

07

## Исследование условий формирования массивов квантовых точек капельным методом в системе InAs/GaAs при МОС-гидридной эпитаксии

© Р.Х. Акчурина,<sup>1</sup> Л.Б. Берлинер,<sup>1</sup> И.А. Богинская,<sup>1</sup> Е.Г. Гордеев,<sup>1</sup> Е.В. Егорова,<sup>1</sup> А.А. Мармалюк,<sup>2</sup> М.А. Ладугин,<sup>2</sup> М.А. Сурнина<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, 119573 Москва, Россия

<sup>2</sup> ООО „Сигм Плюс“, 117342 Москва, Россия  
e-mail: rakchur@mail.ru

(Поступило в Редакцию 9 января 2013 г.)

Исследованы условия первого этапа формирования гетероструктур InAs/GaAs с массивами квантовых точек капельным методом. Проанализирован ряд факторов, влияющих на геометрические размеры и плотность массива наноразмерных индиевых капель, осаждаемых на подложку GaAs(100) в результате пиролиза триметилиндия, проведены экспериментальные исследования возможности использования этих факторов в условиях МОС-гидридной эпитаксии (МОСГЭ). С целью уточнения температурной зависимости скорости испарения In проведен вычислительный эксперимент с учетом условий МОСГЭ, приближенных к реальным. Произведена расчетная оценка предельного изменения состава капель In при высокотемпературном контакте с подложкой, а также оценены толщина и состав кристаллизующегося твердого раствора в системе In–Ga–As. Показана существенная роль кристаллохимического строения поверхности подложки и технологических условий процесса осаждения на размеры и плотность массива осаждаемых капель.

### Введение

Развитие эпитаксиальных технологий открыло возможности для формирования квантово-размерных полупроводниковых гетероструктур, находящихся применение в новейших высокоэффективных изделиях нанoeлектроники. На данном этапе развития основным методом создания гетероструктур с массивами квантовых точек (КТ) является эпитаксия, осуществляемая по механизму Странского–Крастанова (С–К) [1–5]. Идея этого подхода состоит в том, что на поверхности подложки сначала образуется тонкий смачивающий слой осаждаемого материала, после чего вследствие действия упругих напряжений, вызванных решеточным рассогласованием, энергетически выгодным оказывается образование на поверхности роста трехмерных островков. Своевременное прерывание роста таких островков может обеспечить формирование нанокристаллитов, размеры которых удовлетворяют условию квантования энергии свободных носителей заряда. Однако этот механизм может быть реализован только при небольшой величине рассогласования периодов кристаллической решетки подложки и осаждаемого материала, что резко сужает круг используемых в технологии материалов.

Дополнительным ограничением метода С–К является образование нежелательного смачивающего слоя, снижающего эффекты трехмерного квантования энергии свободных носителей заряда. В связи с этим привлекательным является развитие новых методов, одним из которых является метод „капельной“ эпитаксии [6–9]. Применительно к полупроводникам  $A^{III}B^V$  он заклю-

чается в следующем. На первой стадии производится дозированная подача источника элемента III группы (In или Ga), в результате которой в определенных условиях на поверхности подложки образуются наноразмерные капли этого элемента. На второй стадии осуществляется контролируемая подача газообразного источника (пара) элемента V группы (например, As). Растворение его в каплях и возникающее пересыщение раствора приводят к кристаллизации на подложке наноразмерных кристаллов — КТ  $A^{III}B^V$ . Такой процесс представляет один из вариантов кристаллизации по механизму пар–жидкость–твердое, напоминающий изотермическую локальную жидкофазную эпитаксию с подпиткой из газовой фазы. По сравнению с традиционным методом в этом варианте возможно формирование КТ изолированно друг от друга (т.е. без смачивающего слоя) и независимо от величины рассогласования периодов решеток. Такие достоинства „капельного“ метода позволяют ему все чаще находить применение в современных нанотехнологиях. Целый ряд публикаций (например, [10–14]) посвящен развитию этого метода в условиях молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ), позволяющих контролировать рост *in situ*. Реализация этого метода в технологии МОС-гидридной эпитаксии (МОСГЭ) является привлекательной с позиций массового производства таких структур.

В настоящей работе представлены результаты исследований, направленных на выяснение возможностей формирования массивов КТ в системе InAs/GaAs капельным методом в условиях МОСГЭ. На данном этапе работы исследовалось влияние различных технологических

факторов на создание плотного массива наноразмерных капель In на подложках GaAs как первого этапа формирования указанных КТ.

## 1. Экспериментальная часть

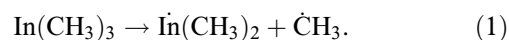
Эксперименты проводили на установке МОСГЭ горизонтального типа „Сигмос-130“ в атмосфере высокочистого водорода при пониженном давлении. На подложку GaAs (100) при 580°C предварительно наращивали буферный слой GaAs, после чего при определенной температуре в диапазоне 200–550°C осаждали In термическим разложением  $\text{In}(\text{CH}_3)_3$  при варьируемом расходе источника и времени осаждения. Изучение рельефа поверхности полученных образцов проводили с использованием атомно-силового микроскопа на платформе Солвер фирмы NT-MDT.

## 2. Результаты и их обсуждение

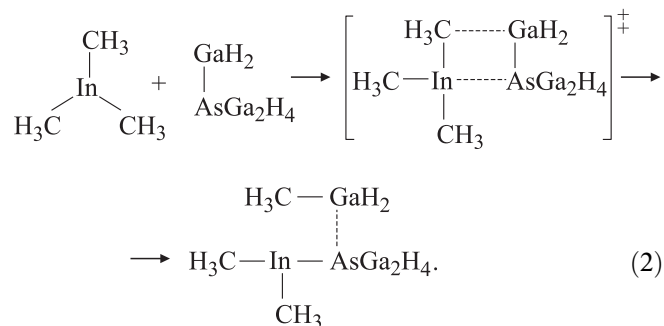
Приводимые в настоящей работе результаты являются продолжением наших более ранних исследований, результаты которых отражены в [15–17]. Для исключения растекания осаждаемых капель индия целесообразно на первоначальном этапе процесса поддерживать низкую температуру подложки, обеспечивающую более высокое поверхностное натяжение расплава. Однако в отличие от МЛЭ, где температурные зоны формирования молекулярного пучка и осаждения на подложку пространственно разделены, в условиях МОСГЭ проведение низкотемпературного процесса становится затруднительным из-за относительной термической устойчивости источников. Из приведенных в литературе данных [18] следует, что полное термическое разложение  $\text{In}(\text{CH}_3)_3$  в атмосфере водорода происходит при 350°C, а с понижением температуры до 250°C снижается практически до нуля. На основе полученных нами экспериментальных данных проведена расчетная степень разложения  $\text{In}(\text{CH}_3)_3$  при температурах ниже 250°C (до 100°C) и оценена энергия активации пиролиза источника. Она составила  $\sim 9 \text{ kkal/mol}$ , что существенно меньше приведенной в [18] величины 39.8 kkal/mol, определенной для условий гомогенного пиролиза. Установлено, что вследствие каталитического действия подложки пиролиз  $\text{In}(\text{CH}_3)_3$  может происходить при температурах, значительно более низких относительно приводимых в литературе.

Для изучения механизма каталитического действия поверхности GaAs на процесс разложения  $\text{In}(\text{CH}_3)_3$  нами было проведено квантово-химическое моделирование [19] реакции разложения с использованием полуэмпирического метода РМ6 [20]. Метод РМ6 обладает параметризацией для большинства элементов периодической системы, что позволяет рассматривать его как наиболее универсальный полуэмпирический метод.

Энергия гомолитической диссоциации связи In–C в молекуле  $\text{In}(\text{CH}_3)_3$  без участия поверхности (реакция (1)) в приближении UPM6 составляет 30.0 kkal/mol:



Для моделирования эффекта поверхности GaAs был использован модельный кластер состава  $\text{Ga}_3\text{AsH}_6$ . В данном кластере атом As связан с тремя группами  $\text{GaH}_2$  посредством связи As–Ga. В рамках модели четырехчленного циклического переходного состояния показано, что энергия активации процесса диссоциации связи In–C с участием такого кластера (реакция (2)) составляет 9.6 kkal/mol, что хорошо согласуется со значением энергии активации, вычисленным из экспериментальных данных (при расчете энергии активации в качестве энергии исходной системы принималась сумма полных энергий изолированных молекул  $\text{In}(\text{CH}_3)_3$  и  $\text{Ga}_3\text{AsH}_6$ ):



Найденное переходное состояние характеризуется наличием одной мнимой частоты в колебательном спектре ( $295 \text{ cm}^{-1}$ ), соответствующей колебанию вдоль координаты реакции.

С помощью расчета собственной координаты реакции (IRC-вычисления) установлено, что найденное переходное состояние соответствует первой стадии реакции разложения  $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ , т.е. переносу группы  $\text{CH}_3$  от атома In к одному из атомов Ga и связыванию атома In с атомом As. Полученные результаты подтверждают возможность пиролиза  $\text{In}(\text{CH}_3)_3$  при пониженных температурах в присутствии подложки GaAs.

Проведение серии экспериментов по изучению влияния технологических параметров процесса (температуры, расхода  $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ , времени осаждения) на размеры и плотность массива осаждаемых капель In привело к следующим результатам. С понижением температуры осаждения от 340°C до 230°C при расходе  $\text{In}(\text{CH}_3)_3$   $25 \text{ cm}^3/\text{min}$  плотность расположения капель индия возрастает от  $\sim 0.4 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$  до  $\sim 2.5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ , а размеры их по высоте уменьшаются от 10–12 до  $\sim 3$ –3.5 nm. При этом снижение подачи  $\text{In}(\text{CH}_3)_3$  до  $20 \text{ cm}^3/\text{min}$  приводит к уменьшению высоты капель до 2–2.5 nm, а размер по основанию изменяется от 170–200 nm до  $\sim 150 \text{ nm}$  (рис. 1). Минимальное время осаждения

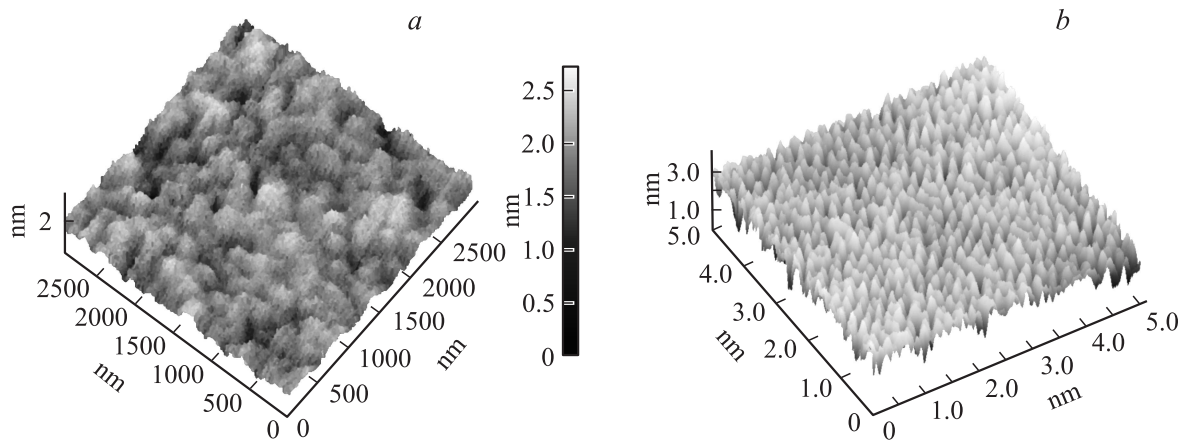


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности образцов после осаждения индия при температуре: *a* — 340°C; *b* — 230°C.

ограничено возможностями используемой технологической установки и составляло 3–5 с. В пределах указанного времени явного его влияния на размеры осаждаемых капель не обнаружено. Полученные результаты показывают, что при выбранных условиях эксперимента наблюдается слияние капель In по периферии, что ставит проблему дальнейшего уменьшения их поперечного размера.

Одним из способов устранения слияния капель может быть реализация более высокотемпературных процессов осаждения с использованием процесса испарения In как инструмента для управления размерами осаждаемых капель [16]. В связи с этим для уточнения температурной зависимости скорости испарения In был проведен вычислительный эксперимент с учетом условий МОСГЭ, приближенных к реальным (проточный горизонтальный реактор прямоугольного сечения установки „Сигмос-130“, входная скорость газового потока 1.7 м/с, давление в реакторе 65 Torr). Математическая модель включала уравнения газодинамики и теплопереноса в приближении плоской изотермической поверхности испарения с концентрацией, соответствующей равновесному давлению пара In при соответствующей температуре [21]. Коэффициент диффузии In, вязкость и теплопроводность H<sub>2</sub> рассчитывали по формулам кинетической теории газов с использованием потенциалов Леннарда–Джонса. Значения потенциалов Леннарда–Джонса для In рассчитывали с помощью программного продукта Gaussian 09 [22]. Для теплоемкости газа-носителя (водорода) в температурном интервале 200–1000 К использовали зависимость [23]:

$$C_p = R_g [2.3433 + 7.9805 \cdot 10^{-3} T - 1.9481 \cdot 10^{-5} T^2 + 2.0172 \cdot 10^{-8} T^3 - 7.3761 \cdot 10^{-12} T^4], \text{ J/(mol K)}.$$

Здесь  $R_g$  — универсальная газовая постоянная.

Расчеты осуществляли на основе программного продукта Comsol Multiphysics [24]. Производили расчет распределения скорости и температуры газового потока

в реакторе и концентрации паров In в нем. На основе рассчитанных диффузионных потоков рассчитывали среднюю скорость испарения In в зависимости от температуры (рис. 2).

Из расчетных данных видно, что скорость испарения In возрастает на несколько порядков в достаточно узком температурном интервале. Это благоприятно для использования высокотемпературных режимов процесса осаждения с целью удаления избыточного In. Однако необходимо учитывать, что с повышением температуры снижается поверхностное натяжение расплава In, что в свою очередь облегчает растекание капель по поверхности подложки. Для нахождения баланса между противоположно действующими на поперечный размер капель факторами (испарение и растекание) необходим поиск рационального сочетания таких технологических параметров, как температура, скорость подаваемого газового потока, давление в реакторе, время осаждения.

Эксперименты, проведенные при повышенных температурах, показали уменьшение высоты осаждаемых

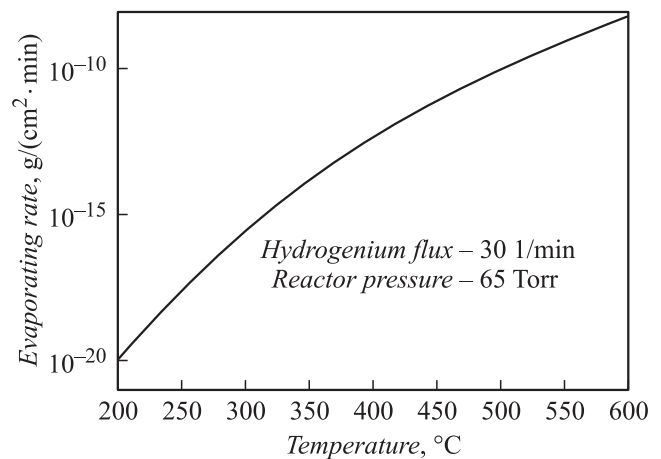
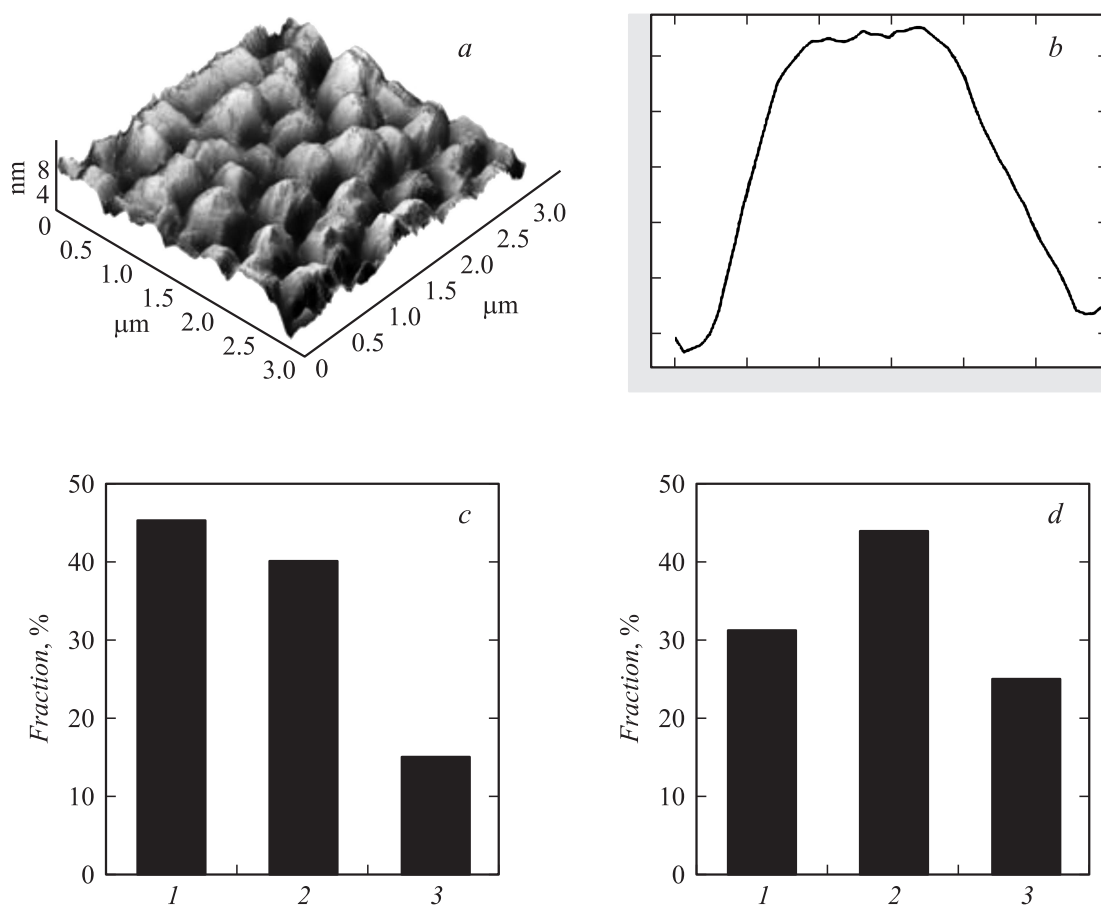
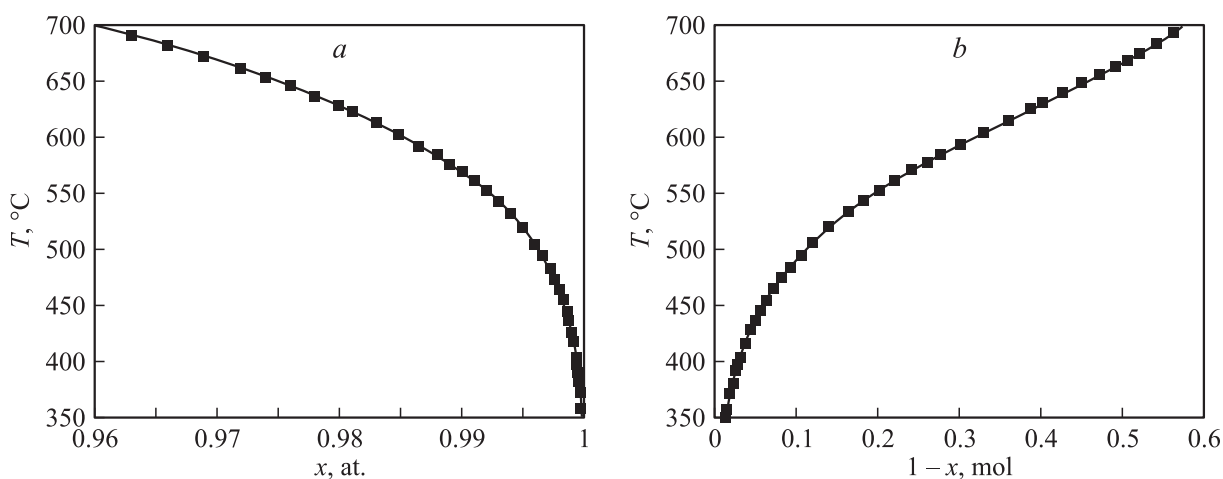


Рис. 2. Расчетная зависимость скорости испарения индия от температуры в проточном горизонтальном реакторе прямоугольного сечения установки МОСГЭ „Сигмос-130“.



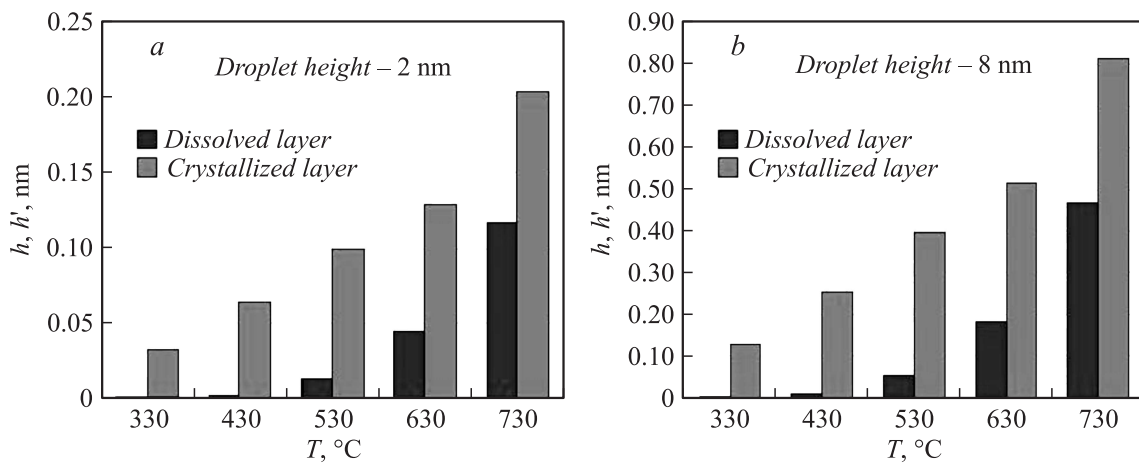
**Рис. 3.** Результаты осаждения индия при  $600^{\circ}\text{C}$ : *a* — АСМ-изображение поверхности образца, *b* — профильное изображение капли на поверхности образца, *c* — гистограмма распределения размеров капель индия по основанию: 1 — 550, 2 — 450, 3 — 350 nm, *d* — гистограмма распределения размеров капель по высоте: 1 — 5, 2 — 3, 3 — 1–2 nm.



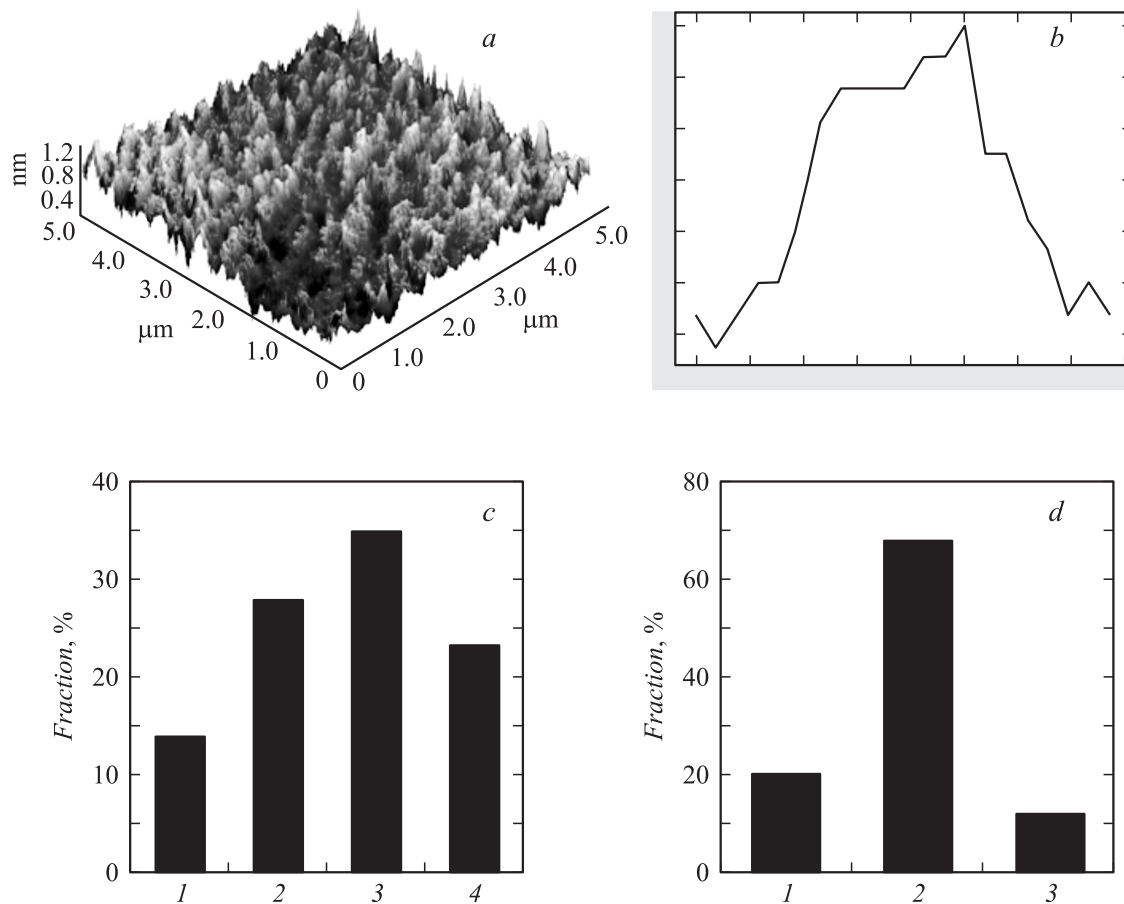
**Рис. 4.** Расчетное предельное изменение состава: *a* — капли In за счет подрастворения подложки GaAs при различных температурах ( $x$  — атомная доля In в жидкой фазе); *b* — твердого раствора  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , кристаллизующегося из жидкой фазы рассчитанного состава.

капель индия при одновременном увеличении их поперечного размера (рис. 3). Так, повышение температуры пиролиза до  $600^{\circ}\text{C}$  при прочих равных парамет-

рах процесса приводило к уменьшению высоты капель до 1–2 nm, при этом их размеры по основанию увеличивались до  $\sim 500$  nm (сравнительно с  $\sim 150$ – $200$  nm



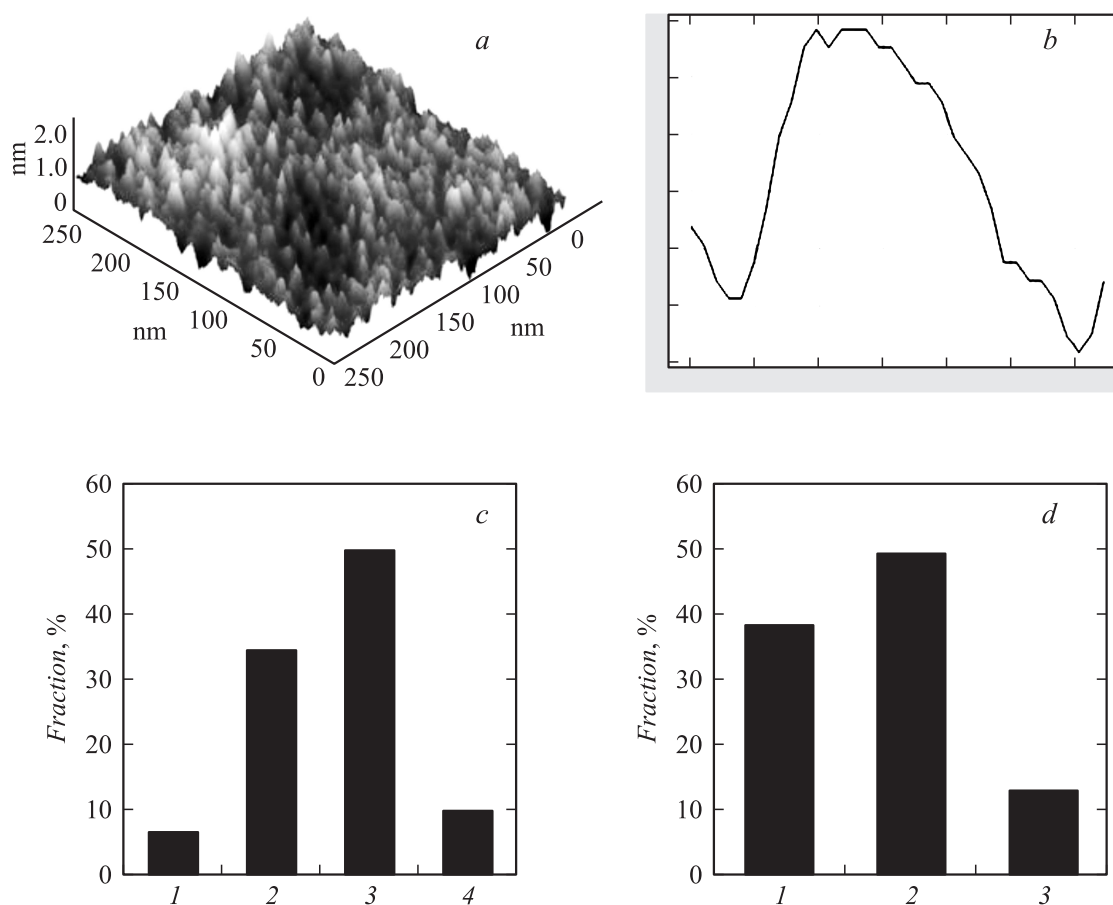
**Рис. 5.** Результаты расчета толщин подрастворенного слоя подложки и кристаллизованного твердого раствора при различных температурах для разных высот капли индия.



**Рис. 6.** Результаты осаждения капель In на поверхность GaAs (100) с вероятной Ga-стабилизированной реконструкцией при 600°C: *a* — АСМ-изображение поверхности образца, *b* — профильное изображение капли на поверхности образца, *c* — гистограмма распределения размеров капель по основанию: 1 — 150, 2 — 200, 3 — 250, 4 — 300 nm, *d* — гистограмма распределения размеров капель по высоте: 1 — 2–3, 2 — 1–2, 3 — < 1 nm.

при относительно низких  $T$ ). Очевидной причиной этого является совокупное действие возрастающего испарения индия и снижения поверхностного натяжения его расплава.

Следует отметить, что негативным последствием использования высокотемпературных режимов может быть подрастворение подложки каплями In, приводящее к изменению их состава. Количественная оценка возмож-



**Рис. 7.** Результаты осаждения капель In на подложку GaAs (100), разориентированную на  $20^\circ\text{C}$ , при  $550^\circ\text{C}$ : *a* — АСМ-изображение поверхности образца, *b* — профильное изображение капли на поверхности образца, *c* — гистограмма распределения капель размером по основанию: 1 — 50, 2 — 35–40, 3 — 25–30, 4 —  $< 20$  nm, *d* — гистограмма распределения размеров капель по высоте: 1 — 2–3, 2 — 1–2, 3 —  $< 1$  nm.

ного изменения состава капель индия в результате подрастворения подложки GaAs была произведена нами ранее [15] на основе рассмотрения термодинамического равновесия жидкой и твердой фаз в системе In–Ga–As с использованием модели квазирегулярных растворов. Следствием изменения состава капель является изменение состава формируемых КТ. В настоящей работе расчет был расширен на область более высоких температур, результаты расчета представлены на рис. 4, *a*. Рис. 4, *b* иллюстрирует расчетные данные состава твердого раствора  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , кристаллизующегося из жидкой фазы измененного состава капли, а на рис. 5 показаны толщины подрастворенного и кристаллизующегося слоев, рассчитанные на основе материального баланса. Как видно из полученных результатов, при высоких температурах возможное изменение состава капель In становится значительным. Очевидно, что дальнейшее повышение температуры нецелесообразно, поэтому необходимо найти другие факторы, влияющие на смачивание поверхности подложки расплавом In.

Одним из способов уменьшения свободной поверхностной энергии подложки является естественная пере-

стройка поверхностных атомов. На основе анализа поверхностных реконструкций грани (100) кристалла GaAs показано, что для уменьшения смачивания подложки расплавом In необходимо добиться Ga-стабилизированной реконструкции поверхности подложки. Для этого целесообразно использовать предварительную термообработку подложки при температурах, способствующих удалению с ее поверхности летучего компонента — мышьяка. Результаты эксперимента по осаждению капель In на подложку, подвергнутую предварительному отжигу в атмосфере водорода при температуре  $600^\circ\text{C}$  в течение 15 min, представлены на рис. 6. Сравнительное снижение среднего размера капель по основанию до 250 nm и увеличение их плотности до  $\sim 9.3 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$  указывает на уменьшение смачивания поверхности подложки в результате благоприятной перестройки поверхностных атомов. Однако, как видно из рис. 6, размеры капель по основанию остаются достаточно большими.

При повышенных температурах в процессе растекания капель существенную роль играет поверхностная диффузия атомов In. Нами была предпринята попытка снизить диффузию атомов по поверхности путем оса-



ждения капель на вицинальную грань кристалла GaAs. Поверхность такой грани образована ступенями, которые могут пересекаться и образовывать террасы. Осаждаясь на такую поверхность, атомы In будут занимать энергетически выгодные позиции в углах террас, а диффузия между террасами будет затруднена. Таким образом, капли будут образовываться преимущественно из атомов, осажденных на углах террас. Эксперименты по осаждению In на разориентированную на  $20^\circ$  подложку GaAs(100) при  $550^\circ\text{C}$  позволили добиться существенного уменьшения среднего размера капель по основанию до 50–20 nm и увеличения их плотности до  $1.5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  (рис. 7).

Таким образом, последовательный поиск условий осаждения наноразмерных капель In на подложках GaAs(100) путем пиролиза  $\text{In}(\text{CH}_3)_3$  показал принципиальную реализуемость первого этапа процесса формирования гетероструктур InAs/GaAs с массивами КТ капельным методом в условиях МОСГЭ. Совершенствование процесса с целью достижения однородности геометрических размеров капель и устранения их слияния по периферии требует дальнейших исследований.

## Заключение

Проанализированы факторы, влияющие на геометрические размеры и плотность массива наноразмерных индиевых капель, осаждаемых в результате пиролиза триметилиндия на подложку GaAs(100). Уточняющая квантово-химическая оценка энергии активации пиролиза  $\text{In}(\text{CH}_3)_3$  показала значение 9 kkal/mol, хорошо согласующееся с ранее определенным на основе экспериментальных данных значением 9.6 kkal/mol.

С использованием математической модели, включающей уравнения газодинамики и тепломассопереноса, проанализирована температурная зависимость скорости испарения In для условий эксперимента, приближенных к реальным. Согласно расчетным данным при повышении температуры от 200 до  $600^\circ\text{C}$ , скорость испарения In возрастает более чем на 10 порядков. Эксперименты, проведенные при повышенных температурах (550– $600^\circ\text{C}$ ), показали, однако, что наряду с испарением избыточного In происходит растекание капель по поверхности подложки. В результате уменьшение размеров капель по высоте до 1–2 nm сопровождается возрастанием их размера по основанию до  $\sim 500 \text{ nm}$ . Кроме того, использование высоких температур приводит к значительному возрастанию вероятности подрастворения подложки каплями In и, как следствие, к возможному изменению состава КТ.

Предварительная термообработка подложки с целью получения Ga-стабилизированной поверхности и использование разориентированной подложки GaAs(100) позволили достичь значительного уменьшения среднего размера капель по основанию до 20–50 nm и увеличения их плотности до  $1.5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ .

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 11-02-00336-а.

## Список литературы

- [1] Sears K., Mokkapati S., Buda M. et al. // Proc. SPIE. 2006. Vol. 6415. P. 641 506.
- [2] Chung T., Walter G., Holonyak N., jr. // J. Appl. Phys. 2005. Vol. 97. P. 53 510–53 513.
- [3] Bietti S. et al. // J. Phys: Conf. Ser. 2010. Vol. 245. P. 2078.
- [4] Deb P., Bhattacharyya A., Ghosh S.K., Ray R., Lahiri A. // Appl Phys Lett. 2011. Vol. 98. N 10. P. 103 702–103 703.
- [5] Shchukin V.A., Ledentsov N.N., Bimberg D. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2000. Vol. 583. P. 23.
- [6] Kim J.S., Koguchi N. // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 85. N 24. P. 5893.
- [7] Lee J.H. et al. // Nanotechnology. 2009. Vol. 20. P. 5602.
- [8] Wang Z.M., Kim E.S., Kim N.Y. et al. // Nanoscale Res. Lett. 2010. Vol. 5. P. 308–314.
- [9] Wang Z.M., Liang B., Sablon K.A. et al. // Small. 2007. Vol. 3. N 2. P. 235.
- [10] Alonso-Gonzalez P., Alen B., Faster D. et al. // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 91. P. 163 104-1.
- [11] Sablon K.A., Lee H.J., Wang Z.M. et al. // Appl. Phys. Lett. 2008. Vol. 92. P. 203 106.
- [12] Zhao C., Chen Y.H., Hu B. et al. // Appl. Phys. Lett. 2008. Vol. 92. P. 063 122.
- [13] Tong C.Z., Yoon S.F. // Nanotechnology. 2008. Vol. 19. P. 365 604.
- [14] Lee J.H., Wang Z.M., Kim E.S. et al. // Nanoscale Res. Lett. 2010. Vol. 5. P. 308.
- [15] Акчурип Р.Х., Богинская И.А., Ваганова Н.Т., Мармалюк А.А., Панин А.А. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. Вып. 1. С. 10–15.
- [16] Акчурип Р.Х., Богинская И.А., Ваганова Н.Т., Мармалюк А.А., Ладугин М.А. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. Вып. 15. С. 82–88.
- [17] Акчурип Р.Х., Богинская И.А., Мармалюк А.А., Ладугин М.А., Сурнина М. А. // Материалы электронной техники. Известия вузов. 2011. Вып. 3. С. 21–26.
- [18] Stringfellow G.B. Organometallic Vapor Phase Epitaxy: Theory and Practice. London: Acad. Press., 1999. P. 228.
- [19] Ortiz J.V., Cioslowski J. et al. // Gaussian Inc.: Wallingford CT, 2009.
- [20] Stewart J.J.P. // J. Mol. Model. 2007. Vol. 13. P. 1173–1213.
- [21] Несмеянов А.Н. Давление пара химических элементов. М.: Изд-во АН СССР. 1961. 396 с.
- [22] Gaussian 09. Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2009.
- [23] Perry R.H., Green D.W. // Perry's Chemical Engineering Handbook. Mc Graw-Hill, 1997. P. 2581.
- [24] COMSOL, Inc. <http://www.femlab.com>.