

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МИКРО- И НАНОТЕХНОЛОГИЙ И ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ

УДК 538.971

ОДНОРОДНЫЙ МАССИВ НАНОЯМОК НА ПОВЕРХНОСТИ СЛОЁВ InAlAs, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИИ НА ПОДЛОЖКЕ InP (001)

© Д. В. Гуляев, Д. В. Дмитриев, А. И. Торопов, С. А. Пономарев,
К. С. Журавлев

*Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН,
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 13
E-mail: gulyaev@isp.nsc.ru*

В представленной работе исследована морфология поверхности слоёв InAlAs при отклонении от решёточно-согласованного состава с подложкой InP. Продемонстрирована возможность формирования массива однородных по размерам и форме наноямок на поверхности слоя InAlAs. Показана линейная зависимость между размерами ямок на поверхности слоя InAlAs и его толщиной.

Ключевые слова: морфология поверхности InAlAs, наноямки, платформа InP, молекулярно-лучевая эпитаксия.

DOI: 10.15372/AUT20240206

EDN: PDSHDR

Введение. В настоящее время полупроводниковые квантовые точки (КТ) вызывают большой интерес как с фундаментальной точки зрения, так и благодаря их потенциальному применению в качестве активной области для устройств нано- и оптоэлектроники, включая лазерные источники излучения [1]. В перспективе применение КТ за счёт большей локализации носителей заряда должно обеспечить снижение порогового тока, увеличение температурной стабильности и повышение мощности лазерных источников. Для лазеров, используемых в дальнемагистральных волоконно-оптических линиях связи [2], требуются КТ со спектром излучения вблизи 1,55 мкм. В этом спектральном диапазоне излучают КТ InAs в InGaAsP [3, 4] или в матрице InGaAlAs на подложке InP [5, 6]. Квантовые точки InAs, заключённые в матрице InGaAlAs, интересны увеличенным разрывом зоны проводимости. В результате этого делокализация электронов из таких КТ происходит при более высоких температурах и мощностях накачки. Однако для успешного использования таких КТ в качестве активной области устройств требуются массивы КТ однородного размера и формы, обеспечивающие получение узкого спектра излучения.

Хорошо известно, что размер, форма и плотность КТ во многом зависят от структуры и рельефа поверхности слоя, на которой они формируются, и, следовательно, от его условий выращивания. Увеличение шероховатости поверхности слоя приводит к подавлению миграции адатомов и в результате к более быстрому зародышеобразованию КТ. Эта особенность характерна для любых механизмов формирования КТ: как Странского — Крастанова, так и Вольмера — Вебера (миграционно-усиленной эпитаксии). В настоящее время для получения КТ заданного состава и плотности разработаны методики дополнительной модификации рельефа поверхности. Такие методики можно

разделить на два типа: 1) требующие предварительной подготовки поверхности подложки, например, при помощи электронной литографии [7] и 2) основанные на *in-situ* модификации поверхности во время роста гетероэпитаксиальной структуры. Например, формирование на ростовой поверхности слоя со слабой адгезией, уменьшающего шероховатость поверхности [8], или использование локального капельного травления для создания наноямок на поверхности материалов A_3B_5 , образующихся при десорбции капель In при повышении температуры выше критической [9, 10]. В дальнейшем на этих наноямках происходит формирование КТ. Однако этот процесс не обеспечивает однородное распределение наноямок по форме и размерам, что сдерживает прогресс создания однородных КТ для активной области лазерных устройств.

Целью представленной работы является исследование нового способа *in-situ* модификации рельефа поверхности слоя InAlAs за счёт формирования однородного по размерам и форме массива наноямок, которые могут использоваться в качестве естественных стрессоров для дальнейшего зародышеобразования КТ.

Методика эксперимента. Исследованные образцы представляли собой слои $In_xAl_{1-x}As$, выращенные методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) на полуизолирующих *epi-ready* подложках InP (001) в установке Riber Compact 21T. Выращивались как решёточно-согласованные с подложкой InP слои $In_xAl_{1-x}As$ состава $x = 0,52$, так и слои, отклонённые от этого состава (не более нескольких процентов). Для *in-situ* контроля состояния/морфологии и процессов на поверхности подложки использовалась дифракция быстрых электронов на отражение (ДБЭО). Для *in-situ* контроля температуры предварительного отжига подложки и роста слоёв применялся инфракрасный пирометр Iacon Modline Plus. Предварительная калибровка показаний пирометра проводилась по температуре реконструкционных переходов на поверхности InP [11]. В результате погрешность определения температуры не превышала $1-2^\circ$. Эффективное давление молекулярных потоков, поступающих на поверхность подложки, контролировалось ионизационной лампой, располагающейся в момент измерения потоков непосредственно под подложкой. Для удаления паров воды и других легколетучих соединений подложка InP (001) подвергалась низкотемпературному отжигу при 150°C в камере предварительного отжига установки МЛЭ, отделённой шибберным заслоном от ростовой камеры. Далее подложка помещалась в ростовую камеру, где в условиях сверхвысокого вакуума проводился её высокотемпературный отжиг для удаления слоя окисла и формирования атомарно-чистой поверхности подложки. Полное удаление окисла с подложки InP осуществлялось при температуре $\sim 485^\circ\text{C}$ и выше [12, 13]. Следует отметить, что при таких температурах происходит десорбция P и сегрегация In [14, 15]. Поэтому для предотвращения неконгруэнтного испарения материала с поверхности InP отжиг осуществлялся в потоке As_4 . После удаления окисла и охлаждения подложки появлялась сверхструктура (2×4) , свидетельствующая об атомарной чистоте поверхности подложки. Для роста эпитаксиальных слоёв InAlAs толщиной от 0,3 до 1 мкм была выбрана температура $T_g = 505^\circ\text{C}$. Ниже этой температуры, согласно рефлексам ДБЭО, происходит огрубление поверхности структуры, вследствие недостаточной скорости миграции адатомов Al по поверхности. Выше этой ростовой температуры для поддержания стехиометрического роста использованного давления As в $F_{As} = 1,5 - 2,5 \cdot 10^{-5}$ Торр становится недостаточно. Скорость роста слоёв была постоянной при всех температурах роста и составляла приблизительно 0,5 мкм/ч. Состав выращенных слоёв контролировался методом рентгеноструктурного анализа из обработки кривых качания, измеренных на двухкристальном дифрактометре ДСО-1Т. Определение морфологии поверхности слоёв и подложки проводилось с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) Bruker Multimode 8.

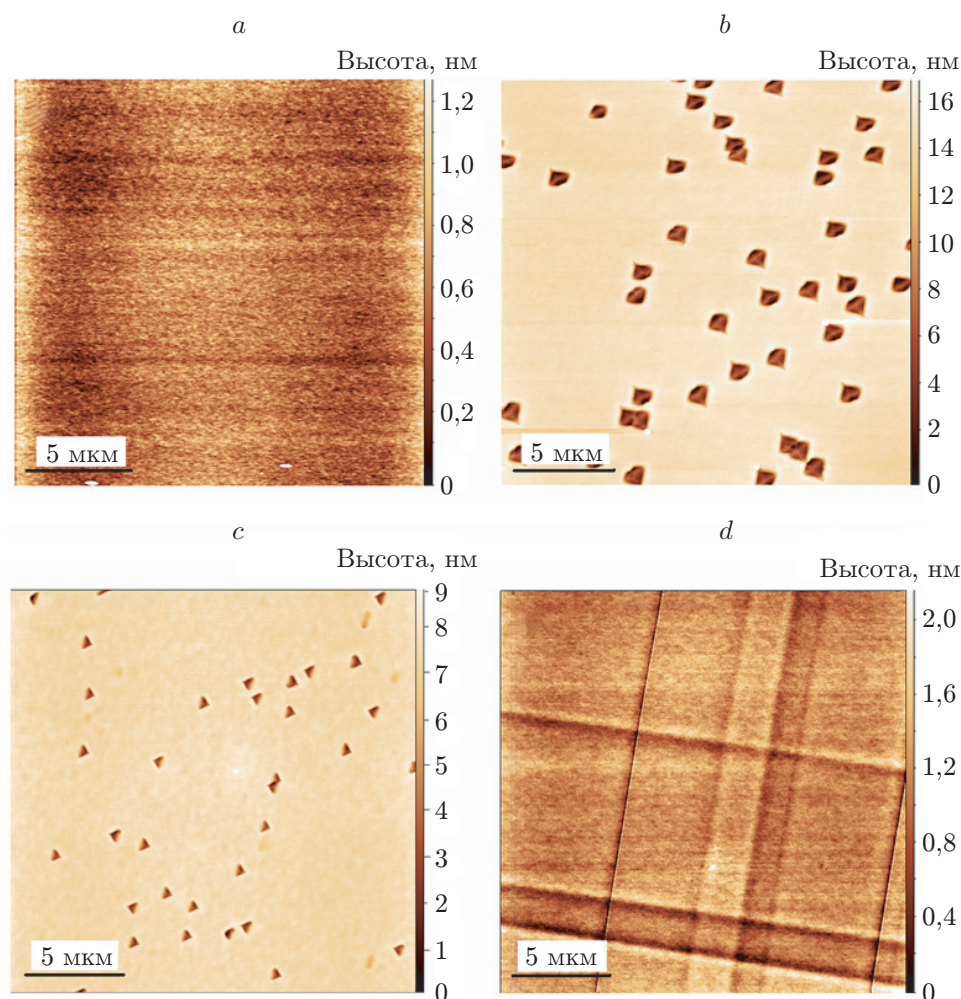


Рис. 1. АСМ-изображения слоёв $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ толщиной 1 мкм и состава $x = 0,52$ (a, b), $x = 0,526$ (c) и $x = 0,47$ (d) на InP . Температура отжига подложки InP 485 °С (a, c, d) и 550 °С (b). Температура роста всех 4 образцов 505 °С

Результаты и обсуждение. Ямки на поверхности InAlAs в форме прямоугольников или квадратов со сторонами, ориентированными вдоль направлений $\langle 011 \rangle$, ограниченных плоскостями $\{111\}$, описаны в [16, 17]. Этот эффект, инициируемый десорбцией In , считается нежелательным и объясняется разной скоростью роста на плоскостях $\{001\}$ и $\{111\}$. Это препятствует зародиванию первичного дефекта и приводит к его прорастанию сквозь выращиваемый слой. Однако, как можно увидеть из рис. 1, на котором представлено типичное АСМ-изображение поверхности слоя InAlAs , наблюдаемые нами наноямки отличаются от описанных в литературе. По своей форме наблюдаемые ямки представляют собой полные или усечённые (вплоть до треугольника) ромбы с диагоналями, ориентированными вдоль направлений $\langle 011 \rangle$. Формирование усечённых ромбов может быть следствием небольшой анизотропии диффузии адатомов между направлениями $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ и $\langle 01\bar{1} \rangle$, характерной для материалов A_3B_5 [18, 19]. При этом в пределах отдельного образца ямки характеризуются большой однородностью формы и размеров, хотя и отличаются между различными образцами. Механизм формирования таких наноямок на поверхности пока до конца не ясен. Его установление требует гораздо более подробного исследования, которое выходит за рамки данной работы, посвящённой поиску возможностей для формирования однородного массива наноямок.

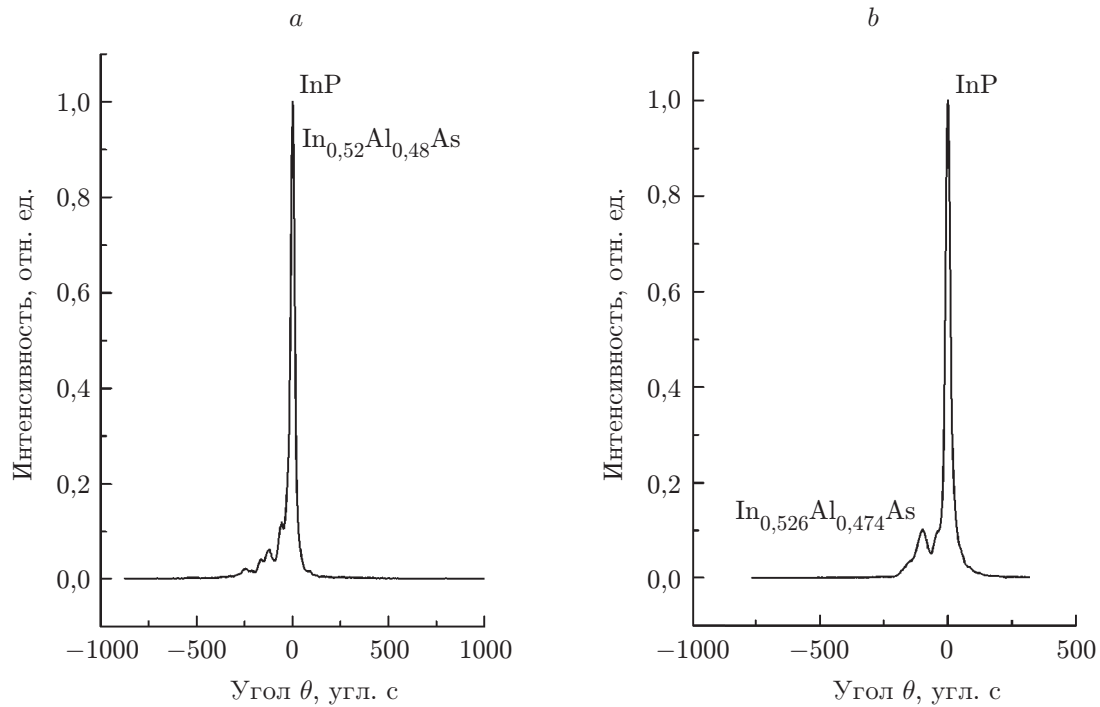


Рис. 2. Кривые качания дифракции рентгеновских лучей (004) слоёв $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ состава $x = 0,52$ (a) и $x = 0,526$ (b) на InP. Температура отжига/роста слоёв $550/505^\circ\text{C}$ (a) и $485/505^\circ\text{C}$ (b) соответственно

На первом этапе мы исследовали влияние температуры отжига подложки на морфологию слоёв InAlAs, согласованных по постоянной решётки с InP. Влияния температуры отжига InP на глубину наноямки на поверхности InAlAs обнаружено не было, глубина ямки для слоя толщиной 1 мкм составила порядка 10 нм. Как можно увидеть из рис. 1, возрастание температуры отжига подложки приводит к увеличению плотности наноямок на поверхности. Если в слое InAlAs, отожжённом при 485°C , концентрация ямок ниже $5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$, т. е. ни одной ямки не попадает в изображение АСМ размером $20 \times 20 \text{ мкм}^2$, то в образце, отожжённом при 550°C , концентрация ямок составляет $5 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$. При этом, несмотря на достаточно высокую концентрацию ямок, выращенные слои продолжают демонстрировать высокое кристаллическое совершенство. Так, в кривых качания дифракции рентгеновских лучей в отражении (004) образцов, выращенных на подложке, отожжённой при 550°C , наблюдается только один пик при 0 угл. с с полной шириной на половине высоты всего 13 угл. с (рис. 2, a). Отсутствие дополнительных пиков в кривых качания свидетельствует о практически полном совпадении выращиваемого слоя InAlAs с подложкой InP по постоянной решётки.

На рис. 3 приведена зависимость латерального размера и глубины наблюдаемых наноямок на поверхности решёточно-согласованных слоёв InAlAs от их толщины. Оказывается, что латеральные размеры/глубина наноямок на поверхности слоёв InAlAs, решёточно-согласованных с подложкой InP, прямо пропорциональны толщине выращенного слоя с множителем $\sim 1,5/0,01$ соответственно. Наблюдаемая зависимость от толщины слоя в совокупности с высокой однородностью размеров наноямок указывает на то, что ямки на поверхности решёточно-согласованных слоёв прорастают от границы раздела между слоем InAlAs и подложкой InP. Согласно проведённым ранее исследованиям [20], при увеличении температуры отжига подложки выше 480°C на её поверхности происходит формирование напряжённого слоя InAsP, толщина которого увеличивается со временем отжига.

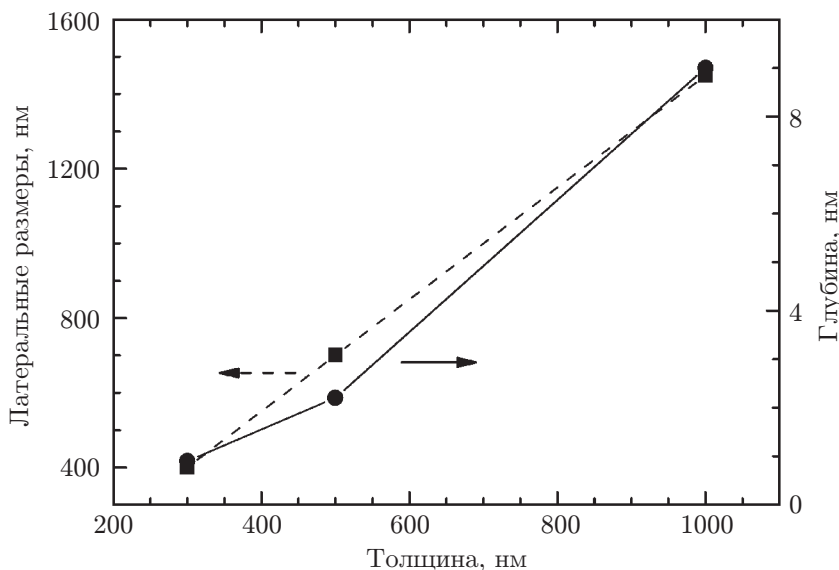


Рис. 3. Зависимость латерального размера/глубины ямки на поверхности от толщины слоя $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ состава $x = 0,52$. Температура отжига/роста слоёв 550/505 °С

При дальнейшем увеличении температуры отжига подложки доля As в приповерхностном слое InAsP возрастает, достигая более 40 % для температуры отжига в 550 °С. Естественно, при этом увеличивается и механическое напряжение слоя [20, 21]. Релаксация данного напряжённого слоя может приводить к формированию дефекта упаковки вблизи поверхности InP , поскольку при большом рассогласовании критическая толщина релаксации напряжённого слоя составляет всего доли нанометров [22]. Мы полагаем, что этот процесс инициирует образование прорастающей наноямки на поверхности слоя InAlAs .

Известно, что критической толщиной, при которой происходит релаксация напряжённого слоя, можно управлять, увеличивая или уменьшая рассогласование постоянных решёток подложки и выращиваемого слоя, т. е. меняя его состав [22, 23]. Поэтому на втором этапе мы исследовали слой InAlAs , отклонённый от согласованного состава с InP . Следует отметить, что отклонение от согласованного состава более чем на 5 % может приводить к образованию сетки дислокаций (см. рис. 1, d). Поэтому состав исследованного образца был только незначительно отклонён от согласованного, что подтверждается положением пика в кривых качания, соответствующего слою $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ состава 0,526 (см. рис. 2, b). Как можно увидеть из рис. 1, c, концентрация ямок поверхности такого образца составляет $1 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$, а их латеральные размеры достигают 700 ± 20 нм при глубине порядка 5 нм. При установленном множителе 1,5 такие размеры ямок соответствуют глубине зарождения наноямки порядка 500 нм. Фактически это означает, что для получения наноямок требуемого размера на поверхности согласованного с подложкой слоя InAlAs достаточно начать выращивание несогласованного слоя.

Заключение. Таким образом, в данной работе исследована морфология поверхности слоёв InAlAs , как решёточно-согласованных, так и незначительно рассогласованных с подложкой InP . Рассмотрен способ *in-situ* модификации рельефа поверхности слоя InAlAs за счёт формирования однородного по размерам и форме массива наноямок. Показано, что латеральные размеры/глубина наноямок на поверхности InAlAs прямо пропорциональны толщине слоя с множителем $\sim 1,5/0,01$ соответственно.

Финансирование. Работа поддержана Российским научным фондом (проект № 23-22-10054) и Правительством Новосибирской области (проект № р-50).

АСМ-исследования поверхности структур проводились на оборудовании Центра коллективного пользования «Наноструктуры» в Институте физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Wang Z. M.** Self-assembled Quantum Dots. N.-Y.: Springer Science+Business Media, 2008. 468 p.
2. **Senior J. M.** Optical Fiber Communications: Principles and Practice. 3rd ed. Harlow: Pearson Education, 2009. 1076 p.
3. **Caroff P., Paranthoen C., Platz C. et al.** High-gain and low-threshold InAs quantum-dot lasers on InP // Appl. Phys. Lett. 2005. **87**. 243107. DOI: 10.1063/1.2146063.
4. **Khan M. Z. M., Ng T. K., Ooi B. S.** Self-assembled InAs/InP quantum dots and quantum dashes: Material structures and devices // Progress in Quant. Electron. 2014. **38**, Iss. 6. P. 237–308.
5. **Banyoudehn S. S., Reithmaier J. P.** High-density 1.54 μm InAs/InGaAlAs/InP(100) based quantum dots with reduced size inhomogeneity // Journ. Cryst. Growth. 2015. **425**. P. 299–302.
6. **Bhowmick S., Baten M. Z., Frost T. et al.** High Performance InAs/In_{0.53}Ga_{0.23}Al_{0.24}As/InP Quantum Dot 1.55 μm Tunnel Injection Laser // IEEE Journ. Quant. Electron. 2014. **50**, Iss. 1. P. 7–14.
7. **Ishikawa T., Nishimura T., Kohmoto S., Asakawa K.** Site-controlled InAs single quantum-dot structures on GaAs surfaces patterned by *in situ* electron-beam lithography // Appl. Phys. Lett. 2000. **76**, N 2. P. 167–169.
8. **Sritirawisarn N., Nötzel R.** InAs/InP quantum dots, dashes, and ordered arrays // Jap. Journ. Appl. Phys. (JJAP). 2009. **48**, N 4S. 04C121. DOI: 10.1143/JJAP.48.04C121.
9. **Holewa P., Kadkhodazadeh S., Gawelczyk M. et al.** Droplet epitaxy symmetric InAs/InP quantum dots for quantum emission in the third telecom window: Morphology, optical and electronic properties // Nanophotonics. 2022. **11**, Iss. 8. P. 1515–1526.
10. **Cao X., Zhang Y., Ma C.** Local droplet etching on InAlAs/InP surfaces with InAl droplets // AIP Advances. 2022. **12**. 055302. DOI: 10.1063/5.0088012.
11. **Junno B., Jeppesen S., Miller M. S., Samuelson L.** A comparison of RHEED reconstruction phases on (100) InAs, GaAs and InP // Journ. Crystal Growth. 1996. **164**, Iss. 1–4. P. 66–70.
12. **Дмитриев Д. В., Колосовский Д. А., Торопов А. И., Журавлев К. С.** Механизмы удаления оксидов с поверхности InP при прогреве в потоке мышьяка // Автометрия. 2021. **57**, № 5. С. 11–17. DOI: 10.15372/AUT20210502.
13. **Li C. H., Li L., Law D. C. et al.** Arsenic adsorption and exchange with phosphorus on indium phosphide (001) // Phys. Rev. B. 2002. **65**. 205322. DOI: 10.1103/PhysRevB.65.205322.
14. **Lau W. M., Sodhi R. N. S., Ingreys S.** Thermal desorption of oxides on InP // Appl. Phys. Lett. 1988. **52**, N 5. P. 386–388.
15. **Gutiérrez H. R., Cotta M. A., Bortoleto J. R. R., de Carvalho M. M. G.** Role of group V exchange on the shape and size of InAs/InP self-assembled nanostructures // Journ. Appl. Phys. 2002. **92**, N 12. P. 7523–7526.
16. **Peiró F., Cornet A., Herms A. et al.** Influence of the desorption and growth temperatures on the crystalline quality of molecularbeam epitaxy InAlAs layers // Journ. Vacuum Sci. Technol. B. 1992. **10**, N 5. P. 2148–2152.
17. **Васильев М. Г., Васильев А. М., Изотов А. Д. и др.** Технологические особенности метода жидкофазной эпитаксии при выращивании гетероструктур InP/GaInAsP // Конденсированные среды и межфазные границы. 2021. **23**, № 3. С. 374–379.

18. **Fuster D., Abderrafi K., Alén B. et al.** InAs nanostructures grown by droplet epitaxy directly on InP(001) substrates // Journ. Cryst. Growth. 2016. **434**. P. 81–87.
19. **Kley A., Ruggerone P., Scheffler M.** Novel diffusion mechanism on the GaAs(001) Surface: The role of Adatom-Dimer interaction // Phys. Rev. Lett. 1997. **79**. 5278. P. 5278–5281.
20. **Dmitriev D. V., Kolosovsky D. A., Gavrilova T. A.** Transformation of the InP(001) surface upon annealing in an arsenic flux // Surface Sci. 2021. **710**. 121861. DOI: 10.1016/j.susc.2021.121861.
21. **Дмитриев Д. В., Колосовский Д. А., Федосенко Е. В. и др.** Замещение фосфора на поверхности InP(001) при отжиге в потоке мышьяка // Физика и техника полупроводников. 2021. **55**, № 10. С. 877–881.
22. **Hwang D. M., Bhat R., Schwarz S. A., Chen C. Y.** Partial dislocations and critical thicknesses for strained layer relaxation // MRS Online Proceedings Library. 1992. **263**. P. 421–426.
23. **Matthews J. W., Blakeslee A. E., Mader S.** Use of misfit strain to remove dislocations from epitaxial thin films // Thin Solid Films. 1976. **33**, Iss. 2. P. 253–266.

Поступила в редакцию 06.12.2023

После доработки 20.12.2023

Принята к публикации 26.12.2023
