

## Многослойные массивы квантовых точек высокой объемной плотности

© А.М. Надточий<sup>†\*</sup>, А.С. Паюсов<sup>†\*</sup>, М.В. Максимов<sup>†\*</sup>, А.Е. Жуков<sup>†\*</sup>, О.И. Симчук<sup>†\*</sup>

\* ООО „Солар Дотс“,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

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

• Санкт-Петербургский Академический университет — научно-образовательный центр нанотехнологий  
Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 6 марта 2014 г. Принята к печати 26 марта 2014 г.)

Продемонстрирована возможность формирования многослойных (30 рядов) массивов квантовых точек InAs/GaAs с высоким структурным и оптическим качеством при малых толщинах спейсера (30–15 нм). В случае уменьшения толщины спейсера до 15 нм наблюдается значительная поляризация излучения, что говорит об электронном связывании отдельных квантовых точек за счет туннелирования.

### 1. Введение

Интенсивные исследования в области физики и технологии квантовых точек (нуль-мерных наноструктур), полученных методом самоорганизации в процессе роста, начавшиеся в 90-х годах, позволили к настоящему времени достичь впечатляющего прогресса в данной области. Наиболее значительные результаты были продемонстрированы для лазеров на основе квантовых точек (КТ) оптического диапазона 1.2–1.3 мкм: сверхнизкая пороговая плотность тока, рекордные дифференциальная эффективность и выходная мощность, высокая температурная стабильность рабочих характеристик, сверхширокие спектры лазерной генерации, высокое время жизни и др. [1].

Успехи в области лазеров, а также уникальные свойства нуль-мерных наноструктур, обусловленные наличием дискретных уровней энергии, мотивировали исследования, направленные на улучшение рабочих характеристик других оптоэлектронных приборов, в частности солнечных элементов, за счет использования квантовых точек. Действительно, использование квантовых точек открывает большие возможности для конструирования ширины запрещенной зоны и соответственно спектра поглощения в данной системе материалов при сохранении псевдоморфного характера роста. Так, например, максимальная длина волны излучения в структурах на квантовых ямах InGaAs, выращенных на подложках GaAs, составляет около 1.15 мкм, в то время как в структурах на КТ она может быть увеличена по крайней мере до 1.35 мкм. Таким образом, применение квантовых точек позволит более эффективно согласовывать спектры поглощения и постоянные решетки отдельных каскадов в солнечных элементах, а также открывает более широкие возможности для создания новых типов псевдоморфных многокаскадных фотоэлектрических преобразователей. Второе потенциальное преимущество

использования квантовых точек в солнечных элементах связано с существованием в точках дискретных уровней для электронов и дырок. Относительно медленная релаксация носителей по механизму испускания LO-фононов повышает вероятность ударной ионизации (мультиэкситонной генерации). Данный процесс, потенциально, может существенно увеличить вероятность преобразования высокоэнергичных фотонов в две или более электронно-дырочные пары [2]. Для КТ PbSe была экспериментально продемонстрирована 120% квантовая эффективность преобразования фотонов с энергией, в 4 раза превышающей край зоны поглощения КТ [3,4].

Для эффективного преобразования в электронно-дырочные пары фотонов с энергией, меньшей, чем ширина запрещенной зоны исходного материала, и соответственно для увеличения фототока солнечного элемента было предложено использовать энергетические уровни в КТ в качестве промежуточной зоны [5], что также позволит расширить спектральную чувствительность определенных каскадов при сохранении псевдоморфного роста и увеличить ток короткого замыкания фотоэлементов, а следовательно, повысить эффективность использования спектра излучения солнца.

Недавно было продемонстрировано увеличение плотности тока короткого замыкания в однопереходных фотоэлектрических преобразователях за счет дополнительного поглощения квантовыми точками длинноволновой области солнечного спектра [6–8]. Были исследованы механизмы эмиссии носителей в прототипах солнечных элементов, содержащих квантовые точки различного типа, и показано, что в случае вертикально связанных InGaAs квантовых точек в матрице GaAs их вклад в фототок сохраняется существенным даже при низких температурах (вплоть до 20 К) [9]. Полученные результаты объясняются тем, что электронное связывание квантовых точек при вертикальном складировании, возникающее при толщинах спейсерного слоя GaAs 10–15 нм, ведет к образованию мини-зон, которые обеспечивают

<sup>†</sup> E-mail: al.nadtochy@mail.ioffe.ru

эффективное туннелирование и разделение фотогенерированных носителей в массиве связанных квантовых точек.

Таким образом, вертикально связанные квантовые точки весьма перспективны для использования в фотоэлектрических преобразователях, поскольку они позволяют обеспечить высокое поглощение за счет большой объемной плотности и, кроме того, открывают возможности для конструирования энергетической структуры материала, в частности формирования мини-зон. В лазерах на квантовых точках спектрального диапазона 1.3 мкм типично используется 10 рядов КТ, разделенных спейсерами толщиной 30–35 нм [10,11]. Осаждение большого количества рядов КТ ( $> 20$ ), разделенных достаточно тонкими спейсерами GaAs, является достаточно сложной технологической задачей, поскольку может сопровождаться значительным ухудшением оптических свойств материала [12] вследствие образования дислокаций.

В данной работе мы исследуем особенности формирования квантовых точек высокой объемной плотности, их структурные и оптические свойства, а также определяем оптимальные параметры, позволяющие осуществить вертикальное складирование большого числа слоев квантовых точек при сохранении структурного и оптического качества.

## 2. Эксперимент

Структуры с вертикально-складированными квантовыми точками выращивались методом молекулярно-пучковой эпитаксии на подложках GaAs с ориентацией (001). После осаждения буферного слоя GaAs формировалась активная область на основе КТ InAs с эффективной толщиной около 0.78 нм. В качестве спейсерных слоев использовался арсенид галлия. Для проведения исследований спектроскопии фотолюминесценции активная область была ограничена с двух сторон слоями  $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ .

В процессе отработки режимов были опробованы различные конструкции активной области, которые отличались числом рядов КТ, толщиной спейсерных слоев и технологическими особенностями эпитаксиального роста. Здесь мы приведем обобщенные результаты, которые включают в себя данные от структур, синтезированных в наиболее оптимальных для эпитаксиального

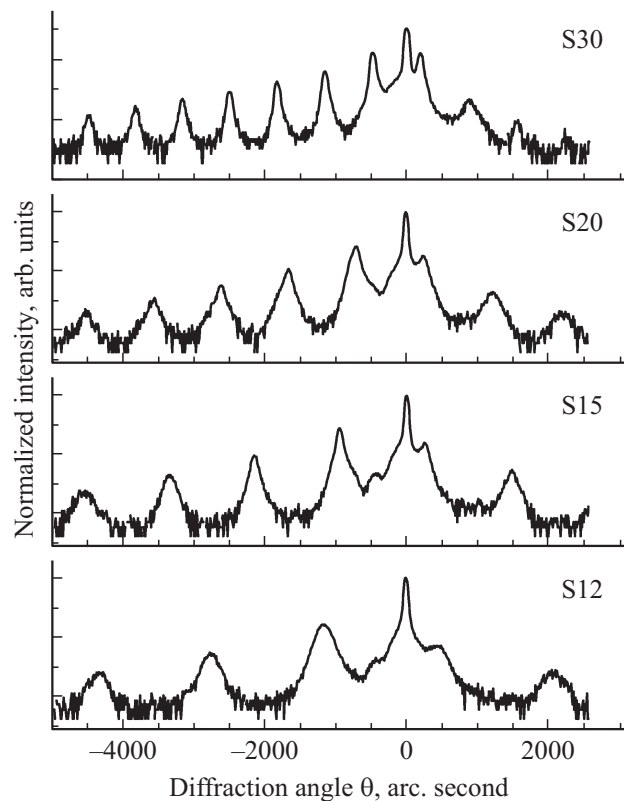


Рис. 1. Рентгеновские кривые качания.

выращивания условиях. В табл. 1 приведены данные для структур, содержащих 30 рядов КТ и отличающихся друг от друга толщиной спейсерных слоев, а также для реперной структуры (Reference), состоящей из 3 рядов КТ.

Для оценки оптического совершенства структур были использованы фотолюминесцентные (ФЛ) измерения. Возбуждение производилось с помощью  $Ag^+$ -лазера с длиной волны 514 нм и максимальной мощностью возбуждения 500 мВт. Детектирование сигнала ФЛ было произведено с помощью охлаждаемого Ge-детектора, включенного в стандартной схеме синхронного детектирования. Структурные свойства исследовались методами рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии.

Структурное совершенство структур было оценено с помощью измерения рентгеновских кривых качания ( $\theta-2\theta$ ) вблизи рефлекса (004). Спектры рентгеновской дифракции тестируемых структур приведены на рис. 1. Отчетливо видно формирование периодической структуры, обусловленной многократным чередованием рядов квантовых точек и спейсерных слоев. Расстояние между соседними пиками позволяет определить период структуры, а положение пика сверхрешетки нулевого порядка — среднее содержание индия. Ширина рентгеновских пиков является мерой структурного совершенства, а именно планарности интерфейсов периодической структуры.

Таблица 1. Параметры структур

Структура	Толщина спейсера номинальная, нм	Число рядов КТ
S30	30	30
S20	20	30
S15	15	30
S12	12	30
Reference	33	3

Таблица 2. Структурные и оптические характеристики исследуемых образцов

Структура	Период сверхрешетки, вычисленный, нм	Ширина рентгеновского пика (SL-1) $\delta\theta$ , угл. сек	Эффективная толщина InAs, нм	Интегральная интенсивность фотолуминесценции, % *
S30	28.9	73.7	0.77	31.3
S20	19.9	108.3	0.77	83.3
S15	15.8	75.72	0.83	55.6
S12	12.0	218.9	0.80	5.1

Примечание. \* Интенсивность ФЛ образцов нормирована на интенсивность реперной структуры.

Результаты анализа рентгеновских кривых качания сведены в табл. 2. Как видно, период сверхструктуры, вычисленный из данных рентгеновского анализа, хорошо согласуется с номинальной толщиной спейсерных слоев (отклонение не превышает 5%). Содержание InAs в одном периоде структуры также согласуется в пределах не хуже 7% с эффективной толщиной InAs, использованной для формирования слоя КТ. Ширина рентгеновских пиков (определенная с помощью подгонки первого пика сверхструктуры к лоренцевой форме) практически не зависит от толщины спейсера в диапазоне 15–30 нм, однако демонстрирует двукратное возрастание при уменьшении толщины спейсерного слоя до 12 нм (рис. 1). Это свидетельствует о нарушении планарности интерфейсов в структуре с тонкими спейсерами.

Образцы были исследованы при помощи просвечивающей электронной микроскопии в режиме темного поля. Изображения для структур S15 и S12 приведены на рис. 2. В структурах с толщиной спейсера 20 нм (и менее) отчетливо наблюдается вертикальное упорядочение квантовых точек соседних рядов. В структуре с толщиной спейсера 30 нм вертикальное упорядочение наблюдалось частично. Расстояние между соседними колоннами КТ в среднем составляет около 50 нм, что позволяет оценить поверхностную плотность КТ равной

$4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ , т.е. типичную для массивов квантовых точек величину. В структурах с толщиной спейсера 15 нм и более не наблюдается формирования дефектов, вызванных КТ (в некоторых случаях видны дефекты скола). В структуре с толщиной спейсера 12 нм отчетливо видно формирование дефектов, обусловленное слиянием соседних колонн квантовых точек (рис. 2).

Для исследования оптического качества структур было проведено сравнение их интегральных интенсивностей ФЛ с интенсивностью реперной структуры, оптический квантовый выход которой принят за 100% (Reference). Как видно из табл. 2, интегральная интенсивность структуры со спейсером 20 нм составляет 83.3%, что говорит о ее высоком оптическом совершенстве. Таким образом, спейсеры толщиной 20 нм являются оптимальными с точки зрения оптического совершенства. Как более толстые, так и более тонкие спейсерные слои приводят к снижению интенсивности сигнала ФЛ. При уменьшении толщины спейсера до 12 нм наблюдается резкое падение интенсивности ФЛ.

Нами были проведены измерения степени поляризации излучения КТ, направленные на изучение возможности туннельной связи между КТ. Для одиночных КТ величина поляризации, как правило, не превышает 2%. Известно, что электронное связывание возможно при расстояниях между соседними КТ, сравнимых с боровским радиусом экситона (10 нм), и приводит к модификации волновых функций локализованных в КТ электронов и дырок и, в частности, к возникновению поверхностной поляризации излучения ФЛ [13,14].

На рис. 3,а приведены зависимости интегральной интенсивности излучения ФЛ от угла поворота анализатора для образцов S30, S20 и S15 при нормальной регистрации сигнала ФЛ с поверхности образцов (для структуры S12 такие исследования не проводились ввиду слабого сигнала ФЛ). Приведенные зависимости были получены по компенсационной схеме: измерения проводились для двух взаимно перпендикулярных положений образца, после чего результаты усреднялись. Это позволило исключить паразитную поляризацию измерительной установки. В результате аппроксимации данных функцией  $\cos^2(\alpha)$  была рассчитана степень поляризации излучения образцов. Как видно из рис. 3,а, анизотропия излучения монотонно возрастает с уменьшением спейсера между слоями КТ и достигает значения 14%

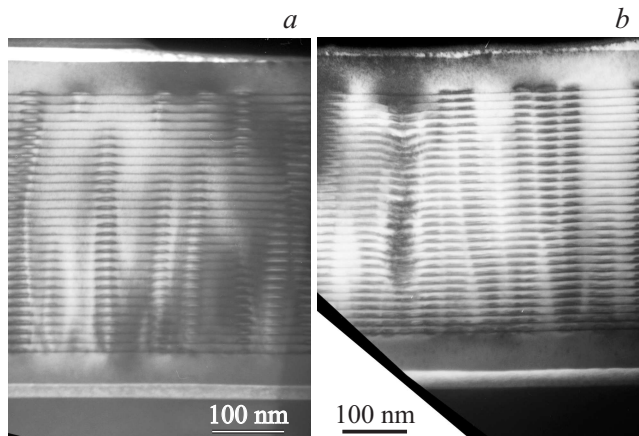
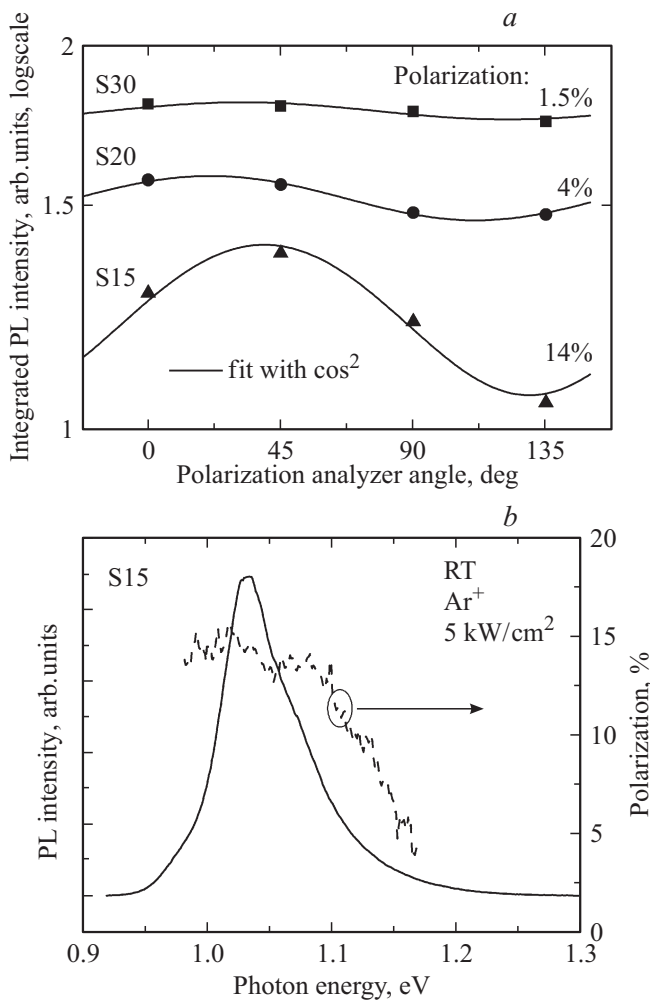


Рис. 2. Изображения сколов структур S15 (а) и S12 (б), полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии в режиме темного поля.



**Рис. 3.** *a* — зависимость интегрального сигнала фотолуминесценции образцов S30–S15 от угла поворота анализатора и аппроксимация экспериментальных точек с помощью функции  $\cos^2(\alpha)$ , также указана рассчитанная степень поляризации; *b* — спектр ФЛ и спектральная зависимость степени поляризации для образца S15.

для структуры S15 со спейсером 15 нм. Такое высокое значение степени поляризации позволяет предполагать латеральное или вертикальное электронное связывание КТ в этом образце. В пределах ширины пика люминесценции на половине высоты поляризация излучения очень слабо зависит от длины волны излучения (рис. 3, *b*), что говорит о том, что поляризация всех КТ в неоднородно уширенном ансамбле примерно одинакова.

### 3. Заключение

Продемонстрирована возможность формирования многослойных (30 рядов КТ) массивов квантовых точек, обладающих высокой квантовой эффективностью. При поверхностной плотности  $4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ , типичной для стандартных режимов формирования КТ, исследуемые структуры демонстрируют возможность увеличения

количества квантовых точек в активной области оптоэлектронных приборов в 2–3 раза по сравнению со стандартными структурами за счет соответствующего увеличения числа рядов КТ.

Проведены структурные и оптические исследования с помощью методов фотолуминесценции, рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии, не наблюдается образования дефектов вплоть до спейсерных слоев толщиной 15 нм. Данные, полученные с помощью рентгеновских кривых качания, демонстрируют высокую планарность интерфейсов в этих структурах. Интенсивность люминесценции остается на приемлемо высоком уровне, достигая 83% (относительно интенсивности контрольного образца) в структуре со спейсерами толщиной 20 нм. Обнаружен эффект электронного связывания КТ для спейсеров менее 15 нм и, как следствие, значительная поляризация излучения массива КТ. Полученные результаты могут быть использованы для формирования поглощающей области солнечных элементов, а также в других устройствах, в которых требуется высокое значение коэффициента поглощения/усиления.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований, а также программе фундаментальных исследований президиума РАН.

### Список литературы

- [1] А.Е. Жуков, М.В. Максимов, А.Р. Ковш. ФТП, **46** (10), 1249 (2012).
- [2] A.J. Nozik. *Physica E*, **14**, 115 (2002).
- [3] R.D. Schaller, V.I. Klimov. *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 186 601 (2004).
- [4] D. Qi, M. Fischbein, M. Drndic, S. Selmic. *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 093 103 (2005).
- [5] A. Luque, A. Marti. *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 5014 (1997).
- [6] A. Marti et al. *28th IEEE Photovoltaic Special Conf.* (2000) p. 940.
- [7] С.А. Блохин, А.В. Сахаров, А.М. Надточий, А.С. Паюсов, М.В. Максимов, Н.Н. Леденцов, А.Р. Ковш, С.С. Михрин, В.М. Лантратов, С.А. Минтаиров, Н.А. Калужный, М.З. Шварц. ФТП, **43** (4), 537 (2009).
- [8] S.M. Hubbard, C.D. Cress, C.G. Bailey, R.P. Raffaele, S.G. Bailey, D.M. Wilt. *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 123 512 (2008).
- [9] Е.С. Шаталина, С.А. Блохин, А.М. Надточий, А.С. Паюсов, А.В. Савельев, М.В. Максимов, А.Е. Жуков, А.Р. Ковш, С.С. Михрин, В.М. Устинов. ФТП, **44** (10), 1348 (2010).
- [10] А.Е. Zhukov, A.R. Kovsh, S.S. Mikhrin, A.P. Vasil'ev, E.S. Semenova, N.A. Maleev, V.M. Ustinov, M.M. Kulagina, E.V. Nikitina, I.P. Soshnikov, Yu.M. Shernyakov, D.A. Livshits, N.V. Kryzhanovskaya, D.S. Sizov, M.V. Maximov, A.F. Tsatsul'nikov, N.N. Ledentsov, D. Bimberg, Zh.I. Alferov. *Physica E: Low-dim. Systems and Nanostruct.*, **17**, 589 (2003).
- [11] M.V. Maximov, V.M. Ustinov, A.E. Zhukov, N.V. Kryzhanovskaya, A.S. Payusov, I.I. Novikov, N.Yu. Gordeev, Yu.M. Shernyakov, I. Krestnikov, D. Livshits, S. Mikhrin, A. Kovsh. *Semicond. Sci. Technol.*, **23** (10), 105 004 (2008).

- [12] А.Ф. Цацульников, А.Ю. Егоров, А.Е. Жуков, А.Р. Ковш, В.М. Устинов, Н.Н. Леденцов, М.В. Максимов, Б.В. Воловик, А.А. Суворова, Н.А. Берг, П.С. Копьев. ФТП, **31** (7), 851 (1997).
- [13] P. Yu, W. Langbein, K. Leosson, J.M. Hvam, N.N. Ledentsov, D. Bimberg. Phys. Rev. B, **60** (24), 16 680 (1999).
- [14] С.А. Блохин, А.М. Надточий, А.А. Красивичев, Л.Я. Карачинский, А.П. Васильев, М.В. Максимов, А.Е. Жуков, Н.Н. Леденцов, В.М. Устинов. Письма ЖТФ, **36** (23), 24 (2010).

Редактор А.Н. Смирнов

## Arrays of stacked quantum dots of high volumetric density

A.M. Nadtochiy,<sup>\*+•</sup> A.S. Payusov,<sup>•+</sup>  
M.V. Maximov,<sup>+\*•</sup> A.E. Zhukov,<sup>•\*+</sup> O.I. Simchuk<sup>+•</sup>

\* ООО „Solar Dots“

194021 St. Petersburg, Russia

+ Ioffe Physical-Technical Institute

of the Russia Academy of Sciences

194021 St. Petersburg, Russia

• St. Petersburg Academic University —

Nanotechnology Research and Education Centre

of the Russia Academy of Sciences

194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** Using thin spacers (30–15 nm) stacked (30 layers), high structural and optical quality InAs/GaAs quantum-dots were realized. In case of 15 nm spacer significant polarization of radiation is observed indicating electronic coupling between separate quantum dots.