренней поверхности печи, имеющей постоянную температуру  $T_0$ , вкладом подложки в нагрев теплопоглотителя пренебрегали.

Поток тепла, передаваемый излучением, определялся в соответствии с законом Стефана-Больцмана.

Изменение концентрации растворенного вещества в объеме раствора-расплава со временем находилось из решения уравнения диффузии с граничными условиями на фронте кристаллизации, представляющими собой выражение для скорости роста  $V$ , которая определяется в каждый момент времени  $t$  разностью между фактической концентрацией на фазовой границе и равновесной концентрацией, определяемой из решения задачи о теплопереносе. Скорость роста, зависящая от частоты образования и скорости разрастания двумерных зародышей, определялась выражением

$$V = A(\Delta\mu / kT)^{5/6} \exp(-\delta\Phi_c / 3kT);$$

$$\delta\Phi_c = \frac{\pi\Omega\alpha^2 a}{\Delta\mu}, \quad \Delta\mu = \Delta H \frac{\Delta T}{T_0}, \quad (1)$$

где  $a$  – постоянная решетки,  $\Omega$  – объем, приходящийся на одну молекулу  $ZnAs$  в твердой фазе,  $\alpha$  – удельная межфазная энергия границы раздела кристалл – раствор,  $\Delta\mu$  – разность химических потенциалов фаз, представляющая собой движущую силу процесса кристаллизации,  $A$  – коэффициент, определяемый свойствами системы.

Распространение тепла и перераспределение вещества в системе описывается формально одинаковыми дифференциальными уравнениями второго порядка, которые решались численными методами. Использовалась симметричная неявная схема (схема Кранка-Николсона).

На рис. 2 представлены расчетные зависимости толщины эпитаксиальных слоев, получаемых для  $T_0=700^\circ\text{C}$ , от толщины  $\delta$  и температуры теплопоглопителя  $T_1=T_0-\Delta T$  для случаев отвода тепла при контакте теплопоглопителя с подложкой (а) и излучением (б). Эти графики получены в предположении, что осаждение слоя происходит равномерно по всей площади подложки.

Результаты расчетов свидетельствуют, что при непосредственном контакте теплопоглопителя с подложкой в начальный момент роста создается значительное переохлаждение, способствующее равномерному засеву поверхности подложки зародышами кристаллизации. Дальнейший рост

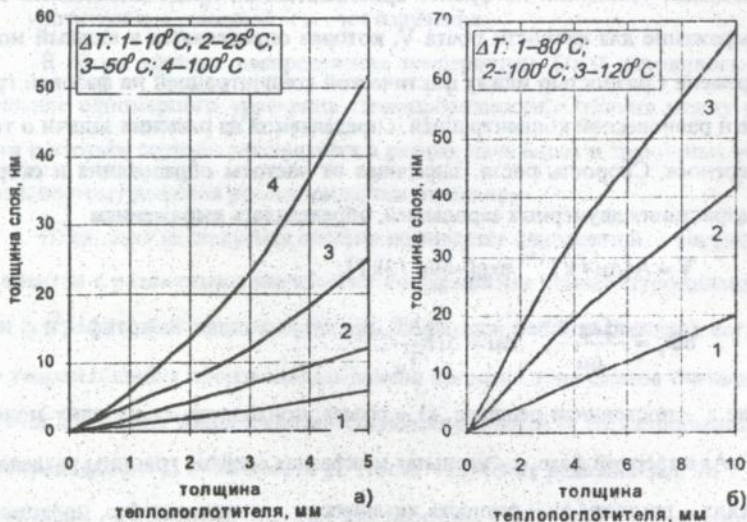


Рис. 2. Зависимости толщины эпитаксиальных слоев от толщины и температуры теплопоглопителя.

происходит в более равновесных условиях. При теплообмене теплопоглотителя с системой за счет излучения такой начальный импульс холода отсутствует, и скорость роста может быть уменьшена до значений менее 1 нм/с. Этот вариант метода рекомендуется для выращивания при температурах выше 700 °С, когда снижается тенденция к преимущественному образованию зародышей на дефектах подложки.

Анализ влияния скорости нарастания импульса охлаждения на процессы кристаллизации показал, что сплошные и однородные по толщине слои будут образовываться при выполнении следующих условий:

$$9 \cdot 10^{-5} < K_1 < 5 \cdot 10^{-4}; \quad K_1 = \frac{\chi \delta \Delta T}{\chi_1 \delta_1 m T_0} \text{ (K}^{-1}\text{);}$$

$$K_2 < 1; \quad K_2 = \frac{m \rho_1 M_2 d}{\rho_2 \delta_1 M_1 \Delta T_{кр}} \quad (2)$$

где  $\delta$ ,  $\delta_1$  и  $d$  – толщины теплопоглотителя, раствора-расплава и получаемого слоя;  $\chi$  и  $\chi_1$  – соответствующие температуропроводности;  $m$  – тангенс угла наклона линии ликвидуса;  $M_{1,2}$  и  $\rho_{1,2}$  – молярные массы и плотности арсенида галлия и раствора-расплава;  $\Delta T_{кр}$  – минимальное переохлаждение, необходимое для образования зародыша. Как показано в [2], для раствора в расплаве галлия  $\Delta T_{кр} = 0,25$  °С.

$K_1$  характеризует способность теплопоглотителя создавать пересыщение в растворе-расплаве на каждый градус температуры. При  $K_1 < 9 \cdot 10^{-5}$  (K<sup>-1</sup>) пересыщение, возникающее в растворе-расплаве, недостаточно для равномерного образования зародышей по всей поверхности подложки, но достаточно для образования зародышей в тех местах подложки, где имеются структурные дефекты, например дислокации с винтовой компонентой. При  $K_1 > 5 \cdot 10^{-4}$  (K<sup>-1</sup>) происходит гомогенное зародышеобразование вблизи фронта кристаллизации, что приводит к резкому ухудшению однородности эпитаксиального слоя. Второй критерий  $K_2$  связан с тем, что после завершения

процесса кристаллизации и нагревания теплопоглотителя до температуры  $T_0$  раствор-расплав становится недосыщенным. При  $K_2 > 1$  недосыщение становится таким, что после кристаллизации эпитаксиального слоя происходит его растворение.

В четвертой главе исследованы спектры фотоллюминесценции структур, содержащих наноразмерные слои. На основании изучения оптических переходов в наноразмерных слоях определяется их толщина.

На рис. 3 приведен спектр ФЛ наноразмерного слоя GaAs, полученного при температуре  $T_0 = 700$  °C с помощью теплопоглотителя, имевшего толщину  $\delta = 3,5$  мм и температуру  $T_1 = 650$  °C. Регистрировалось излучение, выходящее через боковую поверхность узкого образца шириной 0,5 мм, образованного сколами структуры, при освещении его верхней поверхности лучом аргонового лазера с интенсивностью 110, 290 и 750 Вт/см<sup>2</sup> (кривые 1–3). В спектре отсутствуют полосы люминесценции подложки и широкозонного твердого раствора, что объясняется преимущественным выводом в этом направлении излучения, генерированного в результате рекомбинации в квантово-размерном узкозонном слое, за счет оптического усиления, имеющего место в такой структуре. Ширина наблюдаемых пиков составляет 2 нм (4 мэВ).

Положения максимумов пиков хорошо согласуются с расчетом энергетических спектров частиц в потенциальной яме, произведенным в приближении эффективной массы. Расчет производился отдельно для каждого вида носителей по формуле

$$\epsilon_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^* d^2} \left( n - \operatorname{arccctg} \sqrt{\frac{U_0}{\epsilon_n} - 1} \right)^2, \quad (3)$$

где  $d$  – ширина квантовой ямы;  $\epsilon_n$  – начальные уровни энергии минизон с квантовым числом  $n$ , отсчитываемые от дна зоны проводимости для электронов и от потолка валентной зоны – для дырок;  $U_0$  – потенциальные

барьеры для носителей, определяемые долей разности ширины запрещенной зоны, приходящейся на разрыв в зоне проводимости и в валентной зоне. По данным [1] для нелегированных структур GaAs-AlGaAs  $\Delta E_c = 0,57\Delta E_g$ ;  $\Delta E_v = 0,43\Delta E_g$  независимо от содержания в них алюминия, а эффективные массы для носителей  $m^*$  в гравитационной яме равны  $0,0665m_0$  – для электронов;  $0,34m_0$  – для тяжелых и  $0,094m_0$  – для легких дырок.

Результаты расчета энергий разрешенных оптических переходов в гетероструктуре, содержащей наноразмерный слой GaAs, заключенный между объемными слоями твердого раствора  $Al_{0,3}Ga_{0,7}As$ , в зависимости от толщины наноразмерного слоя, приведены на рис. 4. Цифрами 1 и 2 обозначены энергии переходов между первым квантовым уровнем электронов  $1e$  и первыми уровнями тяжелых  $1hh$  и легких  $1lh$  дырок. Кривые 3 и 4 относятся к переходам между вторым электронным квантовым уровнем  $2e$  и вторыми квантовыми уровнями для дырок  $2hh$  и  $2lh$ . Энергетическая диаграмма такой гетероструктуры и оптические переходы в ней схематически

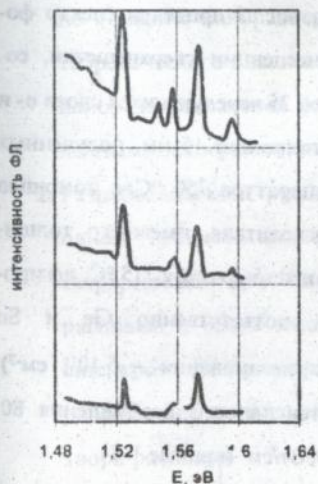


Рис. 3. Спектр ФЛ наноразмерного слоя.

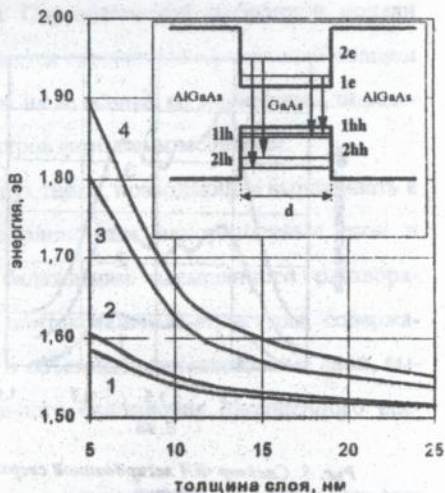


Рис. 4. Энергии разрешенных оптических переходов в квантово-размерном слое.

изображены на вставке рис. 4.

Сравнение наблюдаемых энергий разрешенных оптических переходов (рис. 3) с результатом расчета, произведенного в приближении эффективной массы (рис. 4), позволяет определить толщину наноразмерного слоя — 15 нм, что совпадает с результатом расчета для указанных значений  $T_0$ ,  $T_1$  и  $\delta$  (рис. 2а), при которых выращивалась данная структура.

Полоса с максимумом в 1,524 эВ представляет собой неразрешенные пики, образованные рекомбинацией электронов с тяжелыми и легкими дырками, находящимися в первом квантовом состоянии (переходы  $1e-1hh$  и  $1e-1lh$ ). Полосы с максимумами в 1,574 и 1,596 эВ обусловлены переходами между вторым электронным квантовым уровнем и вторыми уровнями тяжелых и легких дырок ( $2e-2hh$  и  $2e-2lh$ ). Остальные пики образованы менее вероятными оптическими переходами с изменением квантового числа  $\Delta n \neq 0$ .

На основании фотолюминесцентных исследований в различных точках поверхности образцов установлено, что неоднородность получаемых слоев не превышает 1 нм на площади  $0,5 \text{ см}^2$ .

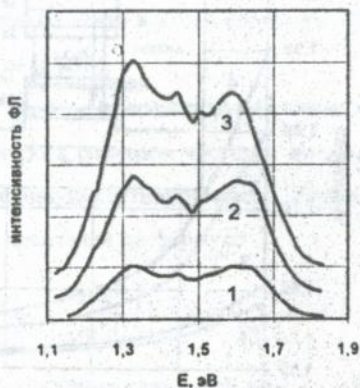


Рис. 5. Спектр ФЛ легированной сверхрешетки.

На рис. 5 приведен спектр фотолюминесценции сверхрешетки, содержащей 25 чередующихся слоев *n*- и *p*-типа толщиной 15 нм, полученных при температуре 750 °С с помощью теплопоглотителя, имевшего толщину 3 мм и температуру 715 °С, легированных соответственно Ge и Sn (уровень легирования —  $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ), при интенсивности возбуждения 80, 200 и 400 Вт/см<sup>2</sup> (кривые 1–3).

Фотолюминесценция габлюда-

ется в интервале от 1,15 до 1,8 эВ. ФЛ в длинноволновой области спектра обусловлена рекомбинацией через непрямую в реальном пространстве запрещенную зону между электронами вблизи дна минизон зоны проводимости и пространственно разделенными с ними дырками в валентной зоне. Большая ширина полосы в области  $E < E_g$  объясняется суммированием вкладов рекомбинации носителей из нескольких минизон. ФЛ в коротковолновой области спектра с энергией  $E > E_g$  обусловлена "вертикальной рекомбинацией" внутри квантовых ям, образующих сверхрешетку.

### ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ РАБОТЫ

1. Проведенный теоретический анализ процессов тепло-массопереноса и кинетики кристаллизации в нестационарных условиях импульсного охлаждения позволил определить зависимости толщины кристаллизующего наноразмерного слоя от основных технологических параметров процесса выращивания (температуры проведения процесса, толщины и температуры теплопоглотителя) и критериальные условия получения однородных по толщине наноразмерных слоев. Справедливость выбранной модели теоретического анализа подтверждается соответствием значений толщин наноразмерного слоя, рассчитанных на ее основе, со значениями, определенными экспериментально из спектров фотолуминесценции.
2. Разработаны конструкции кассет двух типов, позволяющие выращивать в одном технологическом процессе одиночные наноразмерные слои и сверхрешетки при импульсном охлаждении насыщенного раствора-расплава, а также многослойные эпитаксиальные структуры, содержащие, кроме наноразмерных слоев, и объемные эпитаксиальные слои, выращиваемые методом принудительного охлаждения насыщенного раствора-расплава.
3. Разработана технология получения наноразмерных эпитаксиальных слоев при импульсном охлаждении насыщенного раствора-расплава. Полу-

чены нелегированные эпитаксиальные структуры, содержащие одиночный квантово-размерный слой GaAs, заключенный между двумя объемными слоями состава  $Al_{0,3}Ga_{0,7}As$ , и легированные сверхрешетки, образованные чередующимися слоями GaAs n- и p-типа проводимости. Выращивание осуществлялось на подложках полуизолирующего арсенида галлия размером  $5 \times 10$  мм при температурах  $700+750$  °C с использованием теплопоглотителей толщиной от 2 до 10 мм, температура которых отличалась от температуры подложки на величину  $\Delta T = 10+100$  °C.

4. Разработан метод наблюдения фотолюминесценции гетероструктур, содержащих квантовую яму, при регистрации излучения, выходящего через боковую поверхность узкого образца, образованного сколами структуры, при освещении его поверхности, позволяющий выделить спектр фотолюминесценции наноразмерного слоя из суммарного спектра всей структуры.
5. Исследованы спектры фотолюминесценции двойных гетероструктур, содержащих квантовую яму. Наблюдаемые значения энергий оптических переходов подтверждают применимость приближения эффективной массы для описания размерного квантования в таких структурах. Из анализа спектров ФЛ определены значения толщины полученных наноразмерных слоев. Установлено, что слои, полученные методом импульсного охлаждения насыщенного раствора-расплава, имеют неоднородность по толщине не более 1 нм на площади образцов  $0,5$  см<sup>2</sup>.
6. Установлено, что спектр ФЛ сверхрешеток на основе GaAs, образованных чередующимися наноразмерными слоями, легированными Sn и Ge (уровень легирования  $N_{DL} = 5 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>), представляет собой полосу излучения в интервале 1,15+1,8 эВ, что обусловлено как рекомбинацией пространственно разделенных носителей через непрямую в реальном пространстве запрещенную зону, так и оптическими переходами в пределах

каждого квантово-размерного слоя.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗЛОЖЕНЫ В СЛЕДУЮЩИХ  
ПУБЛИКАЦИЯХ:

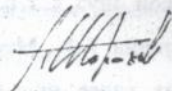
1. Кулоткина Т.Ф., Марончук А.И., Марончук И.Ю., Шорохов А.В. Процессы тепло- и массопереноса при выращивании квантово-размерных слоев методом импульсного охлаждения раствора-расплава. – Тезисы доповідей II Укр. конф. "Матеріалознавство і фізика напівпровідникових фаз змінного складу", Ніжин, 1993, ч. 1, с. 74-76
2. Марончук А.И., Шорохов А.В. Моделирование процесса получения субмикронных слоев GaAs из жидкой фазы. – The First International Conference on Material Science of Chalcogenide and Diamond-Structure Semiconductors, Abstract Booklet, Chernivtsi, 1994, vol. 1, p. 77.
3. Марончук А.И., Ратушная Е.Н., Шорохов А.В. Процессы кристаллизации при выращивании субмикронных эпитаксиальных слоев по методу импульсного охлаждения. – Сб. "Ресурсосберегающие технологии", г. Херсон, 1995, т. 2, с. 65-66
4. Кулоткина Т.Ф., Марончук И.Е., Шорохов А.В. Выращивание субмикронных слоев при импульсном охлаждении насыщенного раствора-расплава. – Материалы VI Международного симпозиума "Тонкие пленки в электронике", г. Херсон, 1995, т. 1.
5. Кулоткина Т.Ф., Марончук И.Е., Шорохов А.В. Выращивание субмикронных слоев при импульсном охлаждении насыщенного раствора-расплава. – Письма в ЖТФ, 1995, т. 21, вып. 20, с. 1-5.
6. Марончук И.Е., Шорохов А.В. Наноразмерные слои и сверхрешетки на основе арсенида галлия. – Вестник Херсонского государственного технического университета, т.1
7. Марончук И.Е., Марончук А.И., Шорохов А.В. Наноразмерные слои GaAs, полученные при импульсном охлаждении насыщенного раствора-

расплава. – Письма в ЖТФ, 1997, т. 23, вып. 11, с. 16-20.

8. Соколик Е.Н., Шорохов А.В. Получение гетероструктур AlGaAs – GaAs с квантовыми ямами методом импульсного охлаждения раствора-расплава и их люминесцентные свойства. – Матеріали VI Міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок, Івано-Франківськ, 1997, ч. 1, с. 9.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Загарьянц М.Н., Марончук И.Ю., Кулоткина Т.Ф., Поleshук В.С. Способ получения эпитаксиальных слоев  $A^3B^5$  – А.С. №1566807 от 22.01.90 с приоритетом от 04.01.88.
2. Groseley J, Small M.B. A Determination of the undercooling necessary to Initiate the Epitaxial Growth of GaAs from Solution in Ga // J. Cryst. Growth. 1972. v. 15. N4. P.275–280.
3. Херман М. Полупроводниковые сверхрешетки: пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 240 с.



Надруковано в типографії ХОУНБГ  
з оригінал-макету автора.  
15.05.97 р. Замовлення №18.  
Тираж 100 пр. Друк офсетний.

AB 37.962