

УДК 539.293; 621.315.592

© В. А. Егоров, А. А. Тонких, Ю. Б. Самсоненко, Н. К. Поляков, В. Н. Демидов,
Н. П. Корнеева, Г. Э. Цырлин

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУР ПРИ МОЛЕКУЛЯРНО-ПУЧКОВОЙ ЭПИТАКСИИ

В данной работе обобщены экспериментальные результаты, полученные в Институте аналитического приборостроения РАН совместно с ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, по формированию методами на базе молекулярно-пучковой эпитаксии квантоворазмерных гетероструктур с квантовыми точками и исследованию их оптических и структурных свойств различными методами

ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных направлений в современной фундаментальной и прикладной физике является изучение процессов формирования структур с характерными размерами нанометрового диапазона: квантовых ям, квантовых проволок, или нитей, и квантовых точек (КТ) [1]. Это связано с тем, что в объектах с пониженной размерностью вид функции плотности состояний качественно меняется: параболически растет с энергией для объемного материала, при квантоворазмерном ограничении в одном направлении имеет ступенчатый вид, в случае ограничения в двух направлениях плотность состояний имеет пиковый характер. КТ реализуют предельный случай размерного квантования в полупроводниках, поскольку электронный спектр идеальной КТ представляет собой набор дискретных уровней, разделенных областями запрещенных состояний, и соответствует электронному спектру одиночного атома. Функция плотности состояний, определяемая размерностью активной области, оказывает определяющее влияние на температурную зависимость порогового тока J_{th} полупроводникового гетеролазера. Для традиционных лазеров на двойной гетероструктуре температурная зависимость порогового тока определяется температурным размытием инжектированных носителей. В случае лазеров с квантовой ямой в качестве активной области эффект температурного размытия будет меньшим в силу ступенчатого вида плотности состояний. Теоретически, в КТ температурное размытие носителей вообще отсутствует, поскольку плотность состояний является дельта-функцией, следовательно, пороговый ток лазера на КТ не должен зависеть от температуры. Помимо этого, в квантовых точках резко возрастает энергия связи и сила осциллятора экситона, что делает такие структуры наиболее

перспективными для использования в приборах оптоэлектроники.

Принципиальная возможность создания наноразмерных структур в полупроводниках появилась после получения совершенных гетеропереходов [1], а техническая — с развитием современных технологий, в частности метода молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ), позволяющего управляемо контролировать толщину выращиваемых структур с точностью до десятых долей одного монослоя [2, 3].

ТРЕБОВАНИЯ И УСЛОВИЯ ДЛЯ СИНТЕЗА НАНОСТРУКТУР

Ранее наноструктуры в течение долгого времени изготавливались традиционными способами, например, путем селективного травления структур с квантовыми ямами, роста на профилированных подложках или конденсации в стеклянных матрицах [4]. Однако приборно-ориентированные структуры так и не были созданы, а принципиальную возможность реализации атомоподобного спектра плотности состояний в макроскопической полупроводниковой структуре не удалось продемонстрировать в явном виде.

Задача получения структур с квантовыми проволоками и точками, совместимых с современной технологией полупроводниковых приборов, обусловила необходимость синтеза структур с 2- и 3-мерными пространственными ограничениями носителей заряда непосредственно в процессе эпитаксиального роста, оптимизации технологических режимов их выращивания и исследования структурных и физических свойств полученных нанообъектов.

Для того чтобы продемонстрировать на практике принципиальные преимущества квантовых проволок и квантовых точек, должны быть синте-

зированы наноструктуры, отвечающие следующим основным требованиям [5]. Минимальный размер нанобъекта определяется наличием хотя бы одного электронного и/или дырочного состояния, максимальная величина такого объекта ограничена условием отсутствия теплового заполнения соседних энергетических уровней. Кроме того, для приборных применений нанобъектов в них не должно быть дефектов и дислокаций, а также существенной скорости интерфейсной рекомбинации. Синтезированный массив наноструктур должен быть плотным, чтобы обеспечить необходимое усиление, и однородным, т. к. сильные флуктуации размеров приведут к уширению энергетического спектра электронных состояний. Важным условием является также возможность матрицы обеспечить протекание тока и сбор носителей в наноструктуры.

ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ЛАБОРАТОРИИ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ НАНОСТРУКТУР

Не менее важным условием, позволяющим создать воспроизводимую технологию наноструктур, является наличие адекватных методов диагностики получаемых нанобъектов. В настоящее время уровень развития аналитических приборов и методик позволяет проводить комплекс подобных исследований как *in situ*, так и *ex situ*. Традиционным методом, обычно используемым для характеристики поверхности непосредственно во время МПЭ-роста, является дифракция быстрых электронов на отражение (ДБЭО) [6]. Эта методика позволяет судить о степени планарности поверхности, оценивать скорости роста различных материалов, получать сведения о температуре подложки, соотношениях потоков и т.д. В наших исследованиях одним из важнейших достоинств данного метода является возможность непосредственного определения момента образования объемных объектов на нанометровом уровне при МПЭ, т. е. появления наноструктурированной поверхности. Для этих целей сотрудниками лаборатории разработана [7, 8] недорогая и быстродействующая система регистрации оптических изображений, позволяющая анализировать с помощью ЭВМ дифракционные изображения, а также измерять в реальном масштабе времени изменения интенсивностей фрагментов дифракционных картин (до 2000 точек для IBM PC) с дискретностью 40 мс. В состав системы входит пакет программного обеспечения, ориентированный на задачи технологии молекулярно-пучковой эпитаксии.

Однако, необходимо отметить, что методика ДБЭО не позволяет получать информацию о геометрических параметрах нанобъектов в прямом пространстве, т. к. дифракционное изображение

регистрируется в *k*-пространстве. Обработка ДБЭО-изображения для получения количественных значений размеров нанобъектов и их плотности в настоящее время практически невозможна. Поэтому для структурных исследований использовались *ex situ* методики сканирующей туннельной и трансмиссионной электронной микроскопии. Характеризация оптических свойств полученных нанобъектов проводилась методом фотolumинесценции.

Совокупность современных экспериментальных методов выращивания наноструктур на основе эффектов самоорганизации (МПЭ и ее разновидности), а также методов исследования и анализа характеристик полученных нанобъектов позволила провести комплекс экспериментальных работ по прямому получению и изучению нанобъектов на поверхности полупроводников различного состава.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЛАБОРАТОРИИ В СИСТЕМЕ In(Ga)As/GaAs

В гетероэпитаксиальной системе In(Ga)As/GaAs коллективом лаборатории получены следующие результаты.

1. Обнаружен эффект спонтанного формирования массивов микрофасеток на вицинальной поверхности GaAs(100) при молекулярно-пучковой эпитаксии [9].

2. Исследовано влияние режимов (температуры подложки и времени отжига) термической обработки в условиях сверхвысокого вакуума слоя GaAs, выращенного на вицинальной поверхности GaAs(100) методом МПЭ, на морфологию поверхности [10].

3. Исследована промежуточная стадия гетероэпитаксиального роста в системе InAs/GaAs(100) в интервале толщин 1.0–1.5 монослоя арсенида индия на сингулярных и вицинальных поверхностях при субмонослойной молекулярно-пучковой и субмонослойной миграционно-стимулированной эпитаксии [11, 12]. Впервые экспериментально подтверждено предсказанное ранее теоретически существование "паркетных" структур на границе раздела гетероструктур [13].

4. Предложен и реализован новый эпитаксиальный метод, названный субмонослойной миграционно-стимулированной эпитаксией (СМСЭ) [14]. Результаты СТМ-измерений показали, что в случае использования метода СМСЭ повышается равномерность квантовых точек по размерам.

5. Исследованы процессы образования квантовых точек в системе InGaAs/GaAs *in situ* с помощью метода дифракции быстрых электронов на отражение [15]. Установлено, что появление объемных рефлексов, соответствующих переходу

от 2-мерного к 3-мерному механизму роста, происходит при большем количестве осажденного InAs в методе субмонослойной молекулярно-пучковой эпитаксии (СМПЭ) по сравнению с СМСЭ при прочих равных условиях роста. При достижении толщины напыляемого слоя InAs критической величины (порядка 1.6–1.8 МС) картина дифракции быстро трансформируется в чисто объемные рефлексы и не изменяется вплоть до толщин, достигающих десятков МС InAs.

6. Исследовано влияние мольной доли индия в твердом растворе InGaAs на морфологию поверхности и кинетических параметров на морфологию поверхности при гетероэпитаксиальном росте в системе InGaAs/GaAs. Продемонстрирована возможность формирования не только квантовых точек, но и квантовых проволок непосредственно в процессе эпитаксиального роста в системе InAs/GaAs, изменяя лишь кинетические процессы на поверхности.

7. Исследовано влияние умышленной разориентации поверхности подложки и ростовой моды на геометрические характеристики ансамбля квантовых точек в системе InGaAs/GaAs. Для сингулярной поверхности характерно наличие хорошо разделенных квантовых точек, расположенных изотропно. Для вицинальных поверхностей возможно как изотропное, так и анизотропное распределение квантовых точек; по мере увеличения угла разориентации возрастает их плотность при сохранении или уменьшении латеральных размеров. Результаты указывают на существенное влияние кинетических параметров (ростовой моды) на структурные свойства квантово-размерных образований, по крайней мере, на начальных стадиях гетероэпитаксиального роста. Влияние вицинальности поверхности на морфологию образующихся наноструктур обусловлено дополнительным механизмом релаксации упругих напряжений за счет присутствия на поверхности набора мономолекулярных ступеней.

8. Исследованы оптические свойства ансамбля квантовых точек, полученных на сингулярных и вицинальных поверхностях GaAs(100) (направление разориентации поверхности [011]) с использованием методов субмонослойной молекулярно-пучковой и миграционно-стимулированной эпитаксии [16]. Установлено, что наибольшая величина ширины линии фотолюминесценции (ФЛ) на полувысоте наблюдается на 3° разориентированных образцах, что свидетельствует о наибольшем разбросе квантовых точек по размерам в этом случае. Показано, квазиравновесные квантовые точки формируются либо при повышенном времени выдержки образцов в потоке мышьяка, либо при большей величине осажденного индия. Наблюдался коротковолновый сдвиг линии фотолюминесценции по сравнению с методами МПЭ и СМПЭ,

что указывает на меньшие размеры квантовых точек для метода СМСЭ. При этом величина ширины линии ФЛ на полувысоте для СМСЭ обычно меньше, чем при СМПЭ, что подтверждает данные СТМ-исследований об увеличении однородности квантовых точек для СМСЭ метода. Для направления разориентации поверхности GaAs [001] наблюдается монотонная зависимость уменьшения разброса квантовых точек по размерам при увеличении угла вицинальности. Для угла 7° значение полной ширины на полувысоте 33 мЭВ является рекордной в системе InAs/GaAs для однослойных структур.

9. Методами дифракции быстрых электронов на отражение *in situ* и сканирующей туннельной микроскопии *ex situ* исследованы морфологические характеристики ансамбля квантовых точек при их самоорганизации в многослойных InAs/GaAs и InGaAs/GaAs структурах [17]. Установлено, что критическая толщина образования квантовых точек уменьшается при увеличении количества слоев нанообъектов. Показано, что увеличение количества слоев и/или вицинальности поверхности приводит к большей упорядоченности квантовых точек на верхних слоях, увеличению их размеров и уменьшению плотности, а изменение толщины спейсера между слоями квантовых точек приводит к изменению в пространственном распределении квантовых точек в верхних слоях.

10. Предложена теоретическая модель поведения системы nanoостровков в многослойной системе на основе упругого взаимодействия [18]. Результаты численного моделирования находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными.

11. Предложена новая методика эпитаксиального роста — комбинация традиционной молекулярно-пучковой эпитаксии и субмонослойной миграционно-стимулированной эпитаксии [19]. Ее применение к многослойным системам InAs/GaAs с КТ позволило существенно сдвинуть длину волны ФЛ излучения в красную область и достичь длины волны излучения 1.3 мкм и далее [20], что соответствует окну прозрачности современных волоконно-оптических линий связи.

12. В целях достижения другого окна прозрачности — 1.55 мкм — реализованы технологические подходы эпитаксиального роста активной области, содержащей квантовые точки и/или квантовую яму, светоизлучающих структур In(Ga)As/GaAs при низкой температуре подложки [21, 22].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЛАБОРАТОРИИ В СИСТЕМЕ InAs/Si

Другим направлением исследований лаборатории является изучение процессов гетероэпитаксии

в системе InAs/Si. Общеизвестно, что в настоящее время основным материалом для изделий микроэлектроники является кремний, изделия на его основе занимают не менее 90% на рынке полупроводниковых приборов. Такие его свойства как высокая теплопроводность, механическая прочность, наличие достаточно дешевых бездислокационных подложек большого диаметра и продвинутые технологии делают этот материал незаменимым для большинства применений. Однако из-за непрямоугольной структуры зон кремния невозможна излучательная рекомбинация без участия дополнительной частицы (фонона), что сильно осложняет прямое использование кремния в оптоэлектронике в качестве светодиодов, лазеров и т.п.

Известно, что для некоторых (например, AlAs) непрямозонных соединений $A^{III}B^V$ внедрение тонких квантово-размерных слоев, квантовых точек или квантовых проволок прямозонного материала (InAs, GaAs) в непрямозонную матрицу приводит к весьма существенному возрастанию эффективности излучательной рекомбинации, и становится возможным последующее применение таких приборов в оптоэлектронике. Поэтому по аналогии с соединениями $A^{III}B^V$ было предположено, что внедрение квантовых точек прямозонного материала в матрицу кремния (непрямозонную) также позволит создать оптоэлектронные приборы.

Уникальное сочетание знаний физических основ процессов, происходящих при молекулярно-пучковой эпитаксии, и обладание соответствующим экспериментальным оборудованием позволили лаборатории впервые в мире продемонстрировать принципиальную возможность реализации квантовых точек арсенида индия в кремниевой матрице [23, 24]. В дальнейших работах по этой тематике построена фазовая диаграмма перехода от 2-мерного к 3-мерному росту в системе InAs/Si(100). Установлено, что в этой гетеросистеме, имеющей большое рассогласование параметров решеток (~11%), механизм образования островков нанометрового диапазона (Странски—Крастанова либо Фольмера—Вебера) существенно зависит от условий роста, критическая толщина перехода от 2-мерного к 3-мерному росту находится в интервале 0.7–4.0 монослоя. Обнаружено появление новой линии ФЛ для образцов с квантовыми точками InAs/Si в диапазоне 1.3–1.6 мкм в зависимости от температуры наблюдения [25], что делает данную систему перспективной для оптоволоконных линий связи и совмещения кремниевой технологии для микро- и оптоэлектроники на едином чипе. Исследованы оптические и структурные свойства структур InAs/Si с КТ, а также влияние термического отжига на структурные и оптические свойства [26]. Показано, что после отжига прикрывающий слой кремния представляет собой композицию Si-InAs, включающую в себя

наноостровки InAs с характерными латеральными размерами ~6 нм. Термический отжиг позволяет получать в системе InAs/Si эффективную ФЛ в районе длины волны 1.3 мкм независимо от выбранного механизма образования InAs КТ на поверхности Si(100). Показана принципиальная возможность получения многослойных систем InAs/Si с КТ [27], обладающих относительно низкой плотностью кристаллических дефектов, а также исследованы структурные свойства таких многослойных структур.

Авторы благодарят А.Р. Ковша, А.Е. Жукова за участие в ростовых экспериментах; М.В. Максимова, Б.В. Воловика, В.М. Бусова, С.А. Масалова, Н.Д. Захарова, П. Вернера за проведение измерений и А.О. Голубка, Н.Н. Леденцова, В.М. Устинова и Ж.И. Алфёрова за полезные обсуждения.

Исследования выполнялись при финансовой поддержке научных фондов ИНТАС, РФФИ, научных программ СПбНЦ, Министерства промышленности, науки и технологии и "Перспективные технологии и устройства микро- и нанoeлектроники".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алфёров Ж.И. // ФТП. 1998. Т. 32, № 1. С. 3–18.
2. Cho A.Y., Arthur J.R. // Prog. Sol. St. Chem. 1975. V. 10. P. 157–190.
3. Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры / Под ред. Л. Чанга и К. Плога. М.: Мир, 1989.
4. Yablonovitch E. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58, N 20. P. 2059–2062.
5. Bimberg D., Grundmann M., Ledentsov N.N. Quantum Dot Heterostructures. Wiley & Sons, 1999.
6. Reflection high-energy electron diffraction and reflection electron imaging of surfaces / P.K. Larsen, P.J. Dobson (Eds). Plenum Press (New York, London), 1988.
7. Гурьянов Г.М., Демидов В.Н., Корнеева Н.П. и др. // ЖТФ. 1997. Т. 67, вып. 8. С. 111–116.
8. Петров В.Н., Демидов В.Н., Корнеева Н.П. и др. // ЖТФ. 2000. Т. 70, вып. 5. С. 97–101.
9. Голубок А.О., Гурьянов Г.М., Леденцов Н.Н. и др. // ФТП. 1994. Т. 28, вып. 3. С. 515–518.
10. Леденцов Н.Н., Гурьянов Г.М., Цырлин Г.Э. и др. // ФТП. 1994. Т. 28, вып. 5. С. 904–907.
11. Guryanov G.M., Cirlin G.E., Golubok A.O. et al. // Surface Science. 1996. V. 352. P. 646–650.
12. Гурьянов Г.М., Цырлин Г.Э., Петров В.Н. и др. // ФТП. 1995. Т. 29, № 9. С. 1642–1648.
13. Cirlin G.E., Guryanov G.M., Golubok A.O.

- и др.* // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 67. P. 97–99.
14. Цырлин Г.Э., Голубок А.О., Туписев С.Я. и др. // ФТП. 1995. Т. 29, № 9. С. 1697–1701.
15. Guryanov G.M., Cirilin G.E., Petrov V.N. et al. // Surface Science. 1996. V. 352–354. P. 651–655.
16. Цацульников А.Ф., Воловик Б.В., Леденцов Н.Н. и др. // ФТП. 1998. Т. 32, № 1. С. 95–100.
17. Цырлин Г.Э., Петров В.Н., Масалов С.А. и др. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23, № 22. С. 80–84.
18. Егоров В.А., Цырлин Г.Э. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26, № 5. С. 86–94.
19. Цырлин Г.Э., Поляков Н.К., Егоров В.А. и др. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26, № 10. С. 46–52.
20. Егоров В.А., Петров В.Н., Поляков Н.К. и др. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26, № 14. С. 84–90.
21. Тонких А.А., Егоров В.А., Поляков Н.К. и др. // Письма в ЖТФ. 2002, Т. 28, № 5. С. 44–50.
22. Тонких А.А., Егоров В.А., Поляков Н.К. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28, № 10. С. 72–77.
23. Цырлин Г.Э., Петров В.Н., Дубровский В.Г. и др. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24, № 8. С. 10–15.
24. Цырлин Г.Э., Петров В.Н., Дубровский В.Г. и др. // ФТП. 1999. Т. 33, № 9. С. 1066–1069.
25. Цырлин Г.Э., Петров В.Н., Дубровский В.Г. и др. // ФТП. 1999. Т. 33, № 9. С. 1066–1069.
26. Zakharov N.D., Werner P., Gösele U. et al. // Applied Physics Letters. 2000. V. 76, N 19. P. 2677–2679.
27. Петров В.Н., Поляков Н.К., Егоров В.А. // ФТП. 2000. Т. 34, № 7. С. 838–843.

Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург

Материал поступил в редакцию 4.07.2002.

EXPERIMENTAL AND THEORETICAL STUDIES OF NANOSTRUCTURE FORMING PROCESSES DURING MOLECULAR-BEAM EPITAXY

**V. A. Egorov, A. A. Tonkikh, Yu. B. Samsonenko, N. K. Polyakov,
V. N. Demidov, N. P. Korneeva, G. E. Tsyrlin**

Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg

The paper summarizes experimental results on MBE growing of quantum-sized heterostructures with quantum dots and investigation of their optical and structural properties. The work has been done at the Institute for Analytical Instrumentation together with the A.F. Ioffe Physicotechnical Institute RAS.