



Beynəlxalq Konfrans "Fizika-2005"
International Conference "Fizika-2005"
Международная Конференция "Fizika-2005"

7 - 9
İyun
June 2005
Июнь

səhifə
page 739-746
str.

Bakı, Azərbaycan

Baku, Azerbaijan

Баку, Азербайджан

**НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ПОЛУЧЕНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР
МЕТОДОМ ЖИДКОФАЗНОЙ ЭПИТАКСИИ**

**БЫЧКОВА Л.В., ДЖАХУТАШВИЛИ Т.В., ТУЛАШВИЛИ Э.В., КЕКЕЛИДЗЕ Н.П.
ЧАРМАКАДЗЕ Р.А.* ЧИКОВАНИ Р.И.**

*Тбилисский Государственный университет им. Ив. Джавахишвили, Грузия
пр. Чавчавадзе 3, 0028, Тбилиси, Грузия
Эл. почта: nnkekelidze@geo.net.ge*

**Грузинский технический университет, ул. Костава, 77. Тбилиси, 0128, Грузия,
Эл. почта: rchikovani@yahoo.com*

Наряду с более современными методами получения полупроводниковых гетероструктур, в том числе и квантоворазмерных, метод жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) и в настоящее время не потерял актуальности ввиду своей простоты и дешевизны.

В связи с этим представляет интерес проведение анализа различных вариантов жидкофазной эпитаксии и их систематизация с целью поиска новых способов получения многослойных гетероструктур (в т.ч., и квантово-размерных).

В настоящей работе сделана попытка систематизировать некоторые широко используемые методы жидкофазной эпитаксии на основе рассмотрения модели диффузии компонент раствора-расплава, распределения их концентрации по толщине раствора-расплава и по толщине кристаллизующегося слоя. В частности, основные методы получения полупроводниковых структур жидкофазной эпитаксией по модели диффузии компонент в растворе-расплаве разделены на две группы: методы получения структур из неограниченных объемов растворов-расплавов («бесконечный источник») и методы получения структур из ограниченных объемов растворов-расплавов («конечный источник») и рассмотрены особенности распределения основных компонент в этих случаях. Показано, что, изменяя (с помощью достаточно простой конструкции графитового контейнера пенально-сдвигового типа) в процессе роста структур объемы растворов-расплавов таким образом, чтобы осуществлялся быстрый переход, например, от модели неограниченных объемов к модели ограниченных объемов растворов-расплавов и обратно, возможно создание эпитаксиальных слоев с разными составами компонент, а также с составами, отличающимися друг от друга по профилю (знаку градиента). В заключение отмечается, что при определенном режиме эпитаксии возможна реализация гетероструктуры и с квантоворазмерными слоями. Высказано предположение, что такой метод, названный методом «комбинирования» и «мультикомбинирования» перспективен для создания многослойных (в том числе и квантово-размерных) гетероструктур.

ВВЕДЕНИЕ

Метод жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ), наряду с методом газофазной эпитаксии, нашел в прошлом широкое применение для получения различных структур, в первую очередь, гетероструктур, и этим методом был получен ряд твердых растворов, которые не могли быть получены другим методом. В последний период этому методу стало уделяться меньше внимания, в связи с широким применением молекулярно-лучевой эпитаксии, особенно, для получения т.н. квантоворазмерных структур, на основе которых были получены, например, высокоэффективные излучательные структуры. Однако метод жидкофазной эпитаксии ввиду своей простоты не потерял актуальности и в настоящее время, и, в

частности, в решении проблемы получения квантово-размерных структур также.

Имеются сообщения о возможности получения квантово-размерных структур методом жидкофазной эпитаксии с применением «сверхбыстрого охлаждения». Так, например, в сообщении [1] описана жидкофазная технология получения наноразмерных структур т.н. методом импульсного охлаждения насыщенных растворов-расплавов. Описана технология получения различных гетеросистем с наноразмерными структурами, и приводятся основные характеристики этих соединений. Отмечается, что применение систем со связанными наноразмерными структурами из различных материалов в матрице GaAs дает дальнейшую перспективу повышения эффективности сол-

нечных элементов с наноразмерными структурами.

В связи с этим представляет интерес анализ различных вариантов проведения технологических процессов методом жидкофазной эпитаксии с целью их систематизации на основе рассмотрения модели диффузии компонент раствора-расплава, распределения их концентрации по толщине раствора-расплава и твердого слоя, а также поиска новых способов получения многослойных структур (в т.ч., и квантово-размерных), перспективных для применения в различных приборах (в частности, излучательных и фоточувствительных.).

ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ЖФЭ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СТРУКТУР. КРАТКИЙ ОБЗОР СОСТОЯНИЯ

Существующая в настоящее время классификация методов жидкофазной эпитаксии [2] установлена на основе рассмотрения внешних условий получения пленок (режимов технологического процесса), в частности, рассматривается эпитаксия в изотермических и неизотермических условиях. В качестве основного фактора, определяющего характер процесса кристаллизации и свойства эпитаксиальных слоев, служит фазовое равновесие в системе подложка-расплава-пар, описываемое с помощью диаграммы состояний компонентов раствора-расплава.

Например, в работе [3] рассматриваются различные варианты режимов ЖФЭ:

- равновесное охлаждение (неизотермический процесс),
- ступенчатое охлаждение (кристаллизация в изотермических условиях),
- охлаждение с предварительным переохлаждением.

Приводится оценка толщины слоев многокомпонентных твердых растворов от параметров процесса (времени роста, скорости охлаждения и предварительного переохлаждения расплава) и введенной физической величины – фактора кристаллизации, зависящего от диаграммы состояния компонентов раствора-расплава и их коэффициентов активности. Хотя расчет толщины с использованием величины фактора кристаллизации удобен, он не получил развития из-за отсутствия необходимых данных или из-за сложной вычислительной процедуры.

В работе [4] тех же авторов устанавливается аналитическая зависимость толщины эпитаксиальных слоев при фиксированных условиях роста от состава кристаллизующегося твердого раствора. Для получения слоев заданной толщины, необходимо регулирование условий роста (скорости и интервала охлаждения, и т.д.). Экспериментальное определение условий роста можно заменить на расчетное с привлечением понятия о темпе кристаллизации (G). В работе выведено аналитическое выражение для параметра G в многокомпонентных твердых растворах на основе АЗВ5 и проанализированы условия роста слоев (на примере системы Ga-In-As-P) с использованием этого параметра. Показано, что расчетные и экспериментальные данные достаточно близки. Следует отметить, что в этих работах не

исследовалось распределение компонент по объему раствора-расплава и по толщине кристаллизующихся слоев.

В работе [5] отмечается, что осуществление процесса ЖФЭ при получении гетероструктур на основе соединений АЗВ5 и их четырехкомпонентных твердых растворов опирается на предварительный расчет состава жидкой фазы, равновесной с твердой фазой заданного состава, при заданной температуре. Методика таких расчетов достаточно развита. Однако расплав, из которого при заданной температуре получается требуемый твердый раствор, не является равновесным для кристаллов АЗВ5 при той же температуре. Приведение расплава в контакт с подложкой вызывает растворение материала подложки, и исходный состав расплава меняется, соответственно, образующийся слой твердого раствора отклоняется по составу от требуемого.

В этой работе предложен анализ устойчивости кристаллов соединений АЗВ5 в четырехкомпонентной жидкой фазе. Приведены соответствующие аналитические выражения. Введена величина переохлаждения, показывающая, на сколько градусов должна быть переохлаждена жидкая фаза по сравнению с температурой ликвидуса, чтобы при контакте с подложкой последняя не растворялась. Рассмотрены условия термодинамической устойчивости подложек GaSb, InP и InAs в жидких расплавах Al-Ga-As-Sb, Ga-In-P-As и In-P-As-Sb соответственно. В работе также не исследовалось распределение компонент по объему раствора-расплава и по толщине кристаллизующихся слоев.

Однако помимо термодинамических факторов на свойства эпитаксиальных слоев в не меньшей, если не в большей, степени влияет такой технологический параметр, как толщина раствора-расплава и распределение основных компонент. Баланс между диффузионными процессами в объеме жидкой фазы и процессом кристаллизации на границе жидкой и твердой фаз приводит к неоднородному по толщине жидкой фазы изменению состава ее компонентов. В зависимости от величины коэффициента сегрегации данного компонента K_i (отношение концентрации данного элемента в твердой фазе x_s к его концентрации в жидкой фазе x_l : $K_i = x_s/x_l$) состав жидкой фазы по i -му компоненту будет убывать по мере удаления от границы жидкое-твердое в глубь раствора-расплава, если $K_i < 1$, и возрастать, если $K_i > 1$. Это, в свою очередь, приводит к получению эпитаксиальных слоев с неоднородным по толщине составом компонент и шириной запрещенной зоны.

В настоящее время в литературе, посвященной вопросам использования жидкофазной эпитаксии, практически не систематизированы различные ее модификации с точки зрения кинетики диффузионных процессов основных компонент в расплавах разной толщины и распределения состава компонент по толщине в жидкой и кристаллизующейся из нее твердой фазах

Так, например, в работе [6] указывается, что сущность описанного в работе [7] метода смешивания двух растворов-расплавов состоит в том, что сначала из *ограниченного* объема раствора-расплава на основе

Ga+Al+As+Zn выращивают 1-ый эпитаксиальный слой p-типа с составом $x_1 \approx 0,3$. Затем к этому раствору-расплаву добавляют большую навеску расплава на основе Ga+Al+Te, а после их смешивания и гомогенизации наращивают 2-ой эпитаксиальный слой n-типа с составом $x_2 \approx 0,6$. Соответственно, подбирается технологический режим. В работе не приводится аналитическая или качественная зависимость распределения Al в жидкой фазе ни для роста из неограниченного объема раствора-расплава, ни для случая ограниченного раствора-расплава.

В работе [8] для получения многослойных эпитаксиальных гетероструктур использовалась методика, разработанная ранее для неселективной жидкофазной эпитаксии [9, 10]. Кристаллизация осуществляется из расплава ограниченного объема, заключенного между двумя подложками с переменной величиной зазора между ними. В данных работах нет никаких аналитических или качественных оценок, касающихся распределения состава компонент по толщине в жидкой и кристаллизующейся из нее твердой фазах.

В рамках данного обзора не ставилось целью проведение полного анализа работ, посвященных ЖФЭ. Рассмотренные работы иллюстрируют лишь тот факт, что свойства эпитаксиальных слоев (толщина, состав, градиент состава по толщине и т.д.) зависят не только от температурно-временных условий кристаллизации, но и от толщины ростового раствора-расплава. В связи с этим представляется достаточно необходимым рассмотреть вопрос систематизации (классификации) методов получения слоев и распределения в них основных компонент по этому признаку.

КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ

Основные методы получения полупроводниковых слоев (структур) жидкофазной эпитаксии по модели диффузии (распределения концентрации) компонент в растворе-расплаве можно разделить на две группы:

- получение слоев из **неограниченных** объемов растворов-расплавов («бесконечный источник»); основным критерием **неограниченных** объемов является сохранение в процессе роста эпитаксиальных слоев постоянным концентрации растворенных компонентов в основной области раствора-расплава (практически это имеет место при достаточно больших объемах – толщинах - раствора расплава);
- получение слоев из **ограниченных** объемов растворов-расплавов («конечный источник»); основным критерием **ограниченных** - «тонких» объемов является изменение в процессе роста эпитаксиальных слоев концентрации растворенных компонентов во всей области раствора-расплава, но при этом распределение по толщине остается однородным (практически это имеет место при достаточно малых объемах – толщинах - раствора расплава и небольших скоростях роста эпитаксиальных слоев).

Диффузия из неограниченных объемов растворов расплавов

При получении слоев из **неограниченных** («бесконечный источник») объемов растворов-расплавов концентрация кристаллизующегося компонента изменяется в области жидкой фазы, приграничной к поверхности кристаллизующегося слоя, а вдали от нее остается постоянной (или меняется незначительно). Рисунок 1 (а) качественно иллюстрирует распределение концентрации кристаллизующегося компонента (коэффициент сегрегации которого $K > 1$) в жидкой фазе в процессе роста эпитаксиального слоя.

Как видно из рисунка, при росте эпитаксиальных слоев в приграничной области появляется градиент концентрации компонент, который постепенно увеличивается в процессе роста слоя, однако, из-за достаточно большой толщины раствора-расплава, имеет место только в приграничной области расплава. В работе [11] приведено аналитическое обоснование подобного распределения концентрации в жидкой фазе как для случая $K > 1$, так и для $K < 1$ (для последнего случая картина по градиенту обратная).

Среди экспериментальных методов получения слоев (структур) из неограниченных объемов растворов – расплавов («бесконечный источник»), получивших распространение в экспериментах, можно выделить следующие:

1. Получение структур из несмешиваемых растворов-расплавов с заданным составом (который соответствует расчетным навескам компонент, образующих жидкую фазу в насыщенном состоянии); для этого используется безщелевой контейнер пенального типа [12].
2. Получение структур из несмешиваемых растворов-расплавов с саморегулируемым переходом в насыщенное состояние путем подпитки жидкой фазы за счет дополнительной пластины - «питателя» (для всех растворов-расплавов) поликристаллического GaAs; для этого используется безщелевой контейнер пенального типа [13].
3. Получение структур из несмешиваемых растворов-расплавов с саморегулируемым переходом в насыщенное состояние путем подпитки жидкой фазы за счет дополнительных пластин «питателей» поликристаллического GaAs (для каждого раствора-расплава); для этого используется безщелевой контейнер пенального типа [13].
4. Получение структур из частично смешиваемых растворов-расплавов с заданным составом (который соответствует расчетным навескам компонент, образующих жидкую фазу в насыщенном состоянии); для этого используется контейнер пенально-сдвигового типа [14].

Диффузия из ограниченных объемов растворов расплавов

При получении слоев из **ограниченных** объемов растворов-расплавов («конечный источник») можно считать за определенной степенью идеализации, что концентрация кристаллизующегося компонента изменяется практически равномерно по всему объему жидкой фазы (если скорость диффузии превосходит

скорость роста и исходный расплав однороден по составу). Таким образом, при достаточно малых скоростях роста (меньших, чем скорость диффузии кристаллизующегося компонента от верхней границы расплава к фронту кристаллизации) концентрация кристаллизующегося компонента по толщине жидкой фазе будет, практически, однородной (Рисунок 1, б).

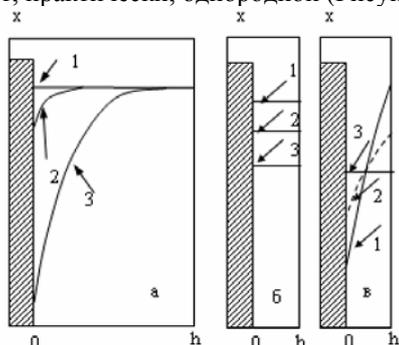


Рисунок 1 а, б. Качественный характер изменения во времени распределения концентрации x_l , (кривые 1 – 3) кристаллизующегося компонента (с коэффициентом сегрегации $K > 1$) в жидкой фазе при росте структур (заштрихованная область) из *неограниченных* («бесконечный источник», а), из *ограниченных* («конечный источник», б) и в процессе «ограничения» (в) объемов (с толщиной h) несмешиваемых растворов-расплавов при росте пленки (в начальный момент процесса и через определенные промежутки времени, соответственно)

Как видно из рисунка, при росте эпитаксиальных слоев концентрация компоненты по толщине жидкой фазе (из-за достаточно малой толщины раствора-расплава) не меняется (так как процессы, вызывающие уменьшение концентрации кристаллизующегося компонента на границе жидкая фаза-слой и способствующие появлению ее градиента в случае «бесконечного источника», в данном случае достаточно быстро компенсируются за счет диффузионных процессов в жидкой фазе, что фактически приводит только к постепенному уменьшению концентрации компонент во всем расплаве без появления градиента). Эта картина одинакова как для случая $K > 1$, так и для $K < 1$ (для последнего случая, только скорость общего уменьшения концентрации кристаллизующейся компоненты, будет, как это очевидно, меньше).

Среди методов получения слоев (структур) из ограниченных объемов растворов - расплавов («ограниченный источник») можно выделить следующие:

1. Получение структур из ограниченных объемов несмешиваемых растворов-расплавов заданного состава (для выращивания наряду с толстыми слоями отдельных тонких слоев); для этого применяются контейнеры пенального типа с дополнительной втулкой, уменьшающей толщину расплава (<0,5 мкм) и препятствующей его скатыванию в шар [12]
2. Получение структур из ограниченных объемов смешиваемых последовательно друг с другом

растворов-расплавов переменного состава (применяется для получения гетероструктур с улучшенными излучательными характеристиками); в этом методе каждый последующий из растворов добавляется (смешивается) к предыдущим в щелевых контейнерах пенального типа, в которых предотвращается контакт подложки с атмосферой реактора во время эпитаксиального процесса [6].

3. Получение структур из ограниченных объемов смешиваемых растворов-расплавов с контролируемым смешиванием (для получения гетероструктур с тонкими слоями и уменьшенной толщиной переходных слоев); для этого, по мере наращивания последующих слоев, их состав можно изменять путем независимого перемещения относительно ванны с первым расплавом дополнительных ванн с соответствующими навесками в щелевых контейнерах пенального типа [6].
4. Получение структур из ограниченных объемов смешиваемых растворов-расплавов с «самоочищением» от окисной пленки (для выращивания гетерокомпозиций с тонкими слоями прецизионного состава [8, 15]); для этого используются поршневые контейнеры, в которых раствор-расплав самоочищается от окисной пленки за счет его продавливания через отверстие в контейнере перед контактом с подложкой.
5. Получение структур из ограниченных объемов несмешиваемых растворов-расплавов (для получения гетероструктур с тонкими слоями прецизионного состава и уменьшенной толщиной переходных слоев.); для этого используются контейнеры «гребенчатого» типа, которые по конструкции являются комбинацией поршневых и сдвиговых контейнеров [15]. Из растворов-расплавов, образующихся на подложке после продавливания через отверстие в контейнерах «гребенчатого» типа, обеспечивается рост тонких эпитаксиальных слоев контролируемого состава.

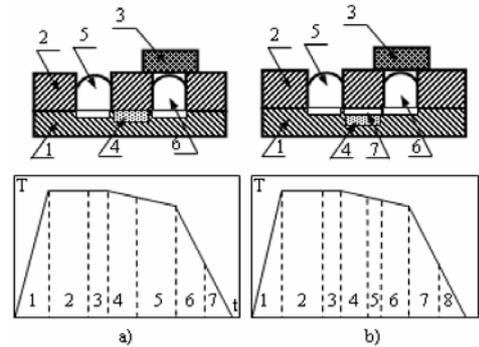


Рисунок 2. Фрагмент контейнера пенально-сдвигового типа для структур с использованием модели роста из *неограниченных* («бесконечный источник», а) и из *ограниченных* («конечный источник», б) объемов несмешиваемых растворов-расплавов (с соответствующими примерными температурно-временными графиками роста слоев). 1 - корпус контейнера; 2 - подвижная часть контейнера (слайдер); 3 - крышка; 4 - паз для подложки; 5, 6 - «окна» для растворов-расплавов для выращивания п- и р-слоев, соответственно; 7 - щель для ограничения расплава.

Качественный анализ распределения концентрации основных компонент в жидкой и твердой фазе

Как видно из рассмотрения, проведенного в предыдущем разделе, состав x_1 твердого раствора (эпитаксиального слоя), кристаллизующегося из неограниченных объемов жидкой фазы (Рисунок 1, а), будет переменным по толщине слоя (в случае $K > 1$ будет уменьшаться) с определенным градиентом. Также переменным по толщине слоя, но, очевидно, с более сильно выраженным градиентом (при прочих равных условиях) будет состав твердого раствора, кристаллизующегося из ограниченных объемов жидкой фазы (Рисунок 1, б).

Как правило, получение многослойных структур твердых растворов (что наиболее важно и интересно для прикладного применения) с различным содержанием компонент происходит с использованием нескольких растворов-расплавов (которые меняются в процессе роста каждого слоя, что обеспечивается сдвигом одних элементов конструкции контейнера относительно других). Так, например, обычно для получения двухслойной гетероструктуры $p-n$ типа на основе твердых растворов галлий-алюминий-мышьяк используется контейнер пенально-сдвигового типа (Рисунок 2, а). Контейнер состоит из трех частей – неподвижной - с закрепленными на ней в пазах подложками, подвижной - с ваннами для расплавов и крышек, расположенных над расплавами, содержащими цинк (из-за большой летучести цинка).

После достижения нужной температуры в нагревателе (участок 1) контейнер вводится в зону и выдерживается там до установления квазиравновесного состояния расплава (участок 2). При достижении необходимой температуры p -расплав надвигается на подложку сдвигом подвижной части лодочки. При этом благодаря наличию специального паза с нижней поверхности расплава предварительно снимается пленка окиси алюминия, и смачивание подложки производится чистой поверхностью расплава. Перед началом охлаждения в течение определенного времени устанавливается квазиравновесное состояние между подложкой и расплавом (участок 3). После выращивания первого эпитаксиального p -слоя требуемой толщины (участок 4), возвратным движением производится удаление расплава с поверхности выращенного слоя и набрасывается расплав для выращивания второго слоя (участок 5), при этом также происходит удаление окисной пленки с n -расплава. В конце процесса происходит удаление расплава и дальнейшее охлаждение со скоростью 30 - 50 град/мин при сдвинутой печи (участок 6,7).

На приведенном в данном случае контейнере толщина этих растворов расплавов порядка 5 - 10 мм (что позволяет при определенных режимах обеспечивать условия, соответствующие случаю бесконечного источника).

Как видно из описания технологического процесса, в этом случае процесс роста эпитаксиальных слоев и p - и n -типов описывается моделью неограниченных объемов растворов-

расплавов, в результате чего, как известно (например 16), состав полученной структуры имеет следующий вид (Рисунок 3, а).

Как видно из рисунка, содержание компоненты Al в p - и n -слоях (которое можно менять, изменяя соответствующим образом его исходную концентрацию в растворах-расплавах) по мере их роста уменьшается, что соответствует процессам соответствующей модели. Процесс роста более сложных (трехслойных и более) структур происходит, как правило, за счет увеличения количества растворов-расплавов, что заметно усложняет контейнер и соответственно, технологический процесс эпитаксии.

Примерно такая же картина имеет место и при использовании контейнеров, в которых количество раствора-расплава является небольшим и процесс роста эпитаксиальных слоев p - и n -типов описывается моделью ограниченных объемов растворов-расплавов.

Исходя из вышерассмотренных представлений по моделям диффузии компонент в растворе-расплаве, можно сделать заключение о возможности создания различных эпитаксиальных слоев (в том числе и многослойных) без дополнительных растворов-расплавов (которые загружаются в контейнер с самого начала), а комбинированием объемов растворов-расплавов в процессе роста слоев таким образом, чтобы осуществлялся быстрый переход от условий роста слоев, соответствующих, например, модели неограниченных объемов к условиям роста, соответствующим модели ограниченных объемов растворов-расплавов.

Изменение характера распределения концентрации кристаллизующегося компонента в жидкой фазе, которое будет иметь место при этом, позволит получать эпитаксиальные слои с составом, отличающимся от предыдущего слоя (при этом концентрации компонент в исходном растворе-расплаве не изменяется). Это, конечно, не только заметно упростит технологический процесс, но и позволит получать структуры с качественно отличающимися свойствами

Схематически процесс, имеющий место при этом, можно представить следующим образом.

На первой стадии процесс роста p -слоя происходит аналогично описанному выше, в условиях, соответствующих модели неограниченных объемов (Рисунок 2, б, участки 1 - 4), в результате чего получается слой с распределением компонент, соответствующим p -слою (Рисунок 3, а).

На второй стадии, объем раствора-расплава ограничивается (что достаточно несложно осуществить небольшой модификацией того же контейнера), и таким образом в начальный момент создается раствор-расплав "малой" толщины. В этом растворе вид распределения концентрации кристаллизующейся компоненты в жидкой фазе (Рисунок 1, в, кривая 1) соответствует виду, который он имел в приграничной области жидкой фазы в конце первой стадии (Рисунок 1, а, кривая 3). Таким образом, хотя рост следующего слоя должен происходить в условиях, соответствующих модели

ограниченных объемов, однако, как видно из рисунка при этом имеется существенное отличие в том аспекте, что в этот (начальный) момент вид распределения компоненты по толщине раствора-расплава (кривая 1) отличается от соответствующего распределения для модели *ограниченных объемов* (Рисунок 1, б). Это приводит к тому, что начинается процесс (скорость которого зависит от ряда технологических и физических факторов) перераспределения концентрации компоненты по толщине раствора-расплава (кривые 2, 3, Рисунок 1, в), вызывающий изменение концентрации (в сторону увеличения) в жидкой фазе на границе роста слоя. Таким образом, в течение определенного времени (участок 5, Рисунок 2, б) рост слоя происходит в неравновесных условиях, когда концентрация компоненты на границе роста непрерывно растет, и это, как следует ожидать, вызывает адекватное ее увеличение в растущем новом слое. При этом могут создаваться условия (в частности, когда эффект роста концентрации основной компоненты на границе эпитаксиальный слой - расплав за счет перераспределения больше, чем эффект ее уменьшения за счет кристаллизации), при которых и его градиент будет иметь вид (*ра*-слой, Рисунок 3, б), обратный обычному. Этот процесс происходит в течение времени, при котором вид распределения концентрации кристаллизующейся компоненты, соответствующий кривой 1, становится соответствующим кривой 3 (Рисунок 1, в). Как следует ожидать, такие слои будут достаточно тонкими.

Технически этот процесс легко осуществить, в том же самом контейнере, в котором рост первого слоя происходит в условиях, соответствующих модели *неограниченных объемов* (т.е., при достаточно "толстых" растворах-расплавах). Для этого достаточно заранее создать в контейнере небольшой зазор (щель) между нижним краем перегородки и подложкой или немного углубить паз для подложки (Рисунок 2, б)17. Тогда при сдвиге основного (толстого) раствора расплава (после завершения роста 1-ого эпитаксиального *p*-слоя) над подложкой под перегородкой останется небольшое количество основного раствора-расплава достаточно малой толщины (его величина определяется высотой зазора 7), в котором распределение концентрации кристаллизующейся компоненты и будет иметь вид, соответствующий кривой 1 (Рисунок 1, в).

Продолжая процесс в том же самом контейнере (который описывался выше), содержащем два раствора-расплава, т.е., надвигая на третьей стадии второй раствор-расплава, можно создать уже 3-ий *n*-слой (когда рост пленки с «обратным» распределением содержания Al завершен), который будет расти согласно модели роста структур из неограниченных («бесконечный источник») объемов растворов-расплавов. При этом следует отметить, что в начальный момент при некоторых условиях может образоваться «тонкий» компенсированный слой, создающий оптимальные условия, в частности, для генерации и инжекции неосновных носителей в *ра*-слой при электролюминесценции. В частности, это

отмечалось в17, где процесс эпитаксии происходил с использованием ограничения (в работе используется термин «усечение») расплава-раствора, однако рост пленок в этих условиях не проводился. В таких условиях надо считать, что создается структура с наличием тонкого компенсированного слоя уже в основной *n*-области (т.е., структура типа б, **Error! Reference source not found.**, но без слоя 4 с обратным распределением алюминия), при этом было высказано предположение о возможности создания и слоя с обратным распределением компонент18.

Таким образом, в результате применения такого метода (который можно назвать **методом комбинирования «неограниченного» и «ограниченного» объемов растворов-расплавов с использованием пеньально-сдвигового контейнера**) создаются многослойные структуры GaAlAs, в которых тонкий промежуточный *ра*-слой по типу совпадает с 1-ым слоем, но имеет другой состав и "обратное" распределение основной компоненты Al (Рисунок 3, б).

Это обстоятельство, например, очень существенно для излучательных структур (одна из важнейших областей использования структур на основе GaAlAs), так как приводит к резкому уменьшению эффекта самопоглощения в области объемного заряда в *p-n* переходе при электролюминесценции, а также к известному эффекту переизлучения (фотолюминесценции), что, в конечном итоге, приводит к росту эффективности электролюминесценции.

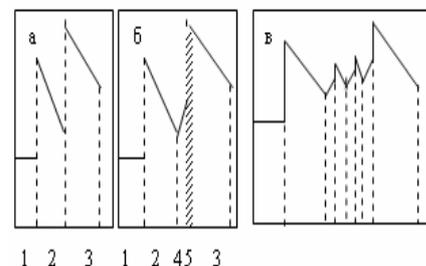


Рисунок 3. Качественное изображение состава многослойной структуры типа на основе Ga1-xAlxAs на подложке GaAs получаемой при эпитаксии обычным методом (модель неограниченных объемов - а), методом комбинирования (б) и мультикомбинирования (трехкратного - в) неограниченных и ограниченных объемов. 1 - *p+*-подложка GaAs, 2 - *p*-слой GaAlAs, 3 - *n*-слой GaAlAs, 4 – *ра*-активный слой с «обратным» распределением состава, 5 – *pk* – компенсированный слой (заштриховано)

Количественная оценка концентрации основных компонент в жидкой и твердой фазе

Представляет интерес проведение оценки времени (которое можно назвать временем релаксации градиента концентрации), в течение которого кривая 1 распределения основной компоненты в начальный момент ограничения объема раствора-расплава примет вид, соответствующий кривой 3 (Рисунок 1, в). Приблизительно время релаксации τ (в течение этого

времени τ происходит повышение концентрации Al на границе роста слоя) в объема раствора толщиной δ можно оценить по формуле [19]

$$\tau = \delta^2/D$$

где D коэффициент диффузии Al (по различным данным $D \approx (10^{-4} - 10^{-5}) \text{ см}^2/\text{с}$).

Как видно из соответствующих кривых (**Error! Reference source not found.**, а), эти времена составляют порядка нескольких десятков секунд для толщин раствора порядка 0,02 – 0,06 мм (интерес представляют малые толщины, при которых, как это очевидно, создаются наиболее оптимальные условия для осуществления модели роста пленок из ограниченного объема).

Толщина эпитаксиальных слоев, получаемых за эти времена в условиях принудительного охлаждения со скоростью $v = (0,2 - 0,5)^\circ\text{C}/\text{мин.}$, может быть оценена по формуле [3].

$$d = F(\Delta T t^{1/2} + (2/3) v t^{3/2})$$

Здесь F фактор кристаллизации. Первое слагаемое в скобках отвечает за рост в условиях ступенчатого охлаждения на интервал температуры ΔT , которое в нашем случае отсутствует. Второе слагаемое характеризует рост при охлаждении с постоянной скоростью v за время t . По экспериментальным данным работ [12, 20] было оценено значение F , составившее $0,24 \text{ мкм}/^\circ\text{мин}^{1/2}$ при скорости роста $0,2^\circ/\text{мин}$ и $0,17 \text{ мкм}/^\circ\text{мин}^{1/2}$ при скорости роста $0,5^\circ/\text{мин}$.

Как видно (**Error! Reference source not found.**, б) толщина слоя с обратным распределением Al может варьироваться в довольно широких пределах в зависимости от выбранного режима процесса (в частности, скорости охлаждения, толщины раствора-расплава, длительности процесса роста слоя и т.д.).

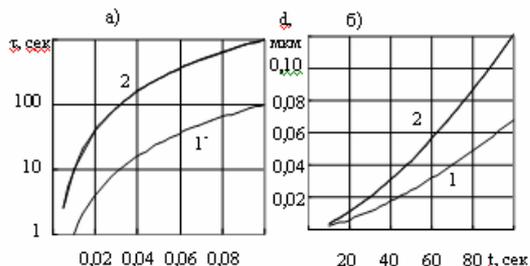


Рисунок 4. Зависимости времени релаксации (τ) от толщины слоя ограниченного объема (δ) раствора расплава (а) при значениях коэффициента диффузии (D) $10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$ (кр. 1) и $10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$; (кр. 2) и (б) толщины эпитаксиального слоя (d) от времени роста слоев (t) при значениях скорости охлаждения (V) $0,2^\circ/\text{мин}$ (кр. 1) и $0,5^\circ/\text{мин}$ (кр. 2)

Перспектива развития «метода комбинирования» раствора-расплава

Метод комбинирования «неограниченного» и «ограниченного» объемов растворов-расплавов с использованием пенально-сдвигового контейнера (метод комбинирования) является достаточно простым и, практически, не требует никакого специального оборудования или дополнительной технологической

оснастки. Представляется, что, подбирая режимы и условия (время и температуру), можно этим методом получить многослойные гетероструктуры, возможно, и квантово-размерные. Такие структуры могут быть получены неоднократным повторением описанных выше первой и второй стадии. Такой метод можно назвать *методом многократного «комбинирования» «неограниченного» и «ограниченного» объемов растворов-расплавов с использованием пенально-сдвигового контейнера* (этот метод можно также назвать методом «мультикомбинирования»).

Процессы получения таких структур *методом «мультикомбинирования»* будут происходить следующим образом:

- процесс роста первого р-слоя происходит из насыщенного алюминием и цинком раствора-расплава по модели роста из *неограниченных* («бесконечный источник») объемов, в результате чего происходит рост слоя с «обычным» распределением содержания Al по толщине (равной примерно 10 – 20- мкм);
- процесс роста второго ра-слоя происходит при ограничении первого раствора-расплава по модели роста из *ограниченных* («ограниченного источника») объемов, в результате чего происходит рост слоя с «обратным» распределением содержания Al по толщине (величина которой определяется, в основном, временем «выдержки» и составляет доли мкм);
- процесс роста третьего р-слоя происходит при набрасывании первого раствора-расплава (опять же по модели роста из *неограниченных* («бесконечный источник») объемов, и предполагается, что в результате происходит рост слоя с «обычным» распределением содержания Al по толщине (которая также определяется временем «выдержки» и также составляет доли мкм);
- процесс роста четвертого слоя повторяет процесс роста второго слоя, процесс роста пятого слоя аналогичен процессу роста третьего слоя и т.д. (с возможными вариациями по времени);
- процесс получения последнего слоя происходит после набрасывания второй капли раствора-расплава (когда получение тонкослойной структуры завершено), согласно модели роста структур из *неограниченных* («бесконечный источник») объемов растворов-расплавов, в результате чего создается п-слой с «обычным» распределением содержания Al по толщине (равной примерно 10 мкм или меньше).

Т.о., может быть получена многослойная структура, толщина слоев которой будет меняться в зависимости от времени соответствующих процессов. Рисунок 3, (в) представляет схематическое изображение зонной диаграммы такой структуры.

Есть все основания считать, что структура на основе GaAlAs с такой конструкцией и достаточно тонкими слоями, будет обладать эффектами, свойственным квантоворазмерным структурам, в

частности, обладать высокими излучательными (и фоточувствительными) характеристиками.

- [1]. Igor E. Maronchuk. A3B5 solar cells with low-dimensional structures. UNESCO Venice Office, ISPM Int. Workshop. Renewable energy sources. Abstracts. Tbilisi, November 3-9, 2001.
- [2]. Андреев В.М., Долгинов Л.М., Третьяков Д.Н.. Жидкостная эпитаксия в технологии полупроводниковых приборов. Москва, «Советское радио». 1975 г. – 328 стр.
- [3]. Селин А.А., Трушников В.А.. Оценка фактора кристаллизации эпитаксиальных слоев полупроводниковых твердых растворов. Известия ВУЗов. Физика.1988, т.31, вып.9, стр.77-80.
- [4]. Селин А.А., Ханин В.А., Вигдорович В.Н., Васильев М.Г.. Темп кристаллизации многокомпонентных твердых растворов соединений типа АIII ВУ. ДАН, 1984, т.274, вып.4, стр. 854-858.
- [5]. Вигдорович В.Н., Селин А.А., Шутов С.Г., Батура В.П. Термодинамический анализ устойчивости кристаллов соединений АIIIВУ в четырех-компонентной жидкой фазе. Известия АН СССР. Неорг. материалы. 1981, т. 17, вып. 1, стр. 10 – 13.
- [6]. Алексанов А.Е., Бондарь С.А., Галченков Д.В., Вигдорович В.Н. Сравнительный анализ методов смешивания растворов-расплавов и совмещения их с подложкой при получении р-п гетероструктур арсенида галлия – алюминия жидкофазной эпитаксией. Электронная техника. Сер. Материалы. 1986, вып. 7 (218), стр. 60 – 65.
- [7]. Абрамов В.С., Задорянский И.С., Сушков В.П., Филиппов А.В. Система для эпитаксиального жидкофазного наращивания твердых растворов. Электронная промышл.. 1974, вып. 11, стр. 69 – 72
- [8]. Алферов Ж.И., Андреев В.М., Егоров Б.В., Конников С.Г., Лантратов В.М. Гетероструктуры в системе AlAs – GaAs, полученные селективной жидкостной эпитаксией. ЖТФ, 1978, т. 48, вып. 2, стр. 352 – 361.
- [9]. Alferov Zh.I., Andreyev V.M., Konnikov S.G., Larionov V.R., Shelovanova G.N. Kristall und Technik, 1975, No 10, p. 103.
- [10]. Alferov Zh.I., Andreyev V.M., Konnikov S.G., Larionov V.R., Pushny B.V. Kristall und Technik, 1976, No 11, p. 1013.
- [11]. M.B.Small and R.Ghez.Growth and dissolution kinetics of III-V. J. Appl. Phys. 50 (8) 1979, (5322-5331).
- [12]. Гармайр Э. Полупроводниковые элементы для монолитных схем. В сб. «Интегральная оптика» /ред. Т.Тамира. Москв, «Мир», 1978 г.
- [13]. Крессел Г. Светодиоды для волоконнооптических линий связи. Фотоника, 1975, стр. 19-20.
- [14]. Научно-технический отчет "Луч-3", НПО "МИОН", 1973.
- [15]. Долгинов Л.М., Елисеев П.Г., Исмаилов И.. Инжекционные излучательные приборы на основе многокомпонентных полупроводниковых твердых растворов. Итоги науки и техники. Сер. Радиотехника, т. 14, часть 1. Москва, 1978 г.
- [16]. Алферов Ж.И., Чиковани Р.И., Чармакадзе Р.А., Мирианашвили, Г.М., Зосимов Н.К., Григорян Н.А., Высокоэффективные светодиоды красной области спектра на основе гетеропереходов в системе GaAs-AlAs., ФТП. 1972, 62, 2289.
- [17]. Чармакадзе Р.А., Кандидатская диссертация, 1974.
- [18]. Научно-технический отчет, НИР «Люрекс», НПО «МИОН», 1973
- [19]. Болховитянов Ю.Б.. Переходные слои в гетероструктурах, выращиваемых методом жидкофазной эпитаксии: AlGaAs / GaAs и InGaAsP / GaAs. Препринт 33. Новосибирск 1989.
- [20]. Джахуташвили Т.В., Чиковани Р.И., Зориков В.В., Тулашвили Э.В, Чармакадзе Р.А., Пекар И.Е., Электролюминесценция в твердых растворах GaAlAs с большим содержанием Al. Материалы заседания секции «Полупроводниковые гетероструктуры, 1978, 17