

Влияние электрохимической модификации тонкого покровного слоя Ga(In)As на энергетический спектр квантовых точек InAs / GaAs

© И.А. Карпович[¶], А.В. Здоровейцев, С.В. Тихов, П.Б. Демина, О.Е. Хапугин

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603950 Нижний Новгород, Россия

(Получена 1 июня 2004 г. Принята к печати 16 июня 2004 г.)

Показано, что селективное травление и анодное окисление тонкого покровного слоя Ga(In)As позволяют уменьшить энергию основного перехода в квантовых точках InAs / GaAs от ~ 0.9 до ~ 0.7 эВ в результате частичной релаксации упругих напряжений. Аналогичная обработка поверхностных квантовых точек увеличивает энергию перехода в результате уменьшения высоты квантовых точек.

1. Введение

Энергетический спектр самоорганизованных квантовых точек (КТ) InAs в матрице GaAs при малых толщинах покровного слоя (меньше ~ 30 нм) становится чувствительным к его толщине и химическому составу в результате, главным образом, зависимости спектра от поля упругих напряжений в КТ, которое определяется параметрами этого слоя [1–4]. Это открывает некоторые новые возможности управления спектром КТ. Обычно параметры покровного слоя задаются в процессе его выращивания при относительно высокой температуре. При этом наряду с изменением упругих напряжений в КТ может происходить изменение и других факторов, влияющих на энергетический спектр КТ, в частности изменение морфологии КТ, связанное с диффузионными процессами. Теоретический и практический интерес представляет изучение возможностей управления спектром КТ при низкой температуре после выращивания структуры. Такое управление позволяет более определенно выделить влияние отдельных факторов, в частности упругих напряжений, на энергетический спектр и электронные свойства гетероструктур с КТ и может быть использовано для тонкой регулировки спектра. В данной работе методами фотоэлектрической и фотолюминесцентной спектроскопии и атомно-силовой микроскопии (АСМ) изучаются возможности управления спектром КТ путем электрохимической модификации (селективного химического травления и анодного окисления) как покровного слоя, так и самих КТ, выращенных на поверхности структуры.

2. Методика эксперимента

Гетероструктуры с квантовыми точками (ГКТ) InAs / GaAs выращивали на поверхности (100) полупроводящего GaAs методом газофазной эпитаксии из металлорганических соединений (ГФЭ МОС) при атмосферном давлении. Буферный слой *n*-GaAs толщиной 0.6 мкм с концентрацией электронов $\sim 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ выращивали при температуре 650°C, затем температуру

снижали до 520°C и наносили слой КТ InAs (5 монослоев). Для повышения однородности КТ слой InAs в процессе его нанесения легировался висмутом [5]. Были получены структуры со слоем КТ, покрытым однородным слоем GaAs толщиной 3–30 нм, двойным покровным слоем, состоящим из слоя квантовой ямы (КЯ) $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ толщиной 2 нм и внешнего слоя GaAs, и структуры без покровного слоя, т.е. структуры с поверхностными КТ (ПКТ).

Структуры травилась в селективном травителе — растворе $(0.8 \text{ M K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 0.3 \text{ M KOH}) : \text{H}_2\text{O} 1 : 5$ в смеси с глицерином в соотношении 1 : 2, который обладал низкой скоростью травления InAs (~ 0.1 нм/мин) и относительно высокой скоростью травления GaAs (~ 10 нм/мин) [6]. Анодное окисление структур производилось в смеси 3% раствора винной кислоты с этиленгликолем (1 : 1) в вольтстатическом режиме.

Измерялись спектры фотоэдс на переходе полупроводник / жидкий электролит (ФПЭ) при 300 К по методу [7]. Чтобы исключить влияние на спектры поглощения света в электролите (1 М раствор KCl) структуры обычно освещались через подложку, что приводило к обрезанию спектров в области собственного поглощения GaAs. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) измерялись при 77 К при фотовозбуждении излучением гелий-неонового лазера с интенсивностью до 100 Вт/см^2 .

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены исходные спектры ФПЭ структур с разным типом слоя КТ: комбинированным слоем КЯ / КТ (QW / QD), одиночным слоем КТ и ПКТ (кривые 1, 5, 8 соответственно). Заметим, что до заключительных операций нанесения слоя КЯ и покровного слоя GaAs все структуры выращивались в одинаковых условиях. Образование комбинированного слоя КЯ / КТ в ГКТ с двойным покровным слоем GaAs / InGaAs приводит к красному смещению энергии основного перехода в КТ InAs $E_0(\text{QD})$ в результате частичной релаксации упругих напряжений из-за уменьшения рассогласования решеток на границе InGaAs / InAs [3,4]. В исследованных структурах при замене однородного покровного слоя двойным слоем энергия $E_0(\text{QD})$ уменьшилась от 0.92 (кривая 5)

[¶] E-mail: fdp@phys.unn.ru

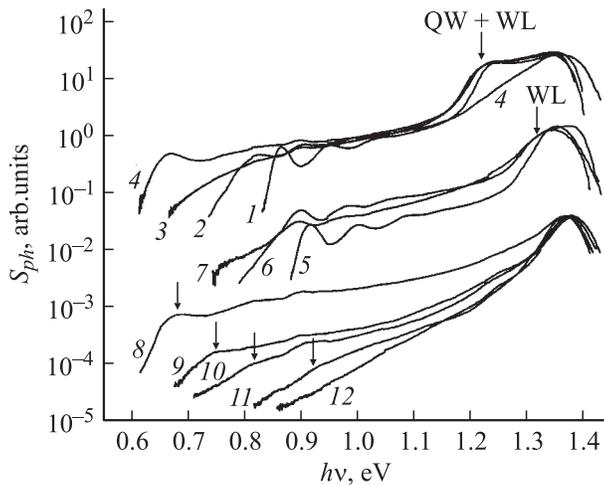


Рис. 1. Эволюция спектров ФПЭ при селективном травлении поверхности ГКТ с комбинированным слоем КЯ/КТ (1–4), одиночным слоем КТ (5–7) и поверхностными КТ (8–12). Время травления, с: 1, 5, 8 — 0; 2, 6 — 240; 3, 7 — 360; 4 — 480; 9 — 30; 10 — 60; 11 — 270; 12 — 540. Толщина покровного слоя GaAs 30 нм.

до 0.87 эВ (кривая 1). При этом также уменьшается энергия основного перехода в КЯ $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ $E_0(\text{QW})$ от 1.37 (в структуре с одиночной КЯ) до 1.23 эВ в слое КЯ/КТ (кривая 1) в результате образования гибридной квантовой ямы QW + WL (смачивающий слой InAs) между КТ [4]. Релаксация упругих напряжений в ПКТ из-за отсутствия покровного слоя уменьшает $E_0(\text{QD})$ до ~ 0.68 эВ (кривая 8). По данным атомно-силовой микроскопии ПКТ имели среднюю высоту ~ 6 нм, латеральный размер ~ 40 нм и поверхностную концентрацию $\sim 10^{10} \text{ см}^{-2}$.

3.1. Селективное травление покровного слоя и ПКТ

На рис. 1 показана эволюция спектров ФПЭ при ступенчатом травлении поверхности ГКТ. Селективное травление покровного слоя GaAs происходит неравномерно и создает холмистую поверхность с высотой неровностей, превышающей высоту КТ. Однако, когда фронт травления достигает слоя КТ, поверхность травления на некоторое время выравнивается из-за остановки травления на смачивающем слое InAs, и над ней выступают только кластеры — КТ [6]. Релаксация напряжений в КТ в результате уменьшения эффективной толщины покровного слоя GaAs приводит к красному смещению спектра, т.е. к уменьшению $E_0(\text{QD})$. При полном стравливании покровного слоя GaAs $E_0(\text{QD})$ достигает минимального значения. Если процесс травления продолжать дальше, то $E_0(\text{QD})$ начинает увеличиваться из-за травления самих КТ. Для структуры с комбинированным слоем КЯ/КТ минимальное значение $E_0(\text{QD})$ близко к исходному значению для ПКТ (кривые 4, 8).

Однако для структуры с одиночным слоем КТ такое низкое значение обычно не достигается (кривая 7). Мы полагаем, что это связано с травлением не защищенных слоев КЯ вершин кластеров — КТ в последнем случае. На этой стадии травления методом АСМ выявляются КТ, размеры и поверхностная плотность которых близки к соответствующим параметрам для ПКТ [6]. Интересно, что наибольшая неоднородность в распределении КТ по энергии имеет место на этапе травления, который непосредственно предшествует полному удалению покровного слоя (кривая 3), что отражает, по-видимому, неоднородность остаточного покрытия отдельных КТ. Эволюцию спектров после достижения минимального значения $E_0(\text{QD})$ мы рассмотрим на примере травления структуры с ПКТ, которая исследовалась более детально.

Электрохимическая модификация ПКТ InAs/GaAs представляет интерес в связи с возможностью установления прямой связи их электронных свойств с морфологией, определяемой методами сканирующей зондовой микроскопии. ПКТ отличаются от встроенных в матрицу квантовых точек другим полем упругих напряжений, формой потенциальной ямы и, как следствие этого, энергетическим спектром (рис. 1, кривая 8).

При ступенчатом травлении ПКТ их латеральный размер мало изменялся, а высота уменьшалась, что, как и следовало ожидать, приводило к голубому смещению спектров ФПЭ (рис. 1, кривые 9–12). Смещение спектров сопровождалось уменьшением фоточувствительности в области поглощения ПКТ. Поскольку на начальных этапах травления не наблюдалось существенного уменьшения поверхностной плотности КТ, уменьшение фоточувствительности, очевидно, связано с увеличением скорости рекомбинации на травленной поверхности КТ. При полном стравливании ПКТ и встроенных в матрицу КТ фоточувствительность всех структур в области

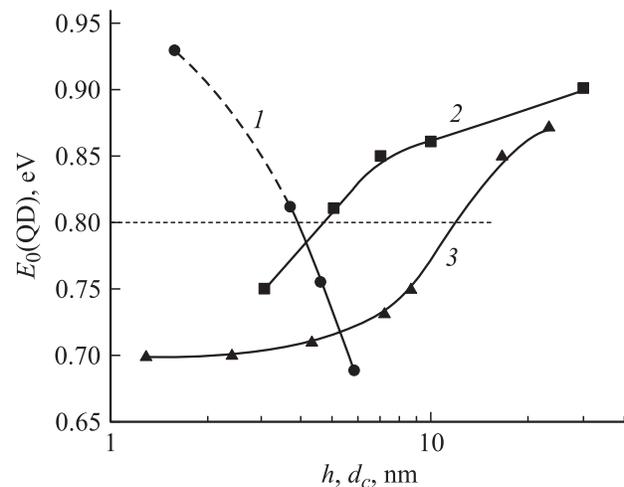


Рис. 2. Зависимость энергии основного перехода $E_0(\text{QD})$ от высоты КТ h (1) и толщины покровного слоя GaAs d_c : 2 — неокисленные структуры, 3 — анодноокисленные структуры.

$h\nu < 1.4$ эВ определяется поверхностными состояниями и принимает вид кривой 12 [7].

Стрелки на кривых 8–11 показывают значения $E_0(\text{QD})$, определенные из спектров ФЛ при 77 К с учетом температурного смещения. Они хорошо согласуются с данными фотоэлектрической спектроскопии. Из гистограмм распределения ПКТ по высоте на разных этапах травления определялась средняя высота КТ h . Зависимость энергии переходов $E_0(\text{QD})$ от h приведена на рис. 2 (кривая 1). После травления ПКТ в течение 270 с на АСМ изображениях травленной поверхности трудно было отличить КТ от других неровностей поверхности и получить гистограмму распределения КТ по высоте. Однако на спектрах ФПЭ и особенно ФЛ пик от КТ выделялся вполне отчетливо. Минимальная высота травленных КТ ~ 1.75 нм на кривой 1 определена экстраполяцией полученной при больших h зависимости $E_0(\text{QD}, h) = 1.04 - 0.06h$, где высота h выражена в нм, $E_0(\text{QD})$ — в эВ.

3.2. Анодное окисление покровного слоя и ПКТ

Аналогичный эффект красного смещения $E_0(\text{QD})$ наблюдается при анодном окислении тонкого покровного слоя. На рис. 3 показано влияние анодного окисления на спектры ФПЭ и ФЛ ГКТ с двойным покровным слоем при толщине слоя GaAs 7 нм (кривые 1–4). Из имеющихся данных о зависимости толщины анодного окисла от напряжения анодирования [8], которые согласуются с нашими оценками, следует, что на образование анодного окисла при напряжении анодирования V_a (В) расходуется часть покровного слоя GaAs толщиной $\Delta d_c = 1.35V_a$ (нм). После анодирования при напряжении 2 В толщина покровного слоя уменьшилась, согласно расчету, с 7 до ~ 4 нм, и при этом произошло красное смещение спектров ФЛ и ФПЭ более чем на 150 мэВ (кривые 2, 3). Тонкий аморфный слой окисла не создает дополнительных напряжений. Об этом, в частности, свидетельствует тот факт, что его стравливание не меняет значение $E_0(\text{QD})$. Поэтому окисление, как и травление, уменьшает толщину создающего напряжения в КТ эпитаксиального покровного слоя GaAs. После анодирования при напряжении 5 В, которое должно было привести к полному окислению покровного слоя и самих КТ, fotocувствительность в области поглощения КТ и гибридной КЯ полностью исчезла.

На ГКТ с частично окисленным двойным покровным слоем (кривая 3) получено даже более низкое значение $E_0(\text{QD})$, чем в структуре с ПКТ, выращенной в таких же условиях (кривая 7). Сравнительные измерения спектров на окисленных и неокисленных ГКТ с различной толщиной покровного слоя показали, что при данной толщине неокисленной части покровного слоя GaAs достигается большее смещение $E_0(\text{QD})$ чем при наращивании КТ таким же покровным слоем GaAs (рис. 2, кривые 2, 3). Как видно из этого рисунка,

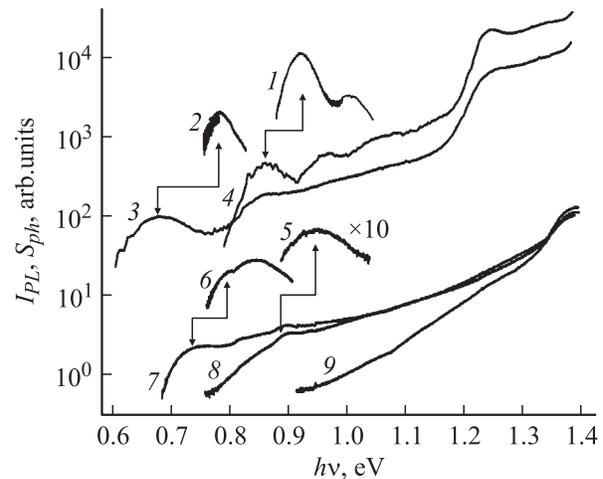


Рис. 3. Влияние анодного окисления поверхности ГКТ на спектры ФЛ при 77 К и ФПЭ при 300 К. 1–4 — структура с комбинированным слоем КЯ/КТ (покровный слой GaAs 7 нм): 1, 4 — спектры ФЛ и ФПЭ соответственно до окисления, 2, 3 — то же после анодирования при напряжении 2 В; 5–9 — структура с ПКТ: 6, 7 — спектры ФЛ и ФПЭ соответственно до окисления, 5, 8 — то же после анодирования при напряжении 0.5 В, 9 — спектр ФПЭ после анодирования при напряжении 1 В.

энергия перехода $E_0(\text{QD}) = 0.8$ эВ, соответствующая окну прозрачности оптического волокна на длине волны 1.55 мкм, достигается при толщине покровного слоя 5 нм в неокисленных структурах (не учитывается частичное окисление структур на воздухе) и 12 нм — в окисленных структурах. Этот результат, имеющий практическое значение, указывает на наличие при анодном окислении дополнительного фактора, снижающего упругие напряжения в КТ. Мы полагаем, что таким фактором является сток в напряженные кластеры — КТ вакансий в подрешетках Ga и As, которые образуются при анодном окислении GaAs (см., например, [9,10]). Упругосжатые кластеры InAs создают для таких дефектов потенциальную яму и должны их геттерировать.

Анодное окисление слоя ПКТ, как и травление, приводит к голубому смещению $E_0(\text{QD})$ (кривые 5, 8). При напряжении анодирования 1 В кластеры — ПКТ, по-видимому, полностью окисляются, так как ФЛ от ПКТ исчезает, а спектр ФПЭ принимает обычный для реальной поверхности GaAs вид (кривая 9).

4. Заключение

Результаты данной работы показывают, что модификация тонкого покровного слоя ГКТ и самих КТ, выращенных на поверхности структуры, селективным травлением и анодным окислением является эффективным средством изменения энергетического спектра КТ в довольно широком диапазоне. Она может быть использована для изучения зависимости электронных ха-

рактических характеристик КТ от упругих напряжений, высоты ограничивающего барьера, размеров КТ. Практический интерес представляет тот факт, что диапазон изменения $E_0(\text{QD})$ при модификации перекрывает оба окна прозрачности оптического волокна.

В работе путем модификации одних и тех же КТ продемонстрирована связь энергетического спектра кластеров — КТ с их морфологией. Результаты работы также показывают, что при АСМ исследовании скрытых под покровным слоем КТ с применением селективного химического травления [6] необходимо учитывать возможное изменение морфологии кластеров — КТ, связанное с их подтравливанием.

Работа выполнялась при поддержке РФФИ (грант № 03-02-17178) и совместной программы Министерства образования РФ и CRDF US (BRNE Program, REC-001).

Список литературы

- [1] H. Saito, K. Nishi, S. Sugou. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2742 (1998).
- [2] S. Fafard. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2707 (2000).
- [3] K. Nishi, H. Saito, S. Sugou. *J.-S. Lee. Appl. Phys. Lett.* **74**, 1111 (1999).
- [4] И.А. Карпович, Б.Н. Звонков, С.Б. Левичев, Н.В. Байдусь, С.В. Тихов, Д.О. Филатов, А.П. Горшков, С.Ю. Ермаков. *ФТП*, **38**, 448 (2004).
- [5] Б.Н. Звонков, И.А. Карпович, Н.В. Байдусь, Д.О. Филатов, С.В. Морозов. *ФТП*, **35**, 92 (2001).
- [6] I.A. Karpovich, N.V. Baidus, B.N. Zvonkov, D.O. Filatov, S.B. Levichev, A.V. Zdoroveichev, V.A. Perevoshikov. *Phys. Low-Dim. Structur.*, **3/4**, 341 (2001).
- [7] И.А. Карпович, А.П. Горшков, Б.Н. Звонков, С.Б. Левичев, С.В. Морозов, Д.О. Филатов. *ФТП*, **35**, 564 (2001).
- [8] Э.В. Буц, Л.Н. Возмилова. *Электрон. техн., сер. 2, Полупроводниковые приборы*, № 1, 100 (1976).
- [9] S. Hu. *J. Appl. Phys.*, **45**, 1567 (1976).
- [10] А.Ф. Вяткин, Ф.Г. Итальянцев, И.В. Конечкий, В.И. Мордкович, Э.М. Темпер. *Поверхность*, № 11, 67 (1986).

Редактор Л.В. Беляков

Effect of the electrochemical modification of the thin Ga(In)As cap layer on the InAs/GaAs quantum dot energy spectrum

*I.A. Karpovich, A.V. Zdoroveishev, S.V. Tikhov,
P.B. Demina, O.E. Khapugin*

University of Nishny Novgorod,
603950 Nizhny Novgorod, Russia

Abstract We have shown that it is possible to decrease the InAs/GaAs quantum dot ground state transition energy from ~ 0.9 down to ~ 0.7 eV by selective etching and anode oxidation of the GaAs cap layer as a result of partial strain relaxation in the quantum dots. Similar processing of superficial quantum dots increases the ground state transition energy as a result of decreasing the quantum dot height.