Управление параметрами массивов квантовых точек InAs–GaAs в режиме роста Странского–Крастанова

© Н.А. Черкашин, М.В. Максимов[¶], А.Г. Макаров, В.А. Щукин, В.М. Устинов, Н.В. Луковская, Ю.Г. Мусихин, Г.Э. Цырлин, Н.А. Берт, Ж.И. Алфёров, Н.Н. Леденцов*, Д. Бимберг*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия * Технический университет Берлина, Берлин D-10623, Германия

(Получена 22 октября 2002 г. Принята к печати 28 октября 2002 г.)

Исследовалось влияние температуры роста на плотность, латеральный размер и высоту квантовых точек InAs-GaAs по данным просвечивающей электронной микроскопии. С увеличением температуры роста от 450 до 520°C наблюдается уменьшение плотности квантовых точек, а также увеличение их латерального размера и уменьшение высоты, т. е. точки приобретают более плоскую форму. Коротковолновый сдвиг линии фотолюминесценции свидетельствует об уменьшении объема квантовых точек. Наблюдаемые закономерности находятся в согласии с выводами термодинамической теории роста. Исследовалось также влияние понижения температуры подложки непосредственно после формирования квантовых точек на их параметры. При понижении температуры происходит уменьшение латерального размера точек и увеличение их плотности, т. е. массивы квантовых точек стремятся приобрести равновесные параметры, соответствующие температуре, до которой осуществляется охлаждение. Высота квантовых точек при охлаждении увеличивается очень быстро, и при конечном времени охлаждения может превышать равновесное значение, что открывает возможности для создания массивов квантовых точек с требуемым отношением высоты к латеральному размеру путем выбора времени охлаждения.

1. Введение

Широкое использование в современной полупроводниковой электронике структур с локализацией носителей в одном направлении — квантовых ям — в значительной степени связано с простотой в управлении их зонной диаграммой (2D bandgap engineering) за счет изменения ширины и состава квантовой ямы, а также ширины запрещенной зоны матрицы. Были предложены и реализованы такие сложные, требующие строго определенной зонной структуры приборы, как каскадные лазеры. Поскольку дальнейший прогресс в области полупроводниковой электроники связывается с широким применением структур с локализацией носителей в трех измерениях — квантовых точек (КТ), то разработка методов управления зонной диаграммой таких структур представляется важной фундаментальной и прикладной задачей.

Недавний прорыв в технологии, физике и приборных применениях квантовых точек связан с использованием процессов самоорганизации в процессе эпитаксиального роста. Было экспериментально и теоретически показано, что при гетероэпитаксиальном росте напряженных слоев на поверхности может формироваться массив упругонапряженных островков, упорядоченных по форме и размеру [1]. В настоящее время наиболее изученной, а также чрезвычайно важной с точки зрения приборных приложений является система InAs–GaAs, где квантовые точки формируются в соответствии с механизмом роста Странского–Крастанова. Несмотря на то что явление упорядочения явилось решающим фактом, позволившим использовать массив квантовых точек в качестве активной области полупроводниковых приборов, данный эффект накладывает серьезные ограничения на возможность управления формой и размерами островков и соответственно их зонной диаграммой. Для преодоления этих ограничений был предложен ряд технологических методов, таких как формирование вертикально-связанных квантовых точек [2], осаждение начального слоя КТ InAlAs, задающих плотность последующих слоев КТ InGaAs (стрессерного слоя) [3], активированный распад твердого раствора [4]. Данные технологические подходы позволили достичь существенного прогресса в вопросе управления параметрами массива квантовых точек. Необходимо отметить, что во всех перечисленных методах на первом этапе формируется слой начальных точек, определяющий последующий рост за счет создаваемых им полей упругих напряжений. Таким образом, управление формой, размерами и плотностью точек в режиме Странского-Крастанова могло бы дать дополнительную гибкость при использовании более сложных технологических методов. В данной работе мы исследуем влияние температурных режимов роста на высоту, латеральный размер, плотность массивов квантовых точек InAs-GaAs и показываем, что изменение температуры после осаждения точек позволяет контролируемым образом изменять их параметры.

2. Эксперимент

Исследуемые структуры были выращены методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) на полуизолирующих подложках GaAs (100). После снятия окисла

[¶] E-mail: maximov@beam.ioffe.ru

Fax: (812) 2473178

891

с подложки на ней выращивался буферный слой GaAs при температуре подложки $T_s = 600^{\circ}$ С. На поверхности буферного слоя для предотвращения диффузии неравновесных носителей в подложку была выращена сверхрешетка GaAs/Al_{0.25}Ga_{0.75}As (20 Å/20 Å) из 6 периодов. Затем выращивался слой GaAs толщиной 0.1 мкм, после чего температура подложки понижалась до температуры осаждения квантовых точек. Далее осаждалось 3 монослоя InAs при следующих температурах: 520, 500, 470, 450, 420°С. Образование островков начиналось примерно с 1.7 монослоя InAs. Заращивание образовавшегося слоя с КТ слоем GaAs толщиной 100 Å после 10-секундного прерывания процесса роста осуществлялось при той же температуре, при которой осаждался InAs. Применение прерывания роста на 10 с было необходимо с целью повышения однородности массивов островков по размерам [5]. Затем температура подложки повышалась до $T_s = 600^{\circ}$ С и последовательно выращивались слой GaAs толщиной 400 Å, аналогичная нижней сверхрешетка и покрывающий слой GaAs. Другая часть образцов была выращена с понижением температуры подложки после осаждения квантовых точек. Применялись режимы, в которых температура опускалась в течение 120 с: с 520 до 420°С; с 500 до 450°С; с 470 до 420°С. Заращивание квантовых точек слоем GaAs осуществлялось при конечной температуре.

Для возбуждения фотолюминесценции (ФЛ) использовался Ar^+ -лазер (длина волны излучения $\lambda = 514.5$ нм, плотность мощности 500 Вт/см²). Для регистрации ФЛ использовались монохроматор МДР-23 и германиевый p-i-n-фотодиод North Coast E0/817R. Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) были выполнены с использованием микроскопа Philips EM 420 при ускоряющем напряжении 100 кВ. Образцы приготавливались в планарной (001) и поперечных (110) и (010) геометриях, с использованием стандартной технологии утоньшения, т.е. шлифовки, полировки и конечного распыления материала ионами Ar⁺ под скользящими углами к поверхности.

3. Влияние температуры роста на параметры массивов квантовых точек

На рис. 1 представлены зависимости от температуры среднего латерального размера l (a), средней высоты h (b), а также плотности N (c) КТ. Данные зависимости были получены из анализа электронно-микроскопических изображений; типичные изображения приведены на рис. 2. Как видно из рис. 1, увеличение температуры подложки от 420 до 520°С приводит к увеличению латерального размера и уменьшению плотности КТ. Высота КТ в зависимости от T_s ведет себя более сложно: при 420°С она равна 4 нм, в диапазоне 450 до 500°С падает с 7 до 4.5 нм и при 520°С она составляет ~ 5 нм. Следует заметить, что значения латерального размера островка и его высоты, получаемые



Рис. 1. Зависимость среднего латерального размера l(a), средней высоты h(b) и средней плотности N(c) КТ от температуры подложки T_s . l — структуры, выращенные при постоянной температуре подложки; для структур, выращенных с понижением температуры подложки непосредственно после осаждения КТ, указаны температура роста и температура, до которой осуществлялось охлаждение.

из ПЭМ-изображений, очень чувствительны к условиям получения изображения и к толщине пленки. Таким образом, данные, показанные на рис. 1, свидетельствуют лишь об общей тенденции при сравнимых условиях получения изображения. Необходимо также отметить, что в то время как плотность и средний латеральный размер оценивались из анализа изображений в планарной геометрии, содержащих несколько сотен КТ, их высота определялась по нескольким изображениям в поперечном сечении, содержащим на порядок меньшее



Рис. 2. Изображения структур, выращенных при температурах 450° C (*a*), 500° C (*b*), при охлаждении в течение 120 с от 500 до 450° C (*c*). Слева — планарная геометрия, изображения получены в многолучевых условиях вдоль оси зоны (001). Справа — геометрия поперечного сечения (010), изображения получены в двухлучевых условиях с действующим рефлексом (200).

количество точек. Таким образом, значения плотности и латерального размера определялись с большей точностью по сравнению с высотой.

Для оценки зависимости среднего объема КТ от температуры можно использовать положение максимума спектра ФЛ, т.е. энергию локализации электроннодырочных пар E_{exc}. Энергия локализации зависит как от объема, так и от формы КТ. Влияние формы КТ на энергию оптического перехода было рассчитано в работе [6]. Показано, что для КТ InAs фиксированного объема в матрице GaAs изменение формы КТ от пирамиды до плоского островка приводит к длинноволновому сдвигу примерно на 30 мэВ. Спектры ФЛ квантовых точек, выращенных при различных температурах, представлены на рис. 3. Увеличение температуры в диапазоне от 450 до 520°С приводит к коротковолновому сдвигу спектра ФЛ, что говорит об уменьшении объема КТ. Учитывая увеличение латерального размера КТ с увеличением температуры подложки (рис. 1), можно сделать вывод, что коротковолновый сдвиг, связанный с уменьшением объема КТ, компенсирует длинноволновый сдвиг, связанный с уменьшением их высоты.

Экспериментально наблюдаемое уменьшение объема островков с увеличением температуры находится в очевидном противоречии с кинетическими моделями самоограничивающегося роста по Странскому–Крастанову [7–9], которые предсказывают увеличение объема островков с увеличением температуры, что вызвано большим коэффициентом поверхностной диффузии адатомов и более слабым влиянием диффузионных барьеров при высоких температурах.

Термодинамические теории [10–13] описывают массив трехмерных островков, упорядоченных по форме, размерам и относительному расположению, как новый класс равновесных поверхностных структур. Согласно термодинамической модели, эффекты, связанные с энтропией, делают более выгодным меньший объем островков при более высоких температурах [14]. Для плоских двумерных островков с фиксированной высотой и различными латеральными размерами теория дает приблизительное поведение объема островка V в зависимости от температуры T_s в следующем виде:

$$V(T_s) \approx V(0) \left[1 - \frac{T_s}{2T_{s\,\mathrm{ch}}} \right],\tag{1}$$

где характерная температура $T_{s ch}$ зависит от объема островка и имеет величину > 800 К (> 530°С) для островков, состоящих из более 1000 атомов. Наблюдаемое уменьшение среднего объема островков с увеличением температуры подчеркивает роль эффектов, связанных с энтропией, и, таким образом, согласуется с термодинамической моделью формирования островков. Несмотря на то что реальная система трехмерных островков, имеющих разную форму, требует более сложного теоретического рассмотрения, чем это сделано в работе [14], общие тенденции остаются теми же самыми, так как энтропийные эффекты в равновесном массиве островков обусловливают меньший объем при бо́льших температурах.

Следует отметить, что достижение КТ равновесного объема при низких температурах возможно лишь



Рис. 3. Спектры фотолюминесценции КТ, выращенных при различных температурах. На вставке — зависимость энергии локализации экситона $E_{\rm exc}$ в КТ относительно ширины запрещенной зоны GaAs-матрицы. Температура измерения T = 300 К.

Физика и техника полупроводников, 2003, том 37, вып. 7

при длительных прерываниях роста, так как при этом обменные реакции на поверхности замедлены. Малый объем КТ, выращенных при 420°С, объясняется тем, что в нашем случае во всех структурах применялось одинаковое кратковременное прерывание роста после осаждения InAs. Наблюдаемое на ПЭМ-изображениях увеличение высоты КТ при 520°С, по-видимому, связано с уширением профиля состава при высоких температурах роста, что подтверждается коротковолновым сдвигом линии ФЛ.

4. Влияние понижения температуры после осаждения InAs на параметры массивов квантовых точек

Нами исследовалось поведение массива островков в случае применения длительных прерываний роста, а также в случае уменьшения температуры непосредственно после осаждения InAs (до заращивания GaAs). Прерывание роста на 10 с увеличивает однородность КТ по размерам [5]. Увеличение времени прерывания до ~ 120 с при фиксированной температуре не вызывает изменений размеров точек и их плотности, но приводит к образованию случайно расположенных кластеров большого размера. При дальнейшем увеличении времени прерывания роста плотность больших островков увеличивается, а плотность когерентных островков уменьшается [14,5]. Данный эффект можно объяснить следующим образом: согласно термодинамической модели существует вероятностное распределение КТ по размерам. Несмотря на то что вероятность образования больших точек мала, некоторое их количество все же присутствует на поверхности. Если островок превышает некий критический объем, то в нем могут возникнуть дислокации. Такие островки также могут образовываться вследствие неидеальности подложки, т.е. наличия дефектов и дислокаций. Островки с дислокациями притягивают к себе In из находящихся поблизости малых когерентных островков. Интересно отметить, что даже при длительных прерываниях роста размеры и форма когерентных КТ претерпевают лишь слабые изменения и островки промежуточного размера не наблюдаются. Таким образом, несмотря на то что применимость термодинамического подхода, строго говоря, ограничена наличием островков с дислокациями, для подсистемы когерентных КТ он справедлив и в этом случае.

Рассмотрим влияние понижения температуры после формирования КТ на их плотность, латеральный размер и высоту. Как видно из рис. 1, 2, охлаждение приводит к уменьшению латерального размера и заметному увеличению плотности КТ. Данные закономерности качественно согласуются с выводами термодинамической модели, так как при понижении температуры от T_{s_1} до T_{s_2} параметры массива островков стремятся к значениям, соответствующим температуре T_{s_2} . Ввиду того, что охлаждение происходит в течение конечного промежутка

ке — схема активированного распада. Температура измерения T = 300 К. времени, латеральный размер и плотность точек не успевают достичь равновесных значений, соответствующих конечной температуре. Интересно отметить, что средняя высота КТ в структурах, выращенных с охлаждением, значительно превышает значения высоты точек, выращенных как при начальной, так и при конечной температуре. Данный эффект, по-видимому, связан с кинетическими особенностями достижения квантовыми точками равновесного размера и требует дополнительного исследования. Увеличение объема КТ при охлаждении подтверждается сильным длинноволновым сдвигом ФЛ в структурах, выращенных с понижением температуры

Использование охлаждения массивов КТ непосредственно после осаждения InAs открывает дополнительные возможности управления их плотностью, латеральным размером и высотой. Так, например, плотность и латеральный размер КТ, выращенных при 500°С с охлаждением до 450°С, примерно равны аналогичным параметрам КТ, выращенных при 470°С, в то время как их высота почти в 2 раза больше высоты КТ, выращенных при 470°С. Представляется, что, выбирая скорость и время охлаждения, можно в определенных пределах контролировать параметры массивов КТ.

подложки (рис. 4).

Нами также было исследовано влияние охлаждения на свойства КТ, полученных более сложным технологическим методом — стимулированным распадом твердого раствора InGaAs [4]. В этом ростовом процессе начальные КТ InAs–GaAs, полученные осаждением D_{IS} монослоев InAs, заращиваются слоем In_xGa_{1-x}As средней толщиной *H* (как правило, $D_{IS} = 1.7-3.5$ монослоев InAs, x = 0-0.3, H = 0-6 нм). В процессе заращивания InGaAs атомам индия энергетически более выгодно



Рис. 4. Спектры фотолюминесценции КТ, выращенных мето-

дом активированного распада InGaAs при постоянной темпе-

ратуре подложки $T_s = 485^{\circ}$ С и с охлаждением температуры подложки после формирования КТ от 485 до 430°С. На встав-

диффундировать по направлению к квантовым точкам, параметр решетки которых ближе к параметру решетки InAs, тогда как атомам Ga энергетически более выгодно диффундировать к областям между квантовыми точками, где параметр решетки ближе к параметру решетки GaAs. Этот процесс ведет к эффективному увеличению размеров начальных КТ и соответственно длинноволновому сдвигу линии ФЛ. Активированный распад твердого раствора схематически представлен на вставке к рис. 4. Тот факт, что КТ оказываются закрыты слоем InGaAs, дает дополнительный вклад в длинноволновый сдвиг линии ФЛ за счет понижения ширины запрещенной зоны матрицы и перераспределения полей напряжений внутри квантовых точек. Наличие нескольких параметров роста (D_{IS}, x, H) дает возможность эффективно управлять параметрами массивов КТ, в частности получить длину волны излучения 1.3 мкм, поддерживая высокое структурное и оптическое качество образца.

Спектр ФЛ структуры с КТ, выращенными методом активированного распада твердого раствора при 485°С, показан на рис. 4. В данном случае начальные InAs-островки, полученные осаждением 2.4 монослоев, заращивались слоем $In_x Ga_{1-x}As$ (x = 0.15) средней толщиной 6 нм. Охлаждение структуры до 430°С (после формирования КТ) приводит к длинноволновому сдвигу линии ФЛ на ~ 30 мэВ. Таким образом, закономерности, справедливые в случае роста в режиме Странского-Крастанова, применимы и для КТ, полученных более сложным технологическим методом активированным распадом твердого раствора.

5. Заключение

Исследовано влияние температуры подложки на параметры массивов квантовых точек (плотность, латеральный размер, высоту), а также на положение максимума спектра фотолюминесценции. С ростом температуры от 420 до 520°C наблюдается увеличение латерального размера КТ с 13 до 23.5 нм и уменьшение их плотности с $9.2 \cdot 10^{10}$ до $1.9 \cdot 10^{10}$ см⁻². Наблюдаемый коротковолновый сдвиг линии фотолюминесценции при увеличении температуры от 450 до 520°С говорит об уменьшении объема квантовых точек с ростом температуры. Увеличение латерального размера при уменьшении объема означает уменьшение высоты точек, т.е. они приобретают более плоскую форму. Выводы об уменьшении высоты КТ подтверждаются данными электронной микроскопии (некоторое увеличение высоты при 520°С, наблюдаемое на ПЭМ-изображениях, по-видимому, связано с уширением профиля состава при высоких температурах роста). Уменьшение объема КТ при увеличении температуры подложки находится в согласии с предсказаниями термодинамической модели роста по механизму Странского-Крастанова, согласно которой существуют равновесная форма, объем и плотность КТ, соответствующие данной температуре подложки. Малая высота КТ при 420°С объясняется тем, что при низких температурах роста обменные реакции на поверхности замедлены и для достижения КТ равновесного размера требуется длительное время.

При понижении температуры непосредственно после формирования КТ их плотность, латеральный размер и высота начинают стремиться к равновесным значениям, соответствующим температуре, до которой осуществляется охлаждение. Поскольку в наших экспериментах охлаждение осуществлялось в течение достаточно небольшого промежутка времени (120 с), плотность и латеральный размер точек приобретали промежуточное значение между равновесными параметрами, соответствующими начальной и конечной температурам. В то же время высота КТ увеличивалась очень быстро и превышала равновесное значение, соответствующее конечной температуре. Таким образом, за счет правильного выбора скорости и времени охлаждения можно получать массивы КТ с требуемым соотношением высоты и латерального размера. Выбор температуры роста, а также использование охлаждения непосредственно после формирования квантовых точек открывают широкие возможности для управления параметрами КТ как в режиме роста Странского-Крастанова, так и в случае других более сложных технологических подходов, таких как формирование вертикально связанных квантовых точек [2], рост в поле напряжений начального слоя стрессоров [3], активированный распад твердого раствоpa [4].

Работа выполнялась при поддержке INTAS, РФФИ и программы Министерства науки "Физика твердотельных наноструктур". М.В. Максимов и В.А. Щукин благодарят Alexander von Humboldt Foundation за научные стипендии.

Список литературы

- D. Bimberg, M. Grundmann, N.N. Ledentsov. *Quantum Dots Heterostructures* (John Willey & Sons, Baffins Line, Chichester, 1999).
- [2] N.N. Ledentsov, V.A. Shchukin, M. Grundmann, N. Kirstaedter, J. Bohrer, O. Schmidt, D. Bimberg, V.M. Ustinov, A.Yu. Egorov, A.E. Zhukov, P.S. Kop'ev, S.V. Zaitsev, N.Yu. Gordeev, Zh.I. Alferov, A.I. Borovkov, A.O. Kosogov, S.S. Ruvimov, P. Werner, U. Gosele, J. Heydenreich. Phys. Rev. B, 54 (12), 8743 (1996).
- [3] I. Mukhametzhanov, R. Heitz, J. Zeng, P. Chen, A. Madhukar. Appl. Phys. Lett., 73, 1341 (1998).
- [4] M.V. Maximov, A.F. Tsatsul'nikov, B.V. Volovik, D.S. Sizov, Yu.M. Shernyakov, I.N. Kaiander, A.E. Zhukov, A.R. Kovsh, S.S. Mikhrin, V.M. Ustinov, Zh.I. Alferov, R. Heitz, V.A. Shchukin, N.N. Ledentsov, D. Bimberg, Yu.G. Musikhin, W. Neumann. Phys. Rev. B, 62, 16 671 (2000).
- [5] N.N. Ledentsov, M. Grundmann, N. Kirstaedter, O. Schmidt, R. Heitz, J. Bohrer, D. Bimberg, V.M. Ustinov, V.A. Shchukin, P.S. Kop'ev, Zh.I. Alferov, A.O. Kosogov, P. Werner, U. Richter, U. Gosele, J. Heydenreich. Sol. St. Electron., 40, 785 (1996).

- [6] V.A. Shchukin, N.N. Ledentsov, V.M. Ustinov, Yu.G. Musikhin, V.B. Volovic, A. Schliwa, O. Stier, R. Heitz, D. Bimberg. In: *Morphological and Compositional Evolution of Heteroepitaxial Semiconductor Thin Films*, ed. by J. Mirecki Millunchick, A.-L. Barabási, N.A. Modine, and E. Jones [Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **618**, 79 (Pittsburgh, 2000)].
- [7] A. Madhukar. In: Low Dimensional Structures Prepared by Epitaxial Growth or Regrowth on Patterned Substrates, ed. by K. Eberl, P. Petroff and P. Demeester (Dordrecht, Kluwer, 1995) p. 19.
- [8] A.L. Barabási. Appl. Phys. Lett., 70, 2565 (1997).
- [9] D.E. Jesson, K.M. Chen., S.J. Pennycook, T. Thundat, R.J. Warmack. Phys. Rev. Lett., 77, 1330 (1996).
- [10] V.A. Shchukin, N.N. Ledentsov, P.S. Kop'ev, D. Bimberg. Phys. Rev. Lett., 75, 2968 (1995).
- [11] I. Daruka, A.L. Barabási. Phys. Rev. Lett., 79, 3708 (1997).
- [12] G. Medeiros-Ribeiro, A.M. Bratkovski, T.I. Kamins, D.A. Ohlberg, R.S. Williams. Science, 279, 353 (1998).
- [13] V.A. Shchukin, N.N. Ledentsov, D. Bimberg. *Epitaxy of Na-nostructures* [Springer Series on Nanoscience and Technology (Springer, Berlin, 2002) p. 320].
- [14] V.A. Shchukin, N.N. Ledentsov, D. Bimberg. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. (Pittsburgh, 2000) v. 583, p. 23.

Редактор Л.В. Шаронова

Control over parameters of InAs–GaAs quantum dots in Stranski–Krastanow growth mode

N.A. Cherkashin, M.V. Maximov, A.G. Makarov, V.A. Shchukin, V.M. Ustinov, N.V. Lukovskaya, Yu.G. Musikhin, G.E. Cirlin, N.A. Bert, Zh.I. Alferov, N.N. Ledentsov*, D. Bimberg*

Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia * Technische Universität Berlin, Berlin D-10623, Germany

Abstract The impact of growth temperature on density, lateral size and height of InAs-GaAs quantum dots (QD) is studied by transmission electron microscopy. With the increase in temperature from 450 to 520°C, the density of QD decreases while their lateral size increases and the height decrease that is the dots strongly flatten. An observed blue shift of the photoluminescence line shows that QD volume decreases as the temperature increases. Our experimental results confirm thermodynamic models of QD formation. The influence of the decrease in the substrate temperature immediately after QD formation on parameters of QD arrays is also investigated. Cooling the QD array results in a decrease in dots size and increase in their density, i.e. QD ensembles tend to acquire equilibrium parameters corresponding to the temperature to which it is cooled. The QD height increases very quickly during the cooling and at a limited cooling time the QD height can exceed the equilibruim value. This opens the opportunities to fabricate OD arrays with a controllable height-to lateral size ration by choosing the cooling time.