

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

© И.А. Карпович<sup>¶</sup>, 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  $\sim 0.9$  до  $\sim 0.7$  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  $\sim 30$  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).

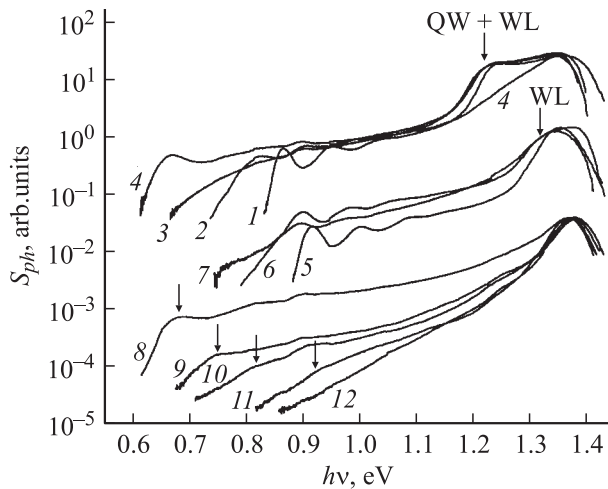
Структуры травилась в селективном травителе — растворе  $(0.8 \text{ M K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 0.3 \text{ M KOH}) : \text{H}_2\text{O} 1 : 5$  в смеси с глицерином в соотношении 1 : 2, который обладал низкой скоростью травления InAs ( $\sim 0.1$  нм/мин) и относительно высокой скоростью травления GaAs ( $\sim 10$  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  $100 \text{ Вт/см}^2$ .

## 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)

<sup>¶</sup> 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  $\sim 0.68$  эВ (кривая 8). По данным атомно-силовой микроскопии ПКТ имели среднюю высоту  $\sim 6$  нм, латеральный размер  $\sim 40$  нм и поверхностную концентрацию  $\sim 10^{10} \text{ см}^{-2}$ .

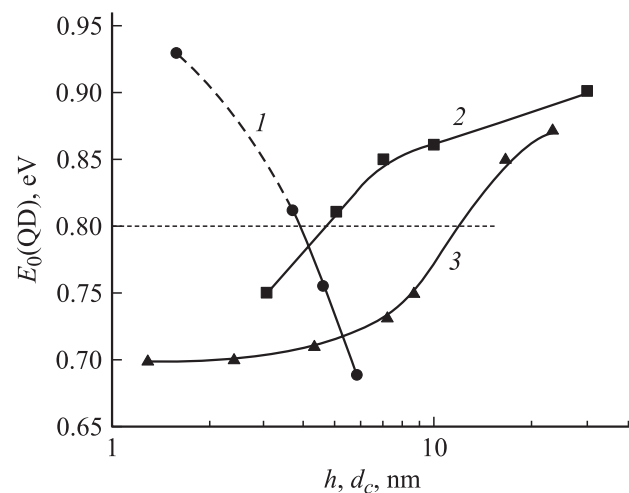
### 3.1. Селективное травление покровного слоя и ПКТ

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.

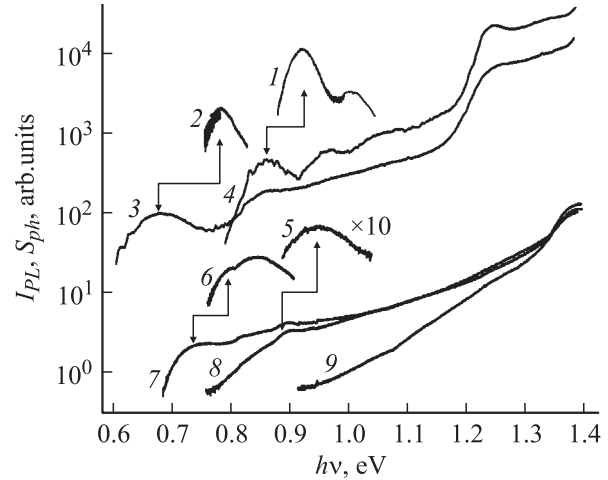
$h\nu < 1.4$  эВ определяется поверхностными состояниями и принимает вид кривой 12 [7].

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  $\sim 1.75$  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  $\sim 4$  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  $E_0(QD)$  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  $\sim 0.9$  down to  $\sim 0.7$  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.