

06

Физико-химические аспекты формирования квантовых точек в системе InAs/GaAs капельным методом в условиях МОС-гидридной эпитаксии

© Р.Х. Акчурин, И.А. Богинская, Н.Т. Вагапова,
А.А. Мармалюк, М.А. Ладугин

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова (МИТХТ), Москва
ООО „Сигм Плюс“, Москва
E-mail: rakchur@mail.ru

Поступило в Редакцию 12 марта 2010 г.

Исследованы условия осаждения капель In на подложке GaAs (100) при низкотемпературном (100°C) разложении триметилиндия. Показано, что для устранения частичного слияния капель можно использовать последующую термическую обработку образцов для испарения избыточного индия. При температурах термообработки 350–500°C изменение состава капель индия за счет подрастворения подложки мало и слабо влияет на возможное изменение состава квантовых точек.

Гетероструктуры с массивами упорядоченных квантовых точек (КТ) являются объектом повышенного внимания в связи с возможностью создания на их основе высокоэффективных приборов полупроводниковой оптоэлектроники. Наиболее распространенным методом формирования таких гетероструктур является эпитаксия по механизму Странского–Крастанова. Основные недостатки метода — узкий круг материалов, отвечающих необходимым условиям рассогласования периодов кристаллической решетки элементов гетероструктуры, и ограниченная управляемость процесса. Альтернативный метод формирования КТ, развиваемый в последние годы — капельный метод — позволяет избежать таких недостатков. Получение капельным методом массивов КТ в условиях молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) активно исследуется применительно как к изопериодным, так и к рас-

согласованным по периоду кристаллической решетки гетероструктурам (например, [1–4]).

В предыдущей работе [5] нами впервые была исследована возможность использования капельного метода для формирования КТ в системе InGaAs/GaAs в условиях МОС-гидридной эпитаксии (МОСГЭ). Показано, что формирование капель индия на подложках GaAs (100) путем разложения триметилиндия (ТМИ) возможно при относительно низких температурах (160–360°). При этом плотность расположения капель индия заметно возрастает, а размеры их уменьшаются с понижением температуры осаждения (при 250°С эти параметры составляли $\sim 1.5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ и 7.5 nm соответственно). Однако во всех случаях наблюдалось слияние капель по их периферии. Возможные пути уменьшения диаметра капель — снижение подачи ТМИ либо дальнейшее понижение температуры осаждения. В литературе имеются сообщения об осаждении капель индия в условиях МПЭ при предельно низких температурах (50, 100°С) [1,6] и даже при 20–35°С [7], т.е. при температурах гораздо ниже температуры плавления индия.

В настоящей работе исследована возможность формирования капель индия на подложках GaAs (100) путем разложения ТМИ при температуре 100°С с последующей термообработкой образцов при варьируемой температуре.

Эксперименты проводили в установке МОСГЭ в атмосфере H_2 при пониженном давлении. Осаждение индия производили на подвергнутую стандартной обработке подложку GaAs (100) *n*-типа проводимости с предварительным наращиванием при 580°С буферного слоя GaAs толщиной 0.5 μm . Расход ТМИ поддерживали аналогичным использованному в предшествующей работе [5].

Изучение рельефа поверхности полученных образцов с использованием атомно-силовой микроскопии (АСМ) показало, что после осаждения индия при 100°С образуется покрытие с нерегулярным рельефом и с нечетко выраженной конфигурацией неровностей. Термообработка таких образцов при 200°С в течение часа вызывает сглаживание рельефа, при этом на поверхности образующейся пленки толщиной 2.5–3.5 nm наблюдаются отдельные ямки (рис. 1, *a*). Полученные картины могут быть интерпретированы следующим образом. Осаждение индия при температуре ниже температуры его плавления (T^m) можно представить как выпадение индиевого „снежного покрова“, последующая термообработка которого при $T > T^m$ приводит к его таянию (плавлению) с

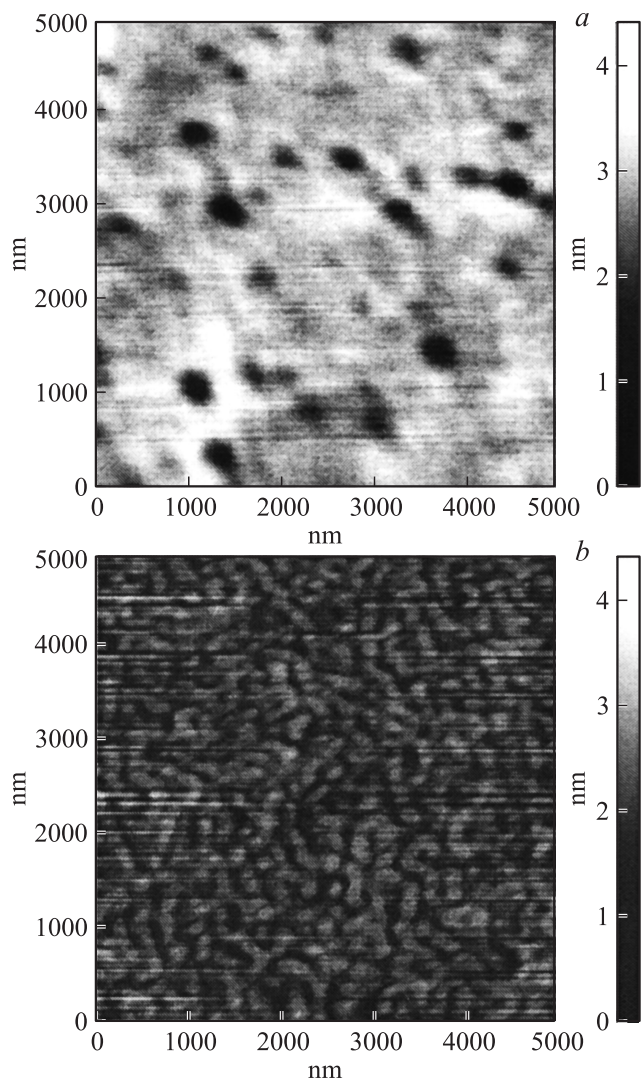


Рис. 1. АСМ-изображение рельефа поверхности образцов после осаждения индия при 100°C с последующим отжигом в течение часа при 200°C (a) и при 350°C (b).

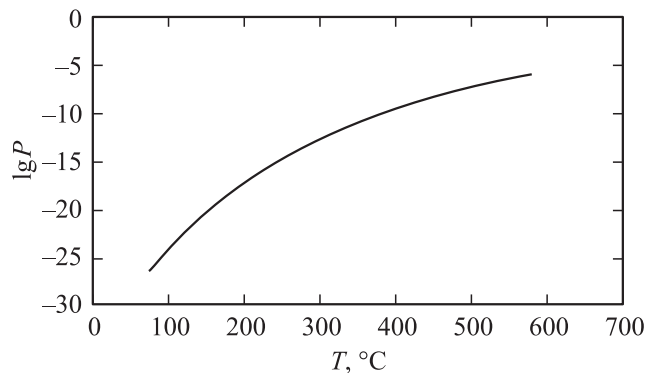


Рис. 2. Температурная зависимость равновесного давления (Pa) пара In.

образованием сплошной пленки. При этом образование „прогалин“ в местах впадин может быть связано с испарением индия в процессе термообработки.

Для оценки возможности использования процесса испарения индия как инструмента для управления размерами осажденных капель был выполнен расчет зависимости равновесного давления пара индия (p_{In}^{eq}) от температуры. Расчет проводили с использованием приведенной в [8] экспериментальной зависимости вида:

$$\lg p_{\text{In}}^{eq} = A - (B/T) + CT + D \lg T. \quad (1)$$

Результаты расчета, представленные на рис. 2, показывают, что с увеличением температуры от 200 до 350°C величина p_{In}^{eq} возрастает почти на 6 порядков (от $\sim 6.2 \cdot 10^{-16}$ до $\sim 9.1 \cdot 10^{-10}$ Pa). Очевидно, что проведение термической обработки при более высоких температурах повышает интенсивность испарения индия и может способствовать уменьшению размеров его капель. При этом, однако, возрастает вероятность растекания капель за счет улучшения смачивания. Проверку возможности снижения размеров капель и устранения их слияния производили путем термообработки образцов при повышенной температуре.

Вид поверхности образца, подвергнутого отжигу при 350°C в течение часа, представлен на рис. 1, b. Видно, что в результате

термообработки происходит фрагментация пленки индия с образованием более четко очерченных островков с поперечным сечением $\sim 150\text{--}200\text{ nm}$. С учетом этого, а также результатов расчета (рис. 2), можно ожидать, что дальнейшим повышением температуры отжига до $400\text{--}500^\circ\text{C}$ можно добиться существенного уменьшения размеров капелек индия при одновременном сокращении времени термообработки за счет увеличения интенсивности испарения ($p_{\text{In}}^{eq} \approx 2.5 \cdot 10^{-8}\text{ Pa}$ при 400°C и $5.3 \cdot 10^{-6}\text{ Pa}$ при 500°C).

Следует, однако, отметить, что в процессе термообработки может происходить подрастворение подложки, контактирующей с нанесенными каплями индия. Результатом этого будет изменение состава капелек и, как следствие, состава формируемых КТ. Для количественной оценки этого фактора был произведен расчет, основывающийся на рассмотрении термодинамического равновесия жидкой и твердой фаз в системе In–Ga–As. В рамках модели регулярных растворов оно описывается системой уравнений [9]:

$$RT \ln(\gamma_{\text{InAs}}^s x_{\text{InAs}}^s) = RT \ln[4\gamma_{\text{In}}^l \gamma_{\text{As}}^l x_{\text{In}}^l x_{\text{As}}^l / \gamma_{\text{In}}^{sl} \gamma_{\text{As}}^{sl}] + \Delta S_{\text{InAs}}^F (T_{\text{InAs}}^F - T), \quad (2)$$

$$RT \ln(\gamma_{\text{GaAs}}^s x_{\text{GaAs}}^s) = RT \ln[4\gamma_{\text{Ga}}^l \gamma_{\text{As}}^l x_{\text{Ga}}^l x_{\text{As}}^l / \gamma_{\text{Ga}}^{sl} \gamma_{\text{As}}^{sl}] + \Delta S_{\text{GaAs}}^F (T_{\text{GaAs}}^F - T), \quad (3)$$

где γ — коэффициенты активности, а x — концентрации обозначенных компонентов (mol./at. fractions); индексы s и l относятся к твердой и жидкой фазам соответственно. ΔS^F и T^F — энтропия ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) и температура плавления (К) указанных соединений. Расчет коэффициентов активности для твердой и жидкой фаз производили по уравнениям [9]:

$$RT \ln(\gamma_{\text{InAs}}^s) = \alpha_{\text{InAs-GaAs}}^s (x_{\text{GaAs}}^s)^2, \quad RT \ln(\gamma_{\text{GaAs}}^s) = \alpha^s (x_{\text{InAs}}^s)^2; \quad (4)$$

$$RT \ln \gamma_{\text{In}}^l = \alpha_{\text{In-As}}^l (x_{\text{As}}^l)^2 + \alpha_{\text{In-Ga}}^l (x_{\text{Ga}}^l)^2 + (\alpha_{\text{In-As}}^l + \alpha_{\text{In-Ga}}^l - \alpha_{\text{Ga-As}}^l) x_{\text{Ga}}^l x_{\text{As}}^l; \quad (5)$$

$$RT \ln \gamma_{\text{Ga}}^l = \alpha_{\text{Ga-As}}^l (x_{\text{As}}^l)^2 + \alpha_{\text{In-As}}^l (x_{\text{In}}^l)^2 + (\alpha_{\text{Ga-As}}^l + \alpha_{\text{In-As}}^l - \alpha_{\text{In-As}}^l) x_{\text{In}}^l x_{\text{As}}^l; \quad (6)$$

$$RT \ln \gamma_{\text{As}}^l = \alpha_{\text{In-As}}^l (x_{\text{In}}^l)^2 + \alpha_{\text{Ga-As}}^l (x_{\text{Ga}}^l)^2 + (\alpha_{\text{In-As}}^l + \alpha_{\text{Ga-As}}^l - \alpha_{\text{In-Ga}}^l) x_{\text{In}}^l x_{\text{Ga}}^l. \quad (7)$$

Здесь α^s и α^l — параметры взаимодействия в твердой и жидкой фазах соответственно для обозначенных систем.

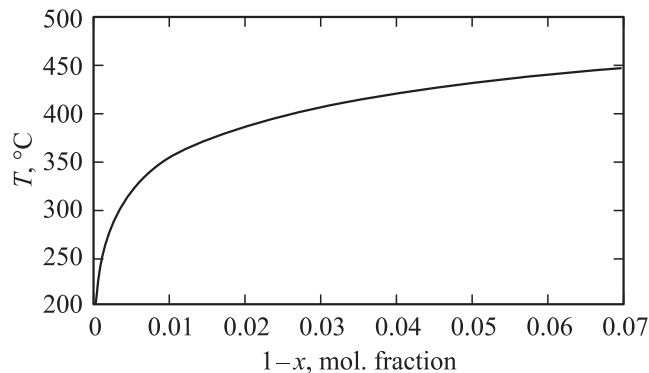


Рис. 3. Расчетное предельное изменение состава твердой фазы $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, кристаллизующейся в результате подрастворения подложки GaAs каплями In, в зависимости от температуры термообработки.

При расчете принимали ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$): $\alpha_{\text{InAs-GaAs}}^s = 8372$, $\alpha_{\text{In-As}}^l = 26729.7 - 22.1T$, $\alpha_{\text{Ga-As}}^l = 21599.7 - 38.94T$ и $\alpha_{\text{In-As}}^l = 0$ [9].

Предельное изменение состава капли при подрастворении подложки определяли на основе расчета состава, лежащего на пересечении линии ликвидуса при соответствующей температуре с линией взаимодействия In–GaAs в трехкомпонентной системе. Результаты расчета, проведенного для температурного интервала 160–500°C, показали, что подрастворение подложки при этих температурах приводит к крайне незначительному изменению состава жидкой фазы. При этом изменение состава равновесной с ней твердой фазы $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ относительно невелико (рис. 3). Согласно расчетной оценке, при изменении температуры термообработки от 160 до 500°C состав твердой фазы, кристаллизующейся из капли, может измениться от $x \approx 1$ до $x \approx 0.89$. При этом возможное изменение ширины запрещенной зоны в этом интервале составов с учетом нелинейности зависимости $E_g = f(x)$ (коэффициент прогиба равен -0.477 eV [10]) лежит в пределах от 0.36 до 0.43 eV.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что для устранения частичного слияния капель индия, образующихся на поверхности GaAs (100) при низкотемпературном разложении ТМИ,

можно использовать последующую термическую обработку образцов для испарения избыточного индия. При температурах термообработки 350–500°C изменение состава капель индия за счет подрастворения подложки мало и слабо влияет на возможное изменение состава КТ.

Авторы благодарят И.А. Рыжикова за содействие в проведении АСМ-измерений.

Список литературы

- [1] *Kim J.S., Koguchi N.* // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. N 24. P. 5893.
- [2] *Wang Z.M., Liang B., Sablon K.A.* et al. // Small. 2007. V. 3. N 2. P. 235.
- [3] *Alonso-Gonzalez P., Alen B., Fuster D.* et al. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91. P. 163 104.
- [4] *Wang Z.M., Holmes K., Mazur Y.I.* et al. // Nanoscale Res. Lett. 2006. N 1. P. 57.
- [5] *Акчурин Р.Х., Богинская И.А., Ваганова Н.Т.* и др. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. В. 1. С. 10.
- [6] *Lee J.H., Wang Zh.M., Salamo G.J.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2007. V. 19. P. 176 223.
- [7] *Lee J.H., Wang Zh.M., Kim E.S.* et al. // Nanoscale Res. Lett. 2010. V. 5. N 2. P. 308.
- [8] *Несмеянов Ан. Н.* // Давление пара химических элементов. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 367 с.
- [9] *Panish M.B., Ilegems M.* // Prog. Sol. St. Chem. 1972. V. 7. P. 39.
- [10] *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials.* 2nd edition. NY: Springer Science+Business Media Inc., 2006. 1406 p.