

03,13

Исследование влияния ультрамалого потока мышьяка на процессы формирования наноструктур In(As)/GaAs методом капельной эпитаксии

© С.В. Балакирев, Д.В. Кириченко, Н.Е. Черненко, Н.А. Шандыба, М.М. Ерёменко, М.С. Солодовник

Южный федеральный университет, Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения, Таганрог, Россия

E-mail: sbalakirev@sfedu.ru

Поступила в редакцию 12 апреля 2022 г.

В окончательной редакции 12 апреля 2022 г.

Принята к публикации 19 апреля 2022 г.

Представлены результаты исследования влияния давления мышьяка в диапазоне ультрамалых значений (10^{-7} – 10^{-6} Pa) на процессы модификации капель In/GaAs(001) с различным исходным размером, сформированных методом капельной эпитаксии. Экспериментально показано, что экспозиция капель в ультрамалом потоке мышьяка позволяет достичь снижения размера капель до субкритических размеров с сохранением первоначально заданной поверхностной плотности. При этом экспозиция капельных наноструктур в потоке мышьяка может сопровождаться либо только уменьшением их размера, что более характерно для капель, полученных при больших толщинах осаждения индия, либо также формированием колец по периметру исходных капель и углублений внутри колец, что более характерно для капель с меньшим исходным размером. Выявлено, что зависимость относительного объема капель, подверженных диффузионному распаду, от потока мышьяка с уменьшением их исходного размера становится все более существенной.

Ключевые слова: капельная эпитаксия, наноструктуры, In(As)/GaAs, поток мышьяка.

DOI: 10.21883/FTT.2022.08.52688.345

1. Введение

Интенсификация интереса к полупроводниковым наноструктурам, включая квантовые точки, и созданию устройств на их основе, во многом, обусловлены переходом микро- и оптоэлектроники к использованию различных квантово-размерных эффектов, проявляющихся в структурах такого класса [1,2]. При этом функциональные характеристики наноструктур определяются не только набором их структурных и физико-химических свойств, но и их морфологией — формой и размером [3–5]. Особое место в технологии самоорганизующихся полупроводниковых наноструктур занимает управление их поверхностной плотностью: в зависимости от назначения устройства требуются структуры как с высокоплотными, так и с низкоплотными массивами квантовых точек [6–9]. В частности, для создания высокоэффективных источников одиночных и запутанных фотонов ближнего инфракрасного диапазона целесообразно использование структур с одиночными квантовыми точками InAs/GaAs, что предполагает формирование массивов квантовых точек с низкой поверхностной плотностью (не выше 10^8 – 10^9 см $^{-2}$) с целью возможности их последующей изоляции друг от друга [10,11]. Однако традиционный метод получения квантовых точек InAs/GaAs по механизму Странского–Крастанова отличается рядом недостатков, связанных, главным образом, с фундаментальным, обусловленным механизмом их формирования, ограничением возможно-

стей независимого управления поверхностной плотностью, формой и размером наноструктур [12,13]. В то же время, данный недостаток устраняется в технологии капельной эпитаксии [14], в рамках которой формирование квантовых точек A^3B^5 имеет многоступенчатый характер и включает ряд стадий: осаждение капель атомов III группы, корректировка формы и кристаллизации в потоке молекул V группы, а также отжиг полученных наноструктур. Подбор технологических параметров на каждой из стадий роста позволяет обеспечить управление в широких пределах формой, размером и поверхностной плотностью наноструктур [7,15,16]. Однако даже в рамках данного подхода задача получения массивов квантовых точек в системе InAs/GaAs, имеющих одновременного ультранизкую плотность ($< 10^8$ см $^{-2}$) и небольшие размеры структур (< 30 nm), необходимые для создания на их основе устройств нанoeлектроники и нанофотоники, по-прежнему остается нерешенной и актуальной [17].

Благодаря многостадийному характеру процесса капельной эпитаксии с помощью данного метода возможно формирование квантовых точек [7,11], квантоточечных молекул [18], квантовых колец [19], наноразмерных углублений [20] и других типов наноструктур [21]. Как правило, поток мышьяка в методе капельной эпитаксии используется для изменения формы наноструктур и/или трансформации металлических капель в полупроводниковые наноструктуры. Для получения квантовых точек традиционно используются относительно большие по-

токи мышьяка ($> 10^{-5} - 10^{-4}$ Pa) и низкие температуры ($< 250^\circ\text{C}$) [7,22], что во многом препятствует достижению высокого оптического качества наноструктур [23]. В то же время, для формирования квантовых колец и наноразмерных углублений (капельного травления) используются относительно малые потоки мышьяка и высокие температуры [21,24]. Ранее нами было показано [25], что, используя ультрамалые потоки мышьяка, можно стимулировать процессы диффузионного распада капельных наноструктур In/GaAs, преимущественно подавляя при этом процессы кристаллизации непосредственно в объеме капли, приводящие к формированию InAs. В результате капли уменьшаются в размерах, сохраняя при этом постоянное значение поверхностной плотности.

В настоящей работе исследуется зависимость размера капель индия, полученных на первом этапе процесса капельной эпитаксии после осаждения различного количества материала (т.е., при различной толщине осаждения H), от ультрамалого потока мышьяка P , воздействующего на капли на втором этапе капельной эпитаксии. Экспериментально показано, что наиболее значительное влияние поток мышьяка оказывает на капли малого размера, полученные при околокритических значениях толщины осаждения, однако в то же время воздействие на капли большего размера позволяет достичь лучшей управляемости процессом.

2. Экспериментальные методы

Образцы были выращены в установке молекулярно-лучевой эпитаксии SemiTEq STE35 (ЗАО „НТО“) с твердотельными источниками на подложках GaAs с ориентацией (001) класса „*epi-ready*“. После стандартной процедуры удаления окисла выращивался буферный слой GaAs толщиной 400 nm при температуре 580°C со скоростью роста 1 монослой (monolayer, ML) в секунду. Далее подложка охлаждалась до температуры осаждения $T = 300^\circ\text{C}$ при полностью закрытом вентиле мышьяка.

Затем проводилось осаждение индия в диапазоне толщин, соответствующих 1–3 эквивалентным монослоям InAs, сопровождающееся образованием капель различного размера, но имеющих приблизительно одинаковую поверхностную плотность. Сразу после формирования капли подвергались воздействию ультрамалого потока мышьяка, задаваемого давлением в камере роста в диапазоне значений от $7.0 \cdot 10^{-8}$ до $1.1 \cdot 10^{-6}$ Pa.

Анализ картин дифракции отраженных быстрых электронов (ДОБЭ) показал исчезновение первоначальной реконструкции (2×4) на поверхности GaAs после осаждения индия. Последующая экспозиция капель индия в ультрамалом потоке мышьяка не приводила к существенному изменению картины ДОБЭ.

Исследования морфологии образцов проводились с использованием растрового электронно-ионного микроскопа (РЭМ) Nova Nanolab 600 (FEI Company) и

атомно-силового микроскопа Ntegra (NT-MDT Spectrum Instruments).

3. Результаты и обсуждение

Результаты экспериментальных исследований показали, что нижняя граница размера капель, формируемых после осаждения индия на поверхности GaAs(001), лимитирована критической толщиной формирования капель [26] (рис. 1). Уменьшение количества осажденного материала позволяет добиться значительного снижения среднего диаметра капель d (например, со 155 до 65 nm при $T = 300^\circ\text{C}$), однако дальнейшее снижение размера становится невозможным в связи с наличием порога нуклеации, возрастающего при уменьшении температуры подложки, при которой осуществляется осаждение [26,27]. Из представленных на рис. 1 экспериментальных зависимостей видно, что несмотря на постепенный выход зависимости среднего диаметра капель, полученных при критической толщине осаждения, от температуры подложки на значение насыщения, минимальный стабильный размер структур возрастает до значений, не позволяющих обеспечить трансформацию капель в оптически активные квантовые точки. Для снижения размера капель необходимо снижение температуры подложки, которое неизбежно приводит к увеличению поверхностной плотности наноструктур. В то же время, дальнейшее снижение стабильного размера капельных наноструктур при заданной температуре подложки за счет уменьшения эквивалентной толщины осаждения невозможно.

Проведенные нами исследования показали, что преодолеть ограничение по минимальному размеру капель возможно за счет пост-коррекции размера уже сформированных структур с помощью потока мышьяка ульт-

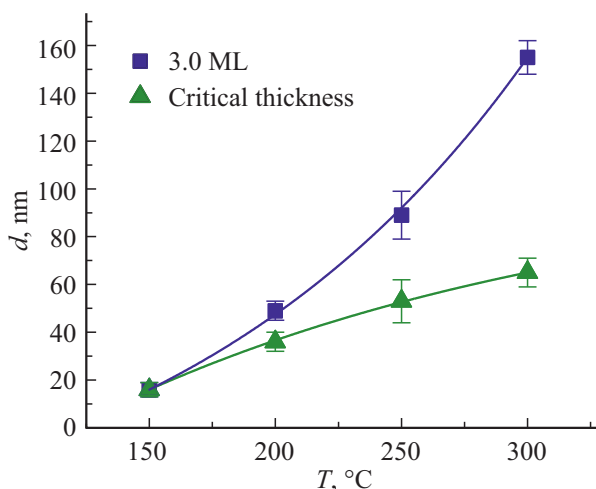


Рис. 1. Зависимости среднего диаметра капель, полученных после осаждения 3.0 ML (синие квадраты) и после осаждения критической толщины индия (зеленые треугольники), от температуры подложки.

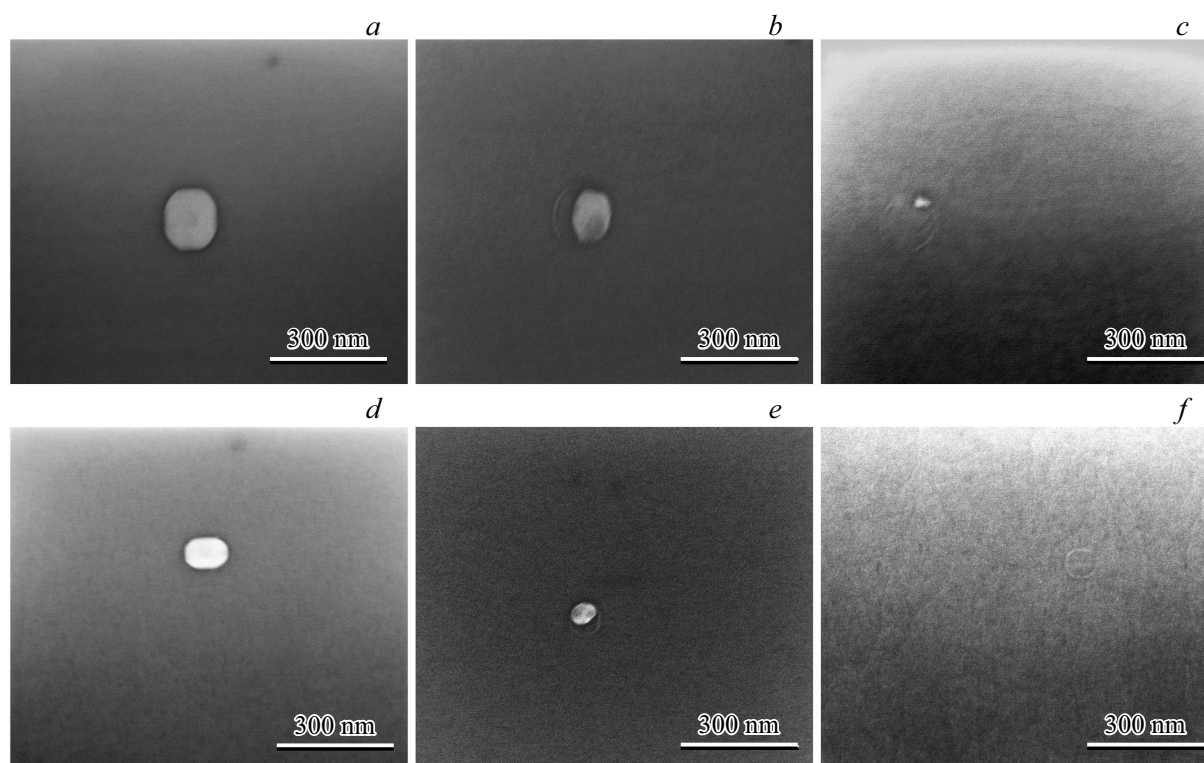


Рис. 2. РЭМ-изображения наноструктур, полученных после осаждения 3.0 ML (верхний ряд) и 1.5 ML (нижний ряд) индия с последующей экспозицией в потоке мышьяка с различным давлением: *a*) $7.0 \cdot 10^{-8}$ Pa (3.0 ML), *b*) $4.2 \cdot 10^{-7}$ Pa (3.0 ML), *c*) $5.7 \cdot 10^{-7}$ Pa (3.0 ML), *d*) $7.0 \cdot 10^{-8}$ Pa (1.5 ML), *e*) $1.4 \cdot 10^{-7}$ Pa (1.5 ML), *f*) $2.9 \cdot 10^{-7}$ Pa (1.5 ML).

трамалой величины. На рис. 2 приведены РЭМ-изображения каплевидных наноструктур, полученных после экспозиции капле индия в потоке мышьяка различной величины. Исходные размеры капель, полученных при толщинах 3.0 (рис. 2, *a*) и 1.5 ML (рис. 2, *d*), отличаются более чем в 1.5 раза (155 и 98 nm соответственно). Увеличение давления мышьяка на этапе экспозиции капле приводит к снижению их среднего размера вследствие диффузионного распада, обусловленного миграцией атомов металла (индия) из капли в прилегающие области поверхности, обогащаемые мышьяком. Равновесие, устанавливающееся между металлической каплей и металл-стабилизированной поверхностью непосредственно после формирования индиевых капель, при подаче потока мышьяка нарушается в связи со стабилизацией поверхности мышьяком. В результате возникает градиент концентрации атомов индия между каплей и поверхностью, который и приводит к диффузионному распаду капле.

Уменьшение размера каплевидных наноструктур, сформированных при осаждении 3 ML индия, первоначально (до $P = 2.9 \cdot 10^{-7}$ Pa) протекает без образования кольцевых структур по периметру исходных капле (рис. 3). Однако при определенном потоке мышьяка ($P \geq 4.2 \cdot 10^{-7}$ Pa) скорость кристаллизации капле на границе трех фаз резко возрастает, в результате чего капле трансформируется в комплекс „капля-кольцо“

(рис. 2, *b, c, e-f*). При этом диаметр колец с увеличением давления потока мышьяка не уменьшается (рис. 3), что подтверждает природу его формирования, связанную с кристаллизацией капле исходного размера в тройной

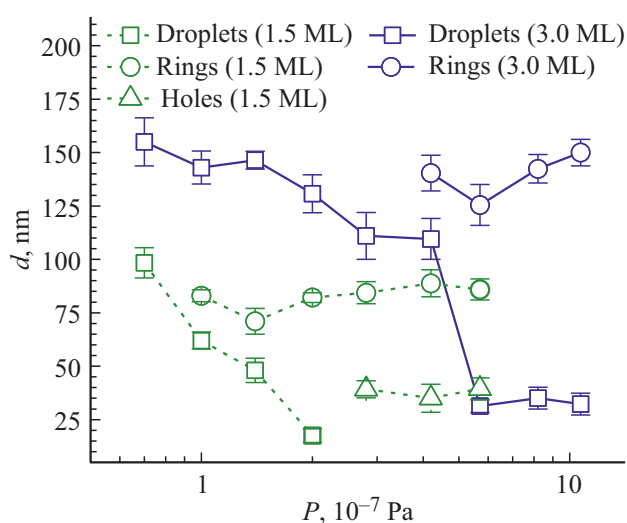


Рис. 3. Зависимости среднего диаметра капле, колец и углублений, сформированных после осаждения 3.0 ML (синие маркеры) и 1.5 ML (зеленые маркеры) индия с последующей экспозицией в ультрамалом потоке мышьяка различной величины.

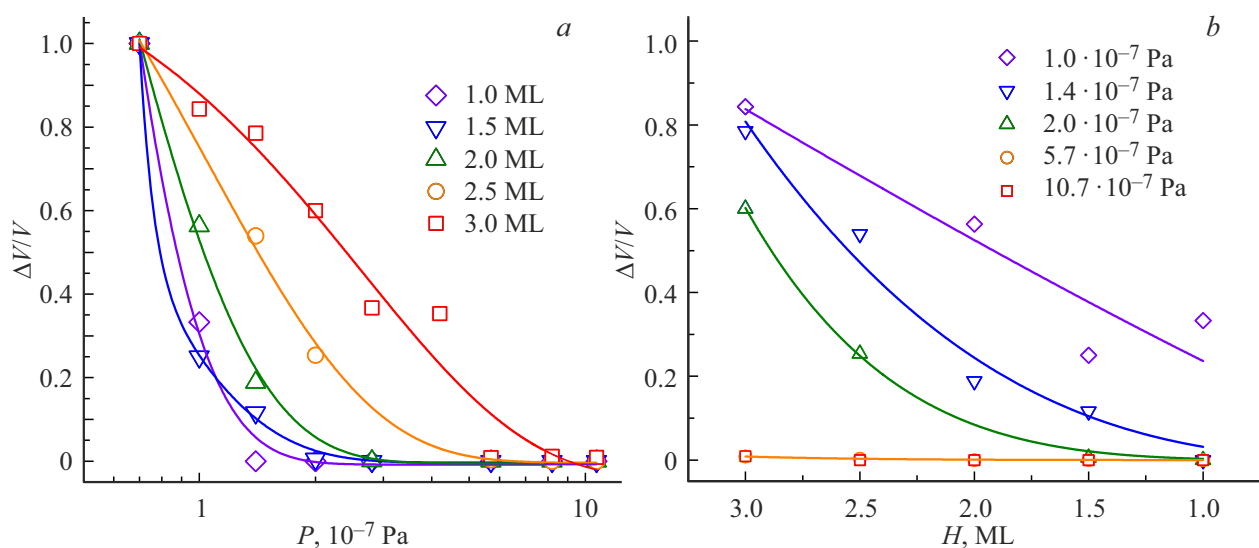


Рис. 4. Зависимости среднего относительного объема капель, сформированных после осаждения различного количества индия с последующей экспозицией в ультрамалом потоке мышьяка различной величины: а) от величины потока мышьяка, б) от количества осажденного материала.

точке. В то же время размер капельных структур с появлением кольцевых структур резко снижается и стабилизируется около значений порядка 30–35 nm, в дальнейшем не изменяясь. Мы предполагаем, что стабилизация может быть обусловлена полной кристаллизацией комплекса „капля–кольцо“, т.е. образуется комплекс InAs „квантовая точка–кольцо“.

Для капель индия, полученных при $H = 1.5$ ML, с меньшим исходным размером (98 nm при $T = 300^\circ\text{C}$) пороговое значение потока мышьяка, при котором начинают формироваться кольцевые структуры, сдвигается влево (рис. 3), снижаясь до $1 \cdot 10^{-7}$ Pa, что обусловлено меньшим начальным объемом капли и, как следствие, более быстрым достижением критического пересыщения по мышьяку в ней. Кроме того, по достижении давления $P = 2.9 \cdot 10^{-7}$ Pa начинают формироваться наноразмерные углубления вследствие активации процессов травления поверхности эпитаксиального слоя материалом капли (рис. 3).

Также следует отметить, что при увеличении давления мышьяка до значений, превышающих $5.7 \cdot 10^{-7}$ Pa, на поверхности не наблюдается даже следов капель, полученных после осаждения 1.5 ML индия. По-видимому, это связано с тем, что скорость диффузионного распада капель значительно превышает как скорость кристаллизации, так и скорость капельного травления.

Далее был проведен ряд дополнительных исследований, в которых формировались капли с исходным размером в диапазоне от 65 nm (для $H = 1.0$ ML) до 155 nm (для $H = 3.0$ ML) с шагом 0.5 ML. Затем на основе измерений геометрических параметров капель рассчитывался их исходный объем V (до воздействия потока мышьяка), а также остаточный объем ΔV — после воздействия потока мышьяка различной величины.

На рис. 4 представлены зависимости относительного остаточного объема капель от величины воздействующего потока мышьяка (рис. 4, а), а также от толщины осаждения, при которой были получены исходные капли (рис. 4, б).

Как видно из зависимостей, приведенных на рис. 4, с уменьшением количества осажденного материала значительно возрастает чувствительность капель индия к потоку мышьяка. В то время как для капель, полученных при осаждении 3.0 ML индия, управление объемом капель возможно в широком диапазоне давлений мышьяка, для капель, полученных при осаждении 1.0 ML индия, что является критической толщиной In/GaAs для данной температуры [26], диффузионный распад происходит практически мгновенно и слабо контролируется. Однако преимуществом использования капель с наименьшим предварительным размером является минимизация количества материала индия, который может распределяться по поверхности и оказывать влияние на оптические и электронные свойства гетероструктуры с формируемыми в ней квантовыми точками [28]. С этой точки зрения, компромиссом между степенью контроля уменьшения размера капель и воспроизводимостью, с одной стороны, и минимизацией негативного влияния избыточного материала за пределами наноструктур (в смачивающем слое) — с другой, оптимальным значением количества осажденного материала представляется толщина 1.5 ML.

Зависимости на рис. 4, б также свидетельствуют о том, что капли с большим исходным размером в меньшей степени подвержены влиянию ультрамалого потока мышьяка — для $H = 3.0$ ML изменение в относительном объеме составляет от 0.843 до 0.009 в диапазоне давлений от $1.0 \cdot 10^{-7}$ до $1.1 \cdot 10^{-6}$ Pa. С уменьшением толщины осаждения и, как следствие, исходного размера

капельных наноструктур, $\Delta V/V$ снижается от 0,843 до 0,333 при $P = 1.0 \cdot 10^{-7}$ Па, что обусловлено интенсификацией диффузионного распада под воздействием ультрамалого потока мышьяка. Также обнаружено, что при давлении мышьяка, превышающем $1.1 \cdot 10^{-6}$ Па, происходит практически полный распад капель, сформированных при любой из рассматриваемых толщин осаждения, при котором остаточный объем относительно исходного составляет не более 0,9%.

4. Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований экспериментально установлено, что поток мышьяка в диапазоне ультрамалых величин оказывает значительное влияние на размеры капель индия, полученных при различных толщинах осаждения. При увеличении потока мышьяка происходит диффузионный распад, приводящий к уменьшению объема капель, а при дальнейшем увеличении происходит также кристаллизация на границе трех фаз с формированием колец и капельное травление, сопровождающееся образованием наноразмерных углублений в областях изначального расположения капель. Интенсивность снижения объема капель возрастает для капель, полученных при меньших толщинах осаждения, что затрудняет возможности управления их размером, однако позволяет избежать появления избыточного материала на поверхности.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 19-79-10099) в Южном федеральном университете.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S.-H. Wei, B. Jing, X.-Y. Zhang, J.-Y. Liao, C.-Z. Yuan, B.-Y. Fan, C. Lyu, D.-L. Zhou, Y. Wang, G.-W. Deng, H.-Z. Song, D. Oblak, G.-C. Guo, Q. Zhou. *Laser Photon. Rev.* **16**, 2100219 (2022).
- [2] C.-Y. Lu, J.-W. Pan. *Nature Nanotechnol.* **16**, 1294 (2021).
- [3] M. Fox, R. Ispasoiu. In: *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials* / Eds S. Kasap, P. Capper. Springer International Publishing AG, Cham, Switzerland (2017). 1536 p.
- [4] J. Johansen, S. Stobbe, I.S. Nikolaev, T. Lund-Hansen, Ph.T. Kristensen, J.M. Hvam, W.L. Vos, P. Lodahl. *Phys. Rev. B* **77**, 073303 (2008).
- [5] A. Gushterov, L. Lingys, J.P. Reithmaier. *J. Cryst. Growth* **311**, 1783 (2009).
- [6] P. Alonso-González, D. Fuster, L. González. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 183106 (2008).
- [7] J.H. Lee, Z.M. Wang, G.J. Salamo. *IEEE Trans. Nanotechnol.* **8**, 431 (2009).

- [8] D. Zhou, G. Sharma, S.F. Thomassen, T.W. Reenaas, B.O. Fimland. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 061913 (2010).
- [9] K. Akahane, N. Yamamoto, T. Kawanishi. *Phys. Status Solidi* **208**, 425 (2011).
- [10] X. Huang, R. Su, J. Yang, M. Rao, J. Liu, Y. Yu, S.Yu. *Nanomater.* **11**, 930 (2021).
- [11] J. Wu, Z.M. Wang, X. Li, Y.I. Mazur, G.J. Salamo. *J. Mater. Res.* **32**, 4095 (2017).
- [12] B.A. Joyce, D.D. Vvedensky. *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **46**, 127 (2004).
- [13] B. Joyce, D. Vvedensky, G. Bell, J. Belk, M. Itoh, T. Jones. *Mater. Sci. Eng. B* **67**, 7 (1999).
- [14] N. Koguchi, S. Takahashi, T. Chikyow. *J. Cryst. Growth* **111**, 688 (1991).
- [15] S.V. Balakirev, M.S. Solodovnik, M.M. Eremenko, N.E. Chernenko, O.A. Ageev. *Nanotechnol.* **31**, 485604 (2020).
- [16] S.V. Balakirev, D.V. Kirichenko, N.E. Chernenko, N.A. Shandyba, M.M. Eremenko, O.A. Ageev, M.S. Solodovnik. *Appl. Surf. Sci.* **578**, 152023 (2022).
- [17] M. Gurioli, Z. Wang, A. Rastelli, T. Kuroda, S. Sanguinetti. *Nature Mater.* **18**, 799 (2019).
- [18] B.L. Liang, Z.M. Wang, X.Y. Wang, J.H. Lee, Y.I. Mazur, C.K. Shih, G.J. Salamo. *ACS Nano* **2**, 2219 (2008).
- [19] X.L. Li, G.W. Yang. *J. Phys. Chem. C* **112**, 7693 (2008).
- [20] C. Heyn, A. Stemmann, W. Hansen. *J. Cryst. Growth* **311**, 1839 (2009).
- [21] C. Somaschini, S. Bietti, A. Fedorov. *J. Cryst. Growth* **323**, 279 (2011).
- [22] J.S. Kim, N. Koguchi. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5893 (2004).
- [23] J. Wu, Z.M. Wang. *Appl. Phys.* **47**, 173001 (2014).
- [24] J. Hilska, A. Chellu, T. Hakkarainen. *Cryst. Growth Des.* **21**, 1917 (2021).
- [25] S.V. Balakirev, N.E. Chernenko, M.M. Eremenko, O.A. Ageev, M.S. Solodovnik. *Nanomater.* **11**, 1184 (2021).
- [26] S.V. Balakirev, M.S. Solodovnik, M.M. Eremenko, B.G. Konoplev, O.A. Ageev. *Nanotechnol.* **30**, 505601 (2019).
- [27] J.H. Lee, Z.M. Wang, G.J. Salamo. *J. Phys. Condens. Matter* **19**, 176223 (2007).
- [28] M. Hugues, M. Teisseire, J.M. Chauveau, B. Vinter, B. Dami-lano, J.Y. Duboz, J. Massies. *Phys. Rev. B* **76**, 075335 (2007).

Редактор Е.Ю. Флегонтова