

07:08

Когерентный рост нитевидных нанокристаллов InP/InAsP/InP на поверхности Si(111) при молекулярно-пучковой эпитаксии

© Р.Р. Резник¹⁻⁴, Г.Э. Цырлин^{1-4,¶}, И.В. Штром^{1,2},
А.И. Хребтов¹, И.П. Сошников^{1,2,5}, Н.В. Крыжановская¹,
Э.И. Моисеев¹, А.Е. Жуков¹

¹ Санкт-Петербургский национальный исследовательский академический университет РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

⁴ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

⁵ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: cirlin.beam@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 28 июля 2017 г.

Представлены результаты исследования роста нитевидных нанокристаллов InP/InAsP/InP на поверхности Si(111). Использование специальной методики подготовки подложек непосредственно перед ростом позволило получить практически 100% когерентных по отношению к подложке нитевидных нанокристаллов. Обнаружено интенсивное излучение от подобных наноструктур на длине волны $\sim 1.3 \mu\text{m}$ при комнатной температуре.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.03.45579.16991

Нитевидные нанокристаллы (ННК) полупроводниковых соединений в последнее время являются предметом повышенного интереса как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения [1]. Их свойства определяются уникальными геометрическими параметрами (обычно поперечный размер ННК составляет 10–200 нм, а высота значительно

превосходит диаметр), а также возможностью выращивания бездефектных гетероструктур, в том числе материалов с различными постоянными кристаллографической решетки. Это связано с тем, что релаксация упругих напряжений, возникающих вследствие различия в постоянных решетки, происходит на боковых гранях ННК без образования дефектов [2]. Возможным оказывается также когерентный рост ННК на инородных подложках, например материалов A_3B_5 на кремнии [3–5]. При росте ННК сначала на поверхности подложки формируются капли — катализаторы роста, под которыми и происходит рост ННК. Для роста ННК при молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) одним из возможных механизмов роста является диффузионный, когда адатомы по боковым граням ННК поступают на границу раздела капля–вершина ННК, где и происходит кристаллизация [6,7]. Варьируя элементный состав молекулярных потоков, направляемых на подложку, можно формировать ННК различного состава. Кроме того, возможно формирование наноструктурной вставки в теле ННК с большей шириной запрещенной зоны. Если характерный размер такой вставки не превышает размера боровского радиуса, то такую систему можно рассматривать как квантовую точку (КТ) в ННК. Примерами таких систем могут служить КТ GaAs в ННК AlGaAs [8] или КТ InAsP в ННК InP [9]. Существует достаточно много работ, посвященных росту КТ InAsP в ННК InP (например, [9–12]), однако росту подобных структур на подложке кремния не уделялось значительного внимания [13,14]. Кроме того, приведенные в этих работах данные свидетельствуют о характерной особенности: большинство ННК растет не перпендикулярно поверхности, что указывает на некогерентность ННК по отношению к подложке. В настоящей работе сообщается о практически 100% когерентном росте ННК в системе InP/InAsP/InP на поверхности Si(111), которые обладают, в том числе, и высоким оптическим качеством. Ключевым моментом, обеспечивающим значительное улучшение характеристик ННК, является отсутствие нарушения условий сверхвысокого вакуума на этапе переноса подложки в ростовую камеру после напыления золота — материала катализатора роста ННК.

Ростовые эксперименты проводились на установке молекулярно-пучковой эпитаксии Comrast 21 фирмы „Riber“. Установка включает в себя отдельную камеру металлизации с эффузионным источником золота, из которой образец может быть перемещен в ростовую камеру без нарушения условий вакуума. В качестве подложек для МПЭ-роста использовались пластины Si(111), легированные бором.

На предварительном этапе кремниевые подложки проходили стандартную процедуру очистки в водном растворе плавиковой кислоты (1:10). Загруженная в камеру металлизации подложка нагревалась до 850°C для термической очистки, далее температура подложки понижалась до 550°C и напылялся слой золота толщиной 0.1 nm для формирования нанометровых капель. Пластина со сформированными каплями катализатора перемещалась в ростовую камеру, оснащенную эффузионным источником индия и кречерными источниками мышьяка и фосфора, где подложка нагревалась до 250°C. После стабилизации температуры подложки открывались заслонки индия и фосфора и начинался синтез ННК InP. Поток In на поверхность подложки соответствовал скорости роста двумерного слоя 0.5 монослоя в секунду. После 15 min роста на 20 s открывалась заслонка мышьяка для формирования InAsP-вставки. На завершающем этапе роста заслонка мышьяка закрывалась, рост InP продолжался еще в течение 5 min для формирования покрывающего слоя. Для исследования влияния As на формирование InAsP-вставки в ННК InP было выращено два образца (*A* и *B*), отличающихся друг от друга только соотношением потоков мышьяка и фосфора при образовании InAsP-вставки. Согласно предварительным калибровкам с использованием датчика Байярда–Альперта, давление потока P₂ для обоих образцов составило $6.0 \cdot 10^{-6}$ Torr, а давление потока As₄ составило $1.1 \cdot 10^{-5}$ Torr в первом случае (образец *A*) и $9.0 \cdot 10^{-6}$ Torr во втором (образец *B*). Для исследования поверхности во время проведения ростовых экспериментов *in situ* использовался метод дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО). Картины ДБЭО однозначно свидетельствовали о формировании ННК в вюрцитной фазе.

Исследование поверхностной морфологии полученных образцов проводилось методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе Supra25 фирмы „Zeiss“. На рис. 1 представлены типичные РЭМ-изображения выращенных массивов ННК. Из рисунка следует, что средняя высота ННК InP равна $\sim 4 \mu\text{m}$, а диаметр оказался неоднородным по высоте и составил 100 nm у основания и 30 nm на вершине ННК при их поверхностной плотности $3 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$. Исходя из того что вставка формировалась после 15 min роста ННК, можно предположить, что она находится на расстоянии $\sim 1 \mu\text{m}$ от вершины ННК. Исходя из условия постоянности скорости роста ННК можно сделать вывод, что высота вставки в ННК равна $\sim 60 \text{ nm}$. По-видимому, вставка InAsP таких размеров не может обладать квантово-размерными эффектами (по крайней мере в направлении роста ННК), поскольку

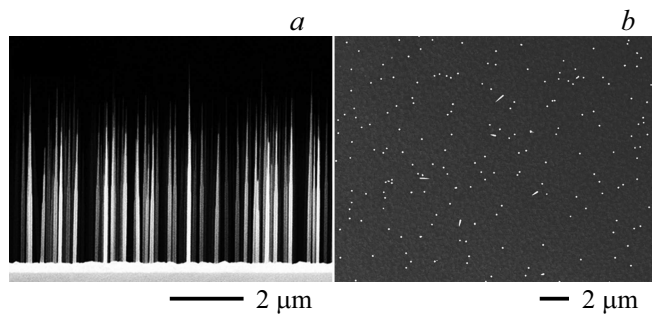


Рис. 1. РЭМ-изображения ансамбля ННК InP/InAsP/InP. *a* — вид сбоку, *b* — вид сверху.

радиус Бора для InAs составляет 34 nm [15], а для InP еще меньше (15 nm) [16].

Особо следует отметить, что ННК InP сформировались преимущественно в направлении (111), лишь менее 5% от всех ННК имели другие направления роста. Это связано со спецификой нанесения металлического слоя для формирования капель — катализаторов роста, а именно с отсутствием этапа переноса подложки слоя в ростовую камеру установки МПЭ после напыления с нарушением вакуумных условий. В противном случае в связи с быстрым формированием естественного окисного слоя на поверхности подложки его дальнейшее удаление происходит при достаточно высокой температуре подложки ($\sim 950^\circ\text{C}$), что может приводить к неконтролируемому травлению на границе раздела капля–подложка и соответственно к нарушению когерентности роста. Следует также отметить, что столь высокий процент когерентных ННК не характерен даже для ансамблей ННК, полученных литографическими методами, для которых величина когерентности 80% уже является значительной [17].

Исследования фотолюминесценции (ФЛ) массивов ННК InP/InAsP/InP проводились при возбуждении лазером YLF:Nd³⁺ (длина волны 527 nm, мощность 10–500 mW). Для регистрации сигнала методом синхротронного детектирования использовались монохроматор Spectral Products DK480 и одноканальный (Sciencetech) детектор InGaAs. На рис. 2 представлены спектры ФЛ образцов *A* и *B* с соотношениями потоков As/P = 1.8 и 1.5 соответственно.

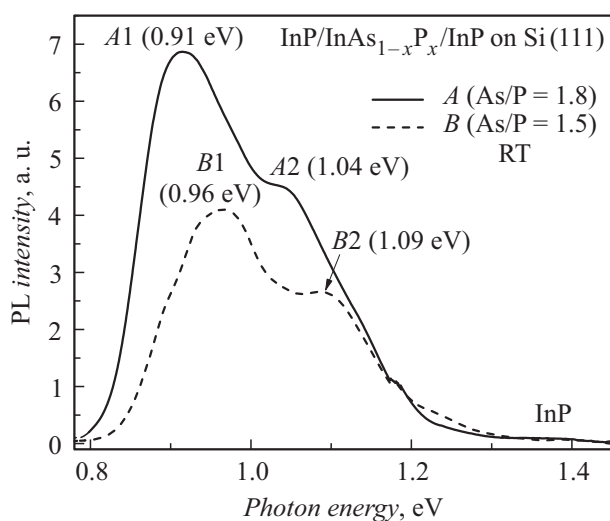


Рис. 2. Спектры ФЛ, полученные при комнатной температуре (RT) для ансамблей ННК InP/InAsP/InP, выращенных с различным соотношением потоков фосфора и мышьяка для InAsP-вставки.

В спектрах ФЛ обоих образцов наблюдается слабоинтенсивная полоса с максимумом около 1.38 eV, которая соответствует излучению от ННК InP. Кроме того, в спектрах ФЛ наблюдается широкая полоса излучения в диапазоне 0.8–1.2 eV, которая является суперпозицией двух линий: для образца *A* — линия *A1* (энергия максимума ~ 0.91 eV) и линия *A2* (энергия максимума ~ 1.04 eV); для образца *B* — линия *B1* (энергия максимума ~ 0.96 eV) и линия *B2* (энергия максимума ~ 1.09 eV). Две линии сигнала ФЛ в диапазоне 1000–1500 nm (1.2–0.8 eV) соответствуют излучению вставок InAsP в ННК InP, но имеют разную природу. Более длинноволновые линии ФЛ *A1* и *B1* отвечают излучению из вставок, вытянутых в направлении роста, т.е. ширинам запрещенных зон объемного материала $\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$, полученных при росте InAsP с различным соотношением As/P. Показатель процентного содержания фосфора x можно оценить по формуле $0.35 + 0.714x + 0.281x^2 = 0$ (без учета разницы ширины запрещенной зоны для вюрцитной фазы) [18]. Таким образом, $x = 0.33$ для образца

B — и $x = 0.38$ в соответствии с большим потоком As для образца A . Согласно ранее опубликованным работам [9,10,12], во время формирования InAsP помимо аксиальной вставки образуется также квантовая яма InAsP вокруг тела ННК вследствие латерального роста. Линии ФЛ $A2$ (1.04 eV) и $B2$ (1.09 eV) мы связываем с излучением именно таких квантовых ям InAsP, представляющих собой радиальные слои толщиной несколько нанометров. Для оценки оптического качества структур было выполнено сравнение их интегральной интенсивности ФЛ с интенсивностью реперной структуры, оптический квантовый выход которой был принят за 100%. Интегральная интенсивность ФЛ структур A и B составляет 20 и 15% соответственно, что свидетельствует о их высоком оптическом совершенстве. Наблюдаемая разница интенсивностей может быть обусловлена различной поверхностной плотностью массивов ННК на исследованных участках структур A и B . Детальное исследование структурных свойств InP/InAsP/InP будет приведено в отдельной работе.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о возможности реализации практически 100% когерентных ННК в системе InP/InAsP/InP на поверхности кремния, обладающих высоким оптическим качеством. Наличие полосы с длиной волны максимума излучения вблизи $1.3 \mu\text{m}$ позволяет рассматривать данную систему как перспективную для дальнейшей интеграции оптических элементов на кремниевой платформе с волоконно-оптическими системами.

Образцы были синтезированы за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-12-00393). Работа выполнена при частичной поддержке грантов РФФИ 16-29-03113-офи и РФФИ 16-29-03037-офи, а также Министерства образования и науки РФ (проекты 3.9787.2017/8.9 и 16.9791.2017/8.9).

Список литературы

- [1] Дубровский В.Г., Цырлин Г.Э., Устинов В.М. // ФТП. 2009. Т. 43. В. 12. С. 1585–1628.
- [2] Glas F. // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. P. 121302.
- [3] Dubrovskii V.G., Shtrom I.V., Reznik R.R., Samsonenko Yu.V., Khrebtov A.I., Soshnikov I.P., Rouvimov S., Akopian N., Kasama T., Cirilin G.E. // Cryst. Growth Design. 2016. V. 16. P. 7251–7255.

- [4] Cirlin G.E., Dubrovskii V.G., Soshnikov I.P., Sibirev N.V., Samsonenko Yu.B., Bouravleuv A.D., Harmand J.C., Glas F. // *Phys. Status Solidi RRL* 2009. V. 3. P. 112–114.
- [5] Cirlin G.E., Dubrovskii V.G., Samsonenko Yu.B., Bouravleuv A.D., Durose K., Proskuryakov Y.Y., Mendes B., Bowen L., Kaliteevski M.A., Abram R.A., Zeze D. // *Phys. Rev. B*. 2010. V. 82. P. 035202.
- [6] Dubrovskii V.G., Cirlin G.E., Soshnikov I.P., Tonkikh A.A., Sibirev N.V., Samsonenko Yu.B., Ustinov V.M. // *Phys. Rev. B*. 2005. V. 71. P. 205325.
- [7] Цырлин Г.Э., Дубровский В.Г., Сибирев Н.В., Сошников И.П., Самсоненко Ю.Б., Тонких А.А., Устинов В.М. // *ФТП*. 2005. Т. 39. В. 5. С. 587–594.
- [8] Цырлин Г.Э., Штром И.В., Резник Р.Р., Самсоненко Ю.Б., Хребтов А.И., Буравлев А.Д., Сошников И.П. // *ФТП*. 2016. Т. 50. В. 11. С. 1441–1444.
- [9] Tchernycheva M., Cirlin G.E., Patriarche G., Travers L., Zwiller V., Perinetti U., Harmand J.-C. // *Nano Lett.* 2007. V. 7. P. 1500–1504.
- [10] Harmand J.-C., Jabeen F., Liu L., Patriarche G., Gauthron K., Senellart P., Elvira D., Beveratos A. // *J. Cryst. Growth*. 2013. V. 378. P. 519–523.
- [11] Minot E.D., Kelkensberg F., van Kouwen M., van Dam J.A., Kouwenhoven L.P., Zwiller V., Borgström M.T., Wunnicke O., Verheijen M.A., Bakkers E.P.A.M. // *Nano Lett.* 2007. V. 7. P. 367–371.
- [12] Цырлин Г.Э., Tchernycheva M., Patriarche G., Harmand J.-C. // *ФТП*. 2012. Т. 46. В. 2. С. 184–187.
- [13] Khmissi H., Naji K., Hadj Alouane M.H., Chauvin N., Bru-Chevallier C., Iahi B., G. Patriarche, G. Gendry M. // *J. Crystal Growth*. 2012. V. 344. P. 45–50.
- [14] Kuyanov P., LaPierre R.R. // *Nanotechnology*. 2015. V. 26. P. 315202.
- [15] Efros A.L., Rosen M. // *Ann. Rev. Mater. Sci.* 2000. V. 3. P. 475–521.
- [16] Byun H.J., Lee J.C., Yang H. // *J. Colloid Interface Sci.* 2011. V. 355. P. 35–41.
- [17] Munshi A.M., Dheeraj D.L., Fauske V.T., Kim D.C., Huh J., Reinertsen J.F., Ahtapodov L., Lee K.D., Heidari B., van Helvoort A.T.J., Fimland B.O., Weman H. // *Nano Lett.* 2014. V. 14. P. 960–966.
- [18] Antypas G.A., Yep T.O. // *J. Appl. Phys.* 1971. V. 42. P. 3201–3204.