

# Влияние поверхности многокомпонентной матрицы InAsSbP на формирование квантовых точек InSb при наращивании методом МОГФЭ

© В.В. Романов, П.А. Дементьев, К.Д. Моисеев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: mkd@iropt2.ioffe.rssi.ru

(Получена 10 декабря 2015 г. Принята к печати 17 декабря 2015 г.)

Квантовые точки  $(7-9) \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$  InSb были получены на подложке InAs(001) методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений при температуре  $T = 440^\circ\text{C}$ . Эпитаксиальное осаждение происходило одновременно на бинарную матрицу InAs и матричный слой четверного твердого раствора InAsSbP, изопериодного по параметру решетки с подложкой InAs. Трансформация формы и размеров квантовых точек InSb наблюдалась в зависимости от химического состава рабочей поверхности матрицы, на которую происходило наращивание. Использование многокомпонентного матричного слоя дает возможность управлять параметром постоянной решетки матрицы и деформацией системы при образовании самообразующихся квантовых точек.

## 1. Введение

Наноструктуры на основе квантовых точек в последнее время являются одними из наиболее востребованных объектов исследований современной фундаментальной и прикладной физики. Изучение условий формирования квантовых точек позволяет контролировать размеры данных нанообъектов и управлять их энергетическим спектром. Энергетический спектр квантовой точки как объекта 0-размерности, в котором реализуется предельный случай размерного квантования, когда носители заряда пространственно ограничены во всех трех измерениях, представляет собой набор дискретных состояний, расстояние между которыми определяется размером квантовой точки и может быть заметно больше тепловой энергии  $kT$  [1]. Это дает возможность значительно уменьшить размытие волновой функции локализованных носителей заряда и улучшить эффективность приборов, работающих при повышенных температурах окружающей среды.

Известно, что формирование упорядоченных массивов трехмерных когерентно-напряженных наностроек происходит за счет эффекта самоорганизации в результате релаксации напряжения, возникающего из-за различия в значениях параметра кристаллической решетки наращиваемого полупроводника и полупроводниковой матрицы, на которую идет осаждение [2]. При этом следует учитывать множество факторов, которые влияют на возникновение, рост и форму квантовых точек. Среди них немаловажную роль играет химия поверхности матричного материала. На примере достаточно простого и недорогого метода жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) была продемонстрирована возможность получать массивы квантовых точек InSb на подложках InAs с поверхностной плотностью до  $2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$  [3]. Известно, что при эпитаксиальном наращивании методом ЖФЭ на поверхности бинарной матрицы InAs наблюдается бимодальное распределение в массивах осажденных наностроек InSb по размеру: малые квантовые точки

расположены в интервале высот 2–6 нм при среднем значении 4 нм, тогда как большие ограничены интервалом высот 10–20 нм [4]. Также было установлено различие в форме квантовых точек: малые квантовые точки были в виде выпуклой линзы, а для больших была характерна форма усеченной многоугольной пирамиды. В работе [5] впервые было показано, что при изменении состава матричного слоя на основе арсенида индия, на который непосредственно осуществлялось осаждение антимида индия, за счет введения дополнительных элементов, например фосфора и сурьмы, заметно меняется распределение по размерам осажденных нанообъектов. Существенно уменьшается количество больших квантовых точек, характер распределения в массиве становится более однородным, при этом средний размер малых квантовых точек меняется в сторону увеличения до  $h = 5 \text{ нм}$  в высоту и  $l = 26 \text{ нм}$  в основании при сохранении структурного отношения  $h/l = 0.2$ .

Однако метод ЖФЭ не может быть применен для последующего наращивания квантовых точек эпитаксиальным слоем в силу особенностей осаждения из жидкой фазы матричного материала. Таким образом, возникает необходимость поиска других эпитаксиальных методов, например газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (МОГФЭ) или комбинированной технологии на основе ЖФЭ-МОГФЭ [6]. В работе [7] были изучены массивы квантовых точек, полученные при осаждении из газовой фазы на поверхность бинарной матрицы InAs при различных технологических условиях. Была показана зависимость формы и концентрации осажденных наностроек от количественного соотношения реагентов в реакторе и от шероховатости поверхности бинарной матрицы.

В настоящей работе показано влияние химии поверхности матрицы на основе соединений InAs на формирование массивов квантовых точек InSb методом МОГФЭ. В качестве буферного матричного слоя был выбран слой четверного твердого раствора InAsSbP,

изопериодного по параметру решетки с подложкой InAs, для сохранения постоянной кристаллической решетки матрицы.

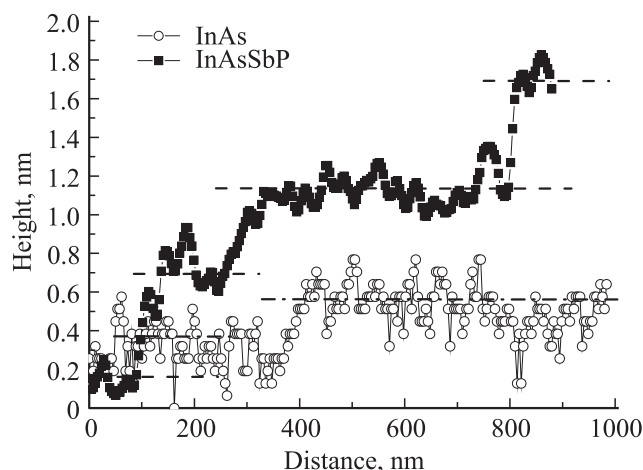
## 2. Технология изготовления структур и методика экспериментов

Массивы квантовых точек InSb были получены методом МОГФЭ на матрице арсенида индия с ориентацией рабочей поверхности в кристаллографической плоскости (001). Поверхность (001) является наиболее привлекательной с точки зрения получения приборно-ориентированных гетероструктур с квантовыми точками. Эпитаксиальное наращивание наноструктур проводилось в реакторе горизонтального типа на базе установки NEON-3М (г. Зеленоград, Россия) при атмосферном давлении при температуре эпитаксии 440°C. В качестве подложек использовали монокристаллические пластины арсенида индия типа epi-ready. Подробности даны в работе [7]. Матричный слой четверного твердого раствора  $\text{InAs}_{0.61}\text{Sb}_{0.14}\text{P}_{0.25}$  толщиной 0.6 мкм наращивался при температуре 560°C. Рассогласование слоя с подложкой составляло порядка  $-0.5\%$  [8]. Для сравнительного анализа были выбраны две группы образцов: образец *A* — слой квантовых точек InSb, полученный непосредственно на бинарной матрице InAs, и образец *B* — слой квантовых точек InSb, полученный на эпитаксиальном слое  $\text{InAs}_{0.61}\text{Sb}_{0.14}\text{P}_{0.25}$ . Следует подчеркнуть, что наращивание квантовых точек InSb на разные матричные поверхности производилось одновременно в едином эпитаксиальном процессе.

Рельеф поверхности образца исследовался с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) Solver P47H и зондовой лаборатории „Ntegra-Aura“ производства российской компании НТ-МДТ (г. Зеленоград, Россия) в контактном режиме с минимальной силой взаимодействия. При этом не происходило разрушения нанобъектов на поверхности, однако убиралось влияние неравномерного электростатического и адгезионного взаимодействий между зондом и образцом. Использовались стандартные кремниевые зонды NSG-11. Экспериментальные данные, полученные из АСМ изображений поверхностей с нанобъектами InSb, анализировались с помощью программы статистической обработки Nova-1508.

## 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

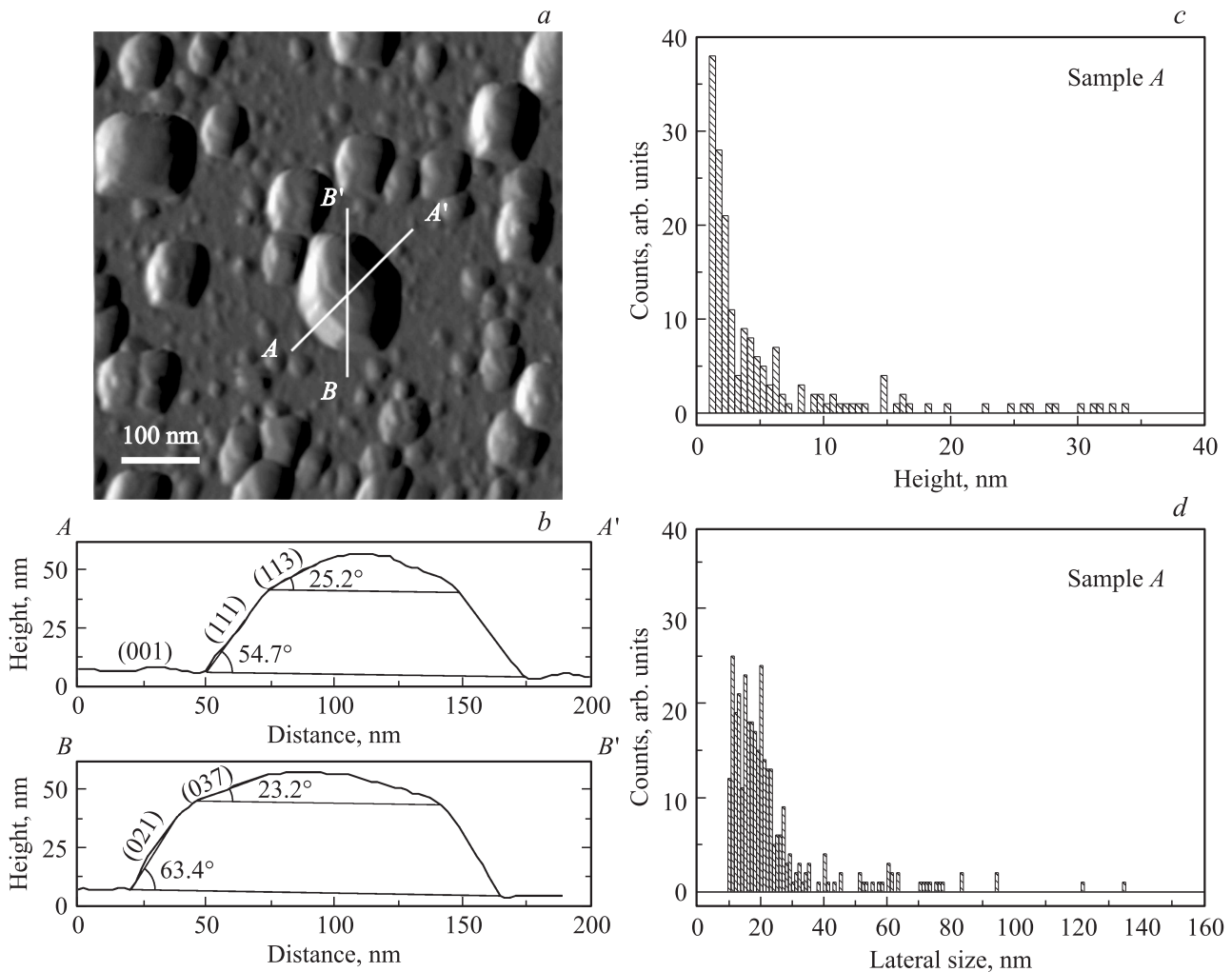
Ранее было показано, что при заданной температуре эпитаксии наблюдалось изменение геометрии наноструктур InSb, осаждаемых на поверхность бинарной матрицы InAs, в зависимости от состава газовой фазы в реакторе [7]. При увеличении количества триметилиндия в реакторе квантовые штрихи с длиной 300–500 нм и шириной 100 нм в основании трансформировались в большие квантовые точки с 100 нм в основании,



**Рис. 1.** Профили шероховатости поверхности в АСМ изображении, полученные для бинарного эпитаксиального слоя InAs (открытые кружочки) и матричного эпитаксиального слоя InAsSbP (заполненные квадраты), наращенных на epi-ready подложке InAs(001) методом МОГФЭ при  $T = 510^\circ\text{C}$ .

при этом наблюдалось появление большого количества нанобъектов меньшего размера. Экспериментально было достигнуто пороговое значение скорости потока источника индия, равное 10 мкмоль/мин при  $T = 440^\circ\text{C}$ , при котором начинали формироваться отдельно стоящие квантовые точки. В настоящей работе технологические условия были выбраны так, чтобы обеспечить формирование именно квантовых точек: осаждение InSb происходило при скорости подачи триметилиндия в реактор более 11 мкмоль/мин, превышающей пороговое значение. Там же было отмечено, что шероховатость поверхности бинарной матрицы InAs существенно влияет на плотность массива осаждаемых наноструктур InSb. Использование эпитаксиальных матричных слоев InAs улучшало планарность матричной поверхности, что приводило к уменьшению плотности осаждаемых нанобъектов в 2 раза. Как видно из рис. 1, поверхность эпитаксиального слоя InAsSbP представляет собой каскад локальных монослойных ступеней шириной 300–600 нм с флуктуацией неровностей для каждой ступени не более 0.2 нм, т.е. планарность матричного слоя InAsSbP такая же или лучше, чем у бинарного InAs.

На рис. 2, *a* и 3, *a* приведены АСМ изображения поверхностей образцов *A* и *B*, которые демонстрируют высокую плотность осаждаемых квантовых точек с ярко выраженным распределением по размерам. При этом наблюдается заметное различие в формах больших квантовых точек. На поверхности (001) образца *A* отчетливо различимы наноструктуры сложной формы типа „dome“ со средними размерами 42 нм в высоту и 125 нм в основании, что соответствует структурному параметру  $h/l = 0.3$ . „Dome“-объекты имеют в основании восьмиугольник, образованный плоскостями типа (111) и (021), составляющими с плоскостью (001) углы 54.7 и 63.4° соответственно (см. рис. 2, *b*). Верхний уровень „dome“-объекта составляют плоскости типа (113) и (037). Этим

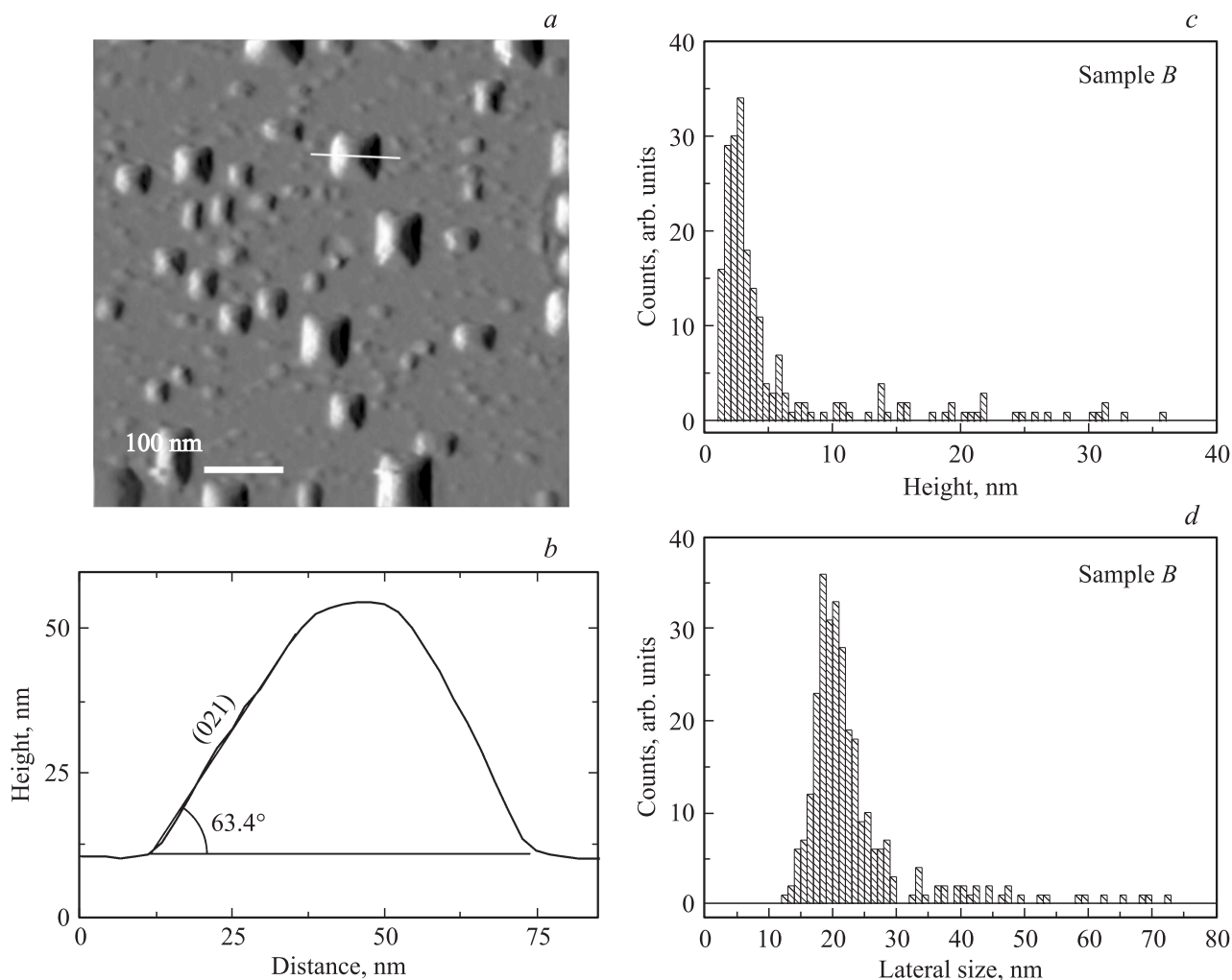


**Рис. 2.** *a* — АСМ изображение 600 × 600 нм поверхности образца *A*; *b* — профили квантовой точки, полученные вдоль разрезов *A–A'* и *B–B'* соответственно на рис. 2, *a*; *c* — распределение по высоте квантовых точек InSb на поверхности матрицы InAs; *d* — распределение по продольному параметру (диаметру основания) квантовых точек InSb на поверхности матрицы InAs.

плоскостям отвечают углы относительно плоскости (001) 25.2 и 23.2° соответственно. На сечениях *A–A'* и *B–B'* хорошо видны эти углы с учетом точности измерения. Следует отметить, что подобные формы квантовых точек ранее изучались на примере системы InAs/GaAs, полученной методом молекулярной-пучковой эпитаксии (МПЭ) [9]. На начальном этапе квантовые точки были ограничены гранями {137} и {-1-1-1}. Последующий рост продолжался в основном через наращивание атомарного слоя за слоем на гранях {137}. Однако последующие наращенные слои не вступали в контакт с плоскостью матрицы (001) и в результате на верхнем краю квантовой точки развивались грани {110} и {111}, придавая квантовой точке все более округлый вид [10]. Поскольку рассогласование параметров решеток для систем квантовых точек InAs/GaAs и InSb/InAs примерно одинаковое, а при гетероэпитаксиальном наращивании энергия деформации, вызванная несоответствием параметров кристаллической решетки контактирующих полупроводников, является движущей силой для фор-

мирования самоорганизованных трехмерных островков, мы предполагаем, что аналогичным образом возможно развитие квантовых точек и в системе InSb/InAs при осаждении на бинарную поверхность матрицы InAs. При дальнейшем эпитаксиальном наращивании грани {111} (*A–A'*) и {021} (*B–B'*) квантовых точек InSb преобразуются в грани {113} и {037} соответственно (см. рис. 2, *b*). Данное предположение подтверждается результатами измерений с помощью просвечивающего электронного микроскопа квантовых точек данной системы, полученных методом ЖФЭ [4].

Образцы серии *B* демонстрировали квантовые точки в форме усеченной пирамиды с прямоугольным основанием (тип „hut“), образованной плоскостями (021) и (201), которые формируют угол 63.4° с плоскостью матрицы (001) (см. рис. 3, *b*). Поскольку образцы *A* и *B* были получены в одном процессе и при одинаковых технологических условиях, появление квантовых точек определенной формы может быть связано с химией поверхности матрицы, на которую происходило осажде-



**Рис. 3.** *a* — АСМ изображение  $600 \times 600$  нм поверхности образца *B*; *b* — профиль квантовой точки, полученный вдоль разреза на рис. 3, *a*; *c* — распределение по высоте квантовых точек InSb на поверхности матричного слоя InAsSbP; *d* — распределение по продольному параметру (диаметру основания) квантовых точек InSb на поверхности матричного слоя InAsSbP.

ние. Рабочая поверхность образца *B* — это матричный слой  $\text{InAs}_{0.61}\text{Sb}_{0.14}\text{P}_{0.25}$ , который изоморфен с подложкой InAs, но отличается по химическому составу от бинарной матрицы InAs, что в результате приводит к качественным изменениям в форме и размере квантовых точек, тогда как поверхностные плотности массивов наностроек почти не отличаются (образец *A* —  $7 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$  и образец *B* —  $9 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ ).

Структурная модель „hut“-кластеров была ранее рассмотрена для систем квантовых точек InSb/InP(001) и InSb/GaAs(001), полученных методом МПЭ [11,12]. На бинарной поверхности матрицы квантовые точки InSb достигали поверхностной концентрации  $7 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$  при общей массе осаждаемого материала, эквивалентной 5 монослоям (МС) антимонида индия. Наностройки представляли собой усеченную пирамиду с прямоугольным основанием, удлиненным вдоль одного из направлений [110], пологими сторонами и плоской верхней поверхностью (001). Стороны островков имели грани, преимущественно параллельные плоскостям (111)

и (113). Можно предположить, что наличие двух разных типов плоскостей, формирующих боковые грани квантовых точек, определяется поверхностью бинарной матрицы в независимости от степени рассогласования контактирующих полупроводников, тогда как форма наностройки зависит от степени деформации гетеросистемы, возникающей между матрицей и осаждаемым полупроводником. Следует подчеркнуть, что системы InSb/InP и InSb/GaAs характеризуются более высокой степенью рассогласования по сравнению с системой InAs/GaAs: 7, 10.4 и 14.6% соответственно.

В образце *B* параметр постоянной решетки матричного слоя InAsSbP был меньше параметра для подложки InAs, что выражалось в отрицательном значении рассогласования. Как было показано в [8], при такой величине рассогласования ( $-0.5\%$ ) изоморфность эпитаксиального слоя не нарушается. В свою очередь увеличение рассогласования между матричным слоем InAsSbP и подложкой InAs в отрицательную сторону ведет к увеличению внутреннего напряжения (деформа-

ции) для гетеросистемы InSb/InAsSbP, что и выражается в трансформации формы квантовых точек от восьмиугольной в основании к прямоугольной. Кроме того, особенность рабочей поверхности многокомпонентного слоя InAsSbP заключается в том, что в кристаллических решетках контактирующих проводников помимо общего катиона In появляется общий анион Sb. Атомы сурьмы присутствуют в кристаллической решетке эпитаксиального слоя InAsSbP для уравнивания количества атомов фосфора [13–15]. Для твердого раствора InAsSbP, изоморфного с InAs, верно соотношение  $x_P = 2.08x_{Sb}$ , где  $x_P$  и  $x_{Sb}$  — доли атомов фосфора и сурьмы в эпитаксиальном слое соответственно. Тогда присутствие общих катиона и аниона как в матрице, так и в наращенном слое влияет на формирование граней квантовых точек плоскостями одного семейства (в нашем случае это плоскости (021)). В результате основание nanoостровков образует квадрат.

Более того, на поверхности четверного твердого раствора InAsSbP также присутствуют линзообразные объекты меньшего размера, размеры которых подчиняются нормальному распределению со средней высотой около 4 нм и структурным соотношением  $h/l \sim 0.2$  (рис. 3, c и d). Происхождение наблюдаемых мелких квантовых точек вполне может определяться механизмом роста Странски–Крастанова. Для образца А nanoостровки распределены по поверхности случайным образом и распределение по размерам можно описать экспоненциальной зависимостью без ярко выраженного среднего значения (рис. 2, c и d). Следовательно, химические связи атомов фосфора и сурьмы на поверхности матричного слоя InAsSbP влияют на равномерность распределения по размеру для наращиваемых квантовых точек InSb. Подобный эффект ранее наблюдался для данной системы InSb/InAsSbP, полученной другим методом эпитаксиального наращивания (ЖФЭ) [5]. Таким образом, вне зависимости от способа получения квантовых точек химия поверхности матрицы играет решающую роль при формировании самоорганизующихся 3D-нанообъектов.

#### 4. Заключение

В настоящей работе показаны особенности формирования квантовых точек InSb в зависимости от химии поверхности матрицы на основе арсенида индия, обогащенной другими соединениями индия (InSb и InP), при эпитаксиальном наращивании методом МОГФЭ при атмосферном давлении. В данном случае был изменен состав эпитаксиального матричного слоя с бинарного арсенида индия на четверной твердый раствор InAsSbP, изоморфный с подложкой InAs. Использование многокомпонентного твердого раствора в качестве матричного слоя позволяет задавать параметры постоянной решетки матрицы и первоначальное рассогласование между контактирующими полупроводниками, а следовательно, управлять величиной деформации при образовании квантовых точек.

Работа частично поддержана в рамках проекта РФФИ (№ 14-02-01102a).

#### Список литературы

- [1] D. Bimberg, M. Grundmann, N.N. Ledentsov. *Quantum Dot Heterostructures* (Chichester, John Wiley & Sons, 1999).
- [2] B.J. Spencer, J. Tersoff. *Phys. Rev. B*, **63**, 205 424 (2001).
- [3] К.Д. Моисеев, Я.А. Пархоменко, Е.В. Гущина, А.В. Анкудинов, М.П. Михайлова, Н.А. Берт, Ю.П. Яковлев. *ФТП*, **43**, 1142 (2009).
- [4] N.A. Bert, V.N. Nevedomsky, P.A. Dement'ev, K.D. Moiseev. *Appl. Surf. Sci.*, **267**, 77 (2013).
- [5] K. Moiseev, P. Dement'ev, V. Romanov, M. Mikhailova. *J. Cryst. Growth*, **318**, 379 (2011).
- [6] K.D. Moiseev, Ya.A. Parkhomenko, V.N. Nevedomsky. *Thin Solid Films*, **543**, 74 (2013).
- [7] В.В. Романов, П.А. Дементьев, К.Д. Моисеев. *ФТП*, **47**, 420 (2013).
- [8] В.В. Романов, М.В. Байдакова, К.Д. Моисеев. *ФТП*, **48**, 753 (2014).
- [9] H. Eisele, A. Lenz, R. Heitz, R. Timm, M. Dähne, Y. Temko, T. Suzuki, K. Jacobi. *J. Appl. Phys.*, **104**, 124 301 (2008).
- [10] P. Kratzer, Q. Liu, P. Acosta-Diaz, C. Manzano, G. Costantini, R. Songmuang, A. Rastelli, O.G. Schmidt, K. Kern. *Phys. Rev. B*, **73**, 205 347 (2006).
- [11] J.C. Ferrer, F. Peiro, A. Cornet, J.R. Morante, T. Uztmeier, G. Armelles, F. Briones. *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 3887 (1996).
- [12] X. Zhang, A.E. Staton-Bevan, D.W. Pashley, S.D. Parker, R. Droopad, R.L. Williams, R.C. Newman. *J. Appl. Phys.*, **67**, 800 (1990).
- [13] А.Н. Баранов, А.М. Литвак, К.Д. Моисеев, Н.А. Чарыков, В.В. Шерстнев, Ю.П. Яковлев. *ЖПХ*, **63**, 976 (1990).
- [14] Т.И. Воронина, Т.С. Лагунова, К.Д. Моисеев, М.А. Сиповская, И.Н. Тимченко, Ю.П. Яковлев. *ФТП*, **27**, 1777 (1993).
- [15] А.М. Литвак, К.Д. Моисеев, М.В. Степанов, В.В. Шерстнев, Ю.П. Яковлев. *ЖПХ*, **67**, 1957 (1994).

Редактор Г.А. Оганесян

#### Effect of multicomponent matrix InAsSbP surface on formation of InSb quantum dots at MOVPE growth

V.V. Romanov, P.A. Dement'ev, K.D. Moiseev

loffe Institute,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** InSb quantum dots with the surface density of  $(7-9) \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$  were obtained on InAs(001) substrate by metalorganic vapour phase epitaxy at the temperature  $T = 440^\circ\text{C}$ . Epitaxial deposition were simultaneously done on a binary InAs matrix and the matrix eilayer of the InAsSbP solid solution lattice-matched to the InAs substrate. Transformation of a shape and size of the InSb quantum dots in dependence on a surface chemistry of the matrix, on which the deposition has been made, was observed. Use of the multicomponent matrix layer enables to control a lattice parameter of the matrix and a system deformation under self-assembled quantum dots fabrication.