Влияние локальных дефектов структуры на преципитацию As вблизи квантовых точек InAs в матрице GaAs

© В.Н. Неведомский^{+¶}, Н.А. Берт⁺, В.В. Чалдышев⁺•, В.В. Преображенский^{*}, М.А. Путято^{*}, Б.Р. Семягин^{*}

⁺ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,

194021 Санкт-Петербург, Россия

* Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук,

630090 Новосибирск, Россия

• Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,

(Получена 24 апреля 2014 г. Принята к печати 12 мая 2014 г.)

Проведены электронно-микроскопические исследования структур GaAs, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии и содержащих массивы полупроводниковых квантовых точек InAs и металлических квантовых точек As. Массив квантовых точек InAs формировался по механизму Странского-Крастанова и состоял из 5 слоев вертикально сопряженных квантовых точек, разделенных спейсером GaAs толщиной 5 нм. Массив квантовых точек As формировался в обогащенном мышьяком слое GaAs, выращенном при низкой температуре поверх массива квантовых точек InAs, путем постростовых отжигов при температурах 400-600°C в течение 15 мин. Обнаружено, что в процессе выращивания структуры вблизи квантовых точек InAs образуются дефекты несоответствия, представляющие собой 60-градусные или краевые дислокации, лежащие в плоскостях гетероинтерфейса полупроводниковых квантовых точек и прорастающие к поверхности сквозь слой "низкотемпературного" GaAs. Наличие таких дефектов структуры приводит к формированию квантовых точек As вблизи середины сопряженных квантовых точек InAs за пределами слоя "низкотемпературного" GaAs.

Формирование массивов наноразмерных включений различной природы в полупроводниковых матрицах является эффективным методом создания метаматериалов, обладающих уникальными свойствами [1]. Примером таких материалов является арсенид галлия, выращиваемый методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) при низкой температуре (LT-GaAs) [2]. LT-GaAs содержит большое количество сверхстехиометрического мышьяка, самоорганизация которого при отжиге после роста приводит к формированию в кристаллической полупроводниковой матрице GaAs развитой системы наноразмерных включений полуметалла As (металлических квантовых точек, МКТ) [2,3]. Такой материал обладает рядом уникальных свойств, в частности большим удельным электрическим сопротивлением [4] и ультракоротким временем жизни носителей заряда [5-7].

Другим типом нановключений в кристаллической матрице GaAs являются полупроводниковые квантовые точки (ПКТ) InAs. Такие объекты создаются в процессе МЛЭ на поверхности GaAs путем самоорганизации по механизму Странского-Крастанова и затем заращиваются слоем GaAs [8].

Несмотря на то что самоорганизация МКТ As и ПКТ InAs реализуется в рамках одной технологии — МЛЭ, совместить эти процессы и создать массивы МКТ As и ПКТ InAs в непосредственной близости друг от друга оказывается весьма непростой задачей [9–11]. Было обнаружено [9], что заращивание слоя ПКТ InAs арсенидом галлия при низкой температуре приводит к формированию дислокационных V-образных дефектов.

Такие дефекты, в свою очередь, создают каналы для ускоренной диффузии избыточного мышьяка к поверхности, что препятствует формированию системы МКТ в объеме GaAs. Для устранения этого явления в работе [10] было предложено использовать тонкий буферный слой GaAs, закрывающий систему ПКТ InAs перед наращиванием слоя LT-GaAs. Такой подход оказался очень эффективным для устранения дислокационных дефектов, однако в полученных структурах было обнаружено новое явление — ускоренная миграция МКТ Аѕ из области их нуклеации в LT-GaAs в область ПКТ InAs. При этом микроструктура одиночных и сдвоенных слоев ПКТ InAs оказывается полностью разрушенной. Причиной ускоренной миграции на стадии коалесценции МКТ As являются неоднородные встроенные упругие поля, индуцируемые ПКТ InAs в матрице GaAs. Для устранения нежелательной диффузии МКТ As за пределы слоя LT-GaAs в работе [11] были использованы тонкие буферные слои AlAs, отделявшие область LT-GaAs от слоя ПКТ InAs. Эффективность этого подхода оказалась, однако, ограниченной. Во-первых, тонкий слой AlAs не выглаживал в достаточной степени рельеф поверхности роста, что в некоторых случаях вызывало формирование дислокационных V-образных дефектов. Во-вторых, в области вершин ПКТ InAs буферный слой AlAs истончался. Концентрация упругих напряжений и пониженная толщина барьерного слоя AlAs вблизи вершин квантовых точек InAs приводили к локальным прорывам барьера и диффузии квантовых точек As в область сопряженных пар квантовых точек InAs при высоких температурах отжига.

¹⁹⁵²⁵¹ Санкт-Петербург, Россия

[¶] E-mail: nevedom@mail.ioffe.ru

В данной работе мы исследовали новый подход к формированию пространственно-связанных массивов МКТ As и ПКТ InAs в матрице GaAs. Этот подход состоял в создании 5 слоев вертикально-связанных ПКТ InAs с тем расчетом, чтобы ускоренная исходящая диффузия МКТ As, структурно видоизменяя ближайший слой ПКТ InAs, не достигла бы более глубоких слоев. Тем самым возникает возможность создания близко расположенных групп МКТ As и ПКТ InAs.

Образцы GaAs с ПКТ InAs и МКТ As были выращены методом МЛЭ на подложках полуизолирующего GaAs с ориентацией $(001) \pm 0.5^{\circ}$. Процесс роста структур контролировался по картине дифракции быстрых электронов на отражение (RHEED). Сначала на подложке выращивался слой GaAs при температуре 580°С. Затем температура подложки понижалась до 460°С и осаждались 3 монослоя (МС) InAs со скоростью 0.05 MC/с. Плотность потока As₄ составляла $P_{As_4} = 1 \cdot 10^{15} \, \text{ат/см}^2 \cdot \text{с}$, что при температуре 460°C соответствовало условиям стабилизации поверхности InAs мышьяком. Срыв псевдоморфного роста и формирование квантовых точек происходили при толщине слоя InAs, равном 1.9-2 МС. Сформированный первый слой с ПКТ InAs заращивался слоем арсенида галлия при температуре 460°С. В процессе заращивания точечные рефлексы пропадали и появлялись следы основных рефлексов. После осаждения 5 нм GaAs на дифракционной картине наблюдались как основные, так и сверхструктурные рефлексы. Таким образом, формировалось 5 слоев ПКТ InAs, разделенных слоями GaAs толщиной 5 нм. Последний слой InAs также заращивался слоем GaAs толщиной 5 нм. Затем температура подложки понижалась до 150°С и выращивался слой LT-GaAs толщиной 0.1 мкм. После роста на поверхность при этой же температуре осаждался защитный поверхностный слой, состоящий из 5 нм AlAs и 5 нм GaAs. Слой AlAs вводился как барьер, ограничивающий диффузию избыточного мышьяка к поверхности гетероструктуры при высокотемпературном отжиге. Слой GaAs служил для защиты AlAs от окисления атмосферным кислородом. В образце BP2440 на границе раздела высокотемпературной и низкотемпературной частей структуры дополнительно осаждался 1 MC GaSb. Этот *б*-слой GaSb служил прекурсором для гетерогенной нуклеации МКТ As при постростовом отжиге [12]. В образце ВР 2437 слой GaSb отсутствовал.

Выращенные структуры кололи на 4 части, 3 из них отжигали в установке МЛЭ в потоке As_4 . Время такого отжига составляло ~ 15 мин, а температура составляла 400, 500 или 600°С.

Концентрация избыточного мышьяка в слоях LT-GaAs определялась из исследований оптического поглощения в ближнем инфракрасном диапазоне. Исследования проводились с помощью источника света LS-1 и мини-спектрометра NIRQUEST производства Осеап Орtics. Измеренные коэффициенты поглощения составили на длине волны 1 мкм для образца BP2437 $\alpha = 15\,000$ см⁻¹ и для образца BP2440 $\alpha = 12\,000$ см⁻¹.



Рис. 1. Темнопольное изображение поперечного сечения неотожженного образца, полученное в двулучевых условиях с действующим дифракционным вектором $\mathbf{g} = [002]$. 5-слойные стопки ПКТ InAs отмечены вертикальными белыми стрелками, черными стрелками I отмечены дефекты несоответствия, меняющие плоскость залегания $\{111\}$ на сопряженное семейство плоскостей $\{111\}$, черными стрелками 2 отмечены дефекты несоответствия, расположенные в одной из плоскостей $\{111\}$.

Согласно калибровке [13], концентрация антиструктурных дефектов мышьяка (As_{Ga}) в образце BP2437 равна $(1.15 \pm 0.12) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, а в образце BP2440 $(0.92 \pm 0.09) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Некоторое различие отклонений от стехиометрии в исследованных образцах скорее всего связано с небольшой разницей температур роста слоев LT-GaAs [2].

Исследования микроструктуры образцов проводились методом просвечивающей электронной микроскопии. Образцы для электронной микроскопии были подготовлены в поперечном сечении по общепринятой процедуре с использованием механического шлифования—полирования и финишного распыления ионами Ar⁺ с энергией 4 кэВ под скользящим углом к поверхности. При исследовании в электронном микроскопе применялся режим дифракционного контраста в двулучевых условиях.

Изучение образца, не подвергавшегося постростовому отжигу, показало, что в нем сформированы 5 слоев ПКТ InAs, пространственное расположение которых таково, что ПКТ в каждом последующем слое располагаются над ПКТ нижележащего слоя. Пример изображения поперечного сечения образца приведен на рис. 1, на котором ПКТ InAs наблюдаются за счет смешанного "химическо"-деформационного контраста, типичного для ПКТ InAs в матрице GaAs при использовании двулучевых условий с действующим дифракционным вектором $\mathbf{g} = [002]$. Над 5-слойным массивом ПКТ InAs виден тонкий слой GaSb, который имеет светлый контраст и выше которого располагается GaAs, выращенный при пониженной температуре, 150°С.



Рис. 2. Темнопольное изображение поперечного сечения образца после отжига при 600°С, полученное в двулучевых условиях с действующим дифракционным вектором $\mathbf{g} = [002]$. 5-слойные стопки ПКТ InAs отмечены вертикальными белыми стрелками, черными стрелками отмечены МКТ As и дефекты несоответствия *D*.

Вблизи некоторых вертикальных цепочек (стопок) ПКТ InAs выявляются протяженные структурные дефекты, возникшие, очевидно, вследствие релаксации напряжений несоответствия, расположенные в плоскостях $\{111\}$ и проникающие сквозь тонкий слой GaSb в толщу верхнего слоя LT-GaAs. Часть таких дефектов (обозначены *1* на рис. 1) меняет плоскость залегания от одного семейства $\{111\}$ на другое семейство плоскостей $\{111\}$. Другие дефекты несоответствия наблюдаются лежащими только в одном семействе плоскостей $\{111\}$ (обозначены *2* на рис. 1).

Образцы, прошедшие постростовой отжиг, также исследовались в поперечном сечении. Пример изображения поперечного сечения того же образца, что и на рис. 1, после отжига при температуре 600°C в течение 15 мин представлен на рис. 2. На изображении содержатся те же особенности контраста, связанные с наличием ПКТ InAs и дефектов несоответствия, что и в образце до отжига, однако не наблюдается яркого контраста от тонкого затравочного слоя GaSb, что связано, по-видимому, с его сильным размытием в результате ускоренной диффузии, присущей нестехиометрическому LT-GaAs [14]. По характерному контрасту и наличию муара обнаруживаются МКТ As размером ~ 8 нм, образовавшиеся при отжиге в результате преципитации избыточного мышьяка в LT-GaAs и расположенные вблизи некоторых стопок ПКТ InAs. При этом отдельные МКТ As ожидаемо локализованы у вершины многослойных ПКТ InAs (см. МКТ As в левой части рис. 2), что объясняется стремлением избыточного As диффундировать из вышележащего слоя LT-GaAs в область наибольших растягивающих деформаций в матрице GaAs, сосредоточенных в ближайшей окрестности ПКТ InAs. Кроме того, может сказываться роль затравочного слоя GaSb, на котором должно происходить преимущественное гетерогенное зарождение преципитатов As [12]. Однако другие МКТ Аѕ наблюдаются расположенными в середине стопки ПКТ InAs (см. МКТ Аѕ в правой части рис. 2). Такое расположение МКТ Аѕ характерно для тех ПКТ InAs, вблизи которых обнаруживаются дефекты несоответствия.

Хотя детальный анализ дефектов несоответствия не входил в задачу настоящей работы, их появление и возможное влияние на локализацию МКТ As относительно ПКТ InAs приводит к необходимости обсудить общее строение этих дефектов. Механизмы релаксации упругих напряжений несоответствия в системе матрица-квантовая точка достаточно подробно исследованы теоретически и экспериментально (см., например, обзор в [15]). Показано [16-19], что при релаксации внутренних напряжений в системе ПКТ InAs-матрица GaAs происходит генерация от одного до трех типов дефектов несоответствия: дефектов упаковки, лежащих в одной-четырех плоскостях {111}, V-образных дислокаций и дислокационных петель. Контраст, наблюдаемый на исследованных нами структурах, соответствует дислокациям. Для определения типа дислокаций использовался общепринятый критерий погасания контраста от дислокации $(\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}) = 0$, где \mathbf{g} — дифракционный вектор, **b** — вектор Бюргерса. Серия изображений одного и того же участка в двулучевых условиях с различным дифракционным вектором приведена на рис. 3.

Из рис. 3, b можно видеть, что контраст от дислокаций, лежащих в плоскости (111), исчезает при $g = [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$. Аналогично из рис. 3, *d* следует, что погасание контраста от дислокаций, лежащих в плоскости (111), происходит при $\mathbf{g} = [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$. Таким образом, анализ этих изображений показывает, что вектор Бюргерса b дислокаций, наблюдаемых в противоположно наклоненных кристаллографических плоскостях {111}, лежит в тех же плоскостях {111}. Таким образом, можно полагать, что это дислокации с вектором Бюргерса (1/2)a(101), которые обладают минимальной энергией среди полных дислокаций в алмазной и сфалеритной решетках и плоскостями скольжения которых являются плоскости {111}. Изгибаясь в плоскости интерфейса (001), такие дислокации создают сегменты дислокаций несоответствия с направлениями дислокационных линий (110). На этих сегментах угол между вектором Бюргерса и вектором дислокационной линии составляет 60°. Такие дислокации являются наиболее распространенными дислокациями несоответствия в кристаллах с решетками алмаза и сфалерита и, в частности, в гетероструктурах InAs/GaAs с квантовыми точками [19]. На сегментах таких дислокаций, идущих от интерфейса к поверхности, дислокационная линия, лежащая в плоскости скольжения {111}, приблизительно следует направлению $\xi = \langle 112 \rangle$. Это можно видеть на проекции (111), представленной на рис. 3, а, где соответствующий дифракционный контраст располагается непосредственно над стопками ПКТ (на рисунке не отмечен). Этот контраст пропадает в условиях $\mathbf{g} = [\bar{1}\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ (рис. 3, *d*) в полном соответствии с



Рис. 3. Темнопольные изображения поперечного сечения $(1\overline{1}0)$ образца, полученные в двулучевых условиях с различными действующими дифракционными векторами: $a - \mathbf{g} = [002]$, $b - \mathbf{g} = [\overline{1}\overline{1}1]$, $c - \mathbf{g} = [\overline{2}\overline{2}0]$, $d - \mathbf{g} = [\overline{1}\overline{1}\overline{1}]$. *1, 2* — дислокации в противоположно наклоненных системах плоскостей {111}.

правилом ($\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}$) = 0, когда $\mathbf{b} = (1/2)a[10\bar{1}], \xi = [\bar{1}12], a$ плоскостью скольжения является плоскость ($\bar{1}1\bar{1}$). Угол между вектором Бюргерса и вектором дислокационной линии на этом сегменте составляет 30°.

Следует отметить, что 30-градусные дислокации не могут изменять плоскость скольжения подобно тому, как это делают дислокации, обозначенные I на рис. 1. Такое изменение плоскости скольжения, однако, возможно для краевых дислокаций с вектором Бюргерса $\mathbf{b} = (1/2)a[1\bar{1}0]$, плоскостями скольжения которых являются как плоскости (111), так и (11 $\bar{1}$). Формирование дислокаций несоответствия на основе краевых дислокаций является энергетически более выгодным по сравнению с 60-градусными дислокаций лежит в плоскости гетероинтерфейса. Атомный механизм формирования таких краевых дислокаций в сильно напряженных островках InGaAs на подложках GaAs был рассмотрен в работе [16].

Энергия активации диффузии по дислокациям составляет примерно 0.6—0.7 таковой для диффузии по решетке [20], и диффузия по дислокациям способна определять кинетику сегрегации на границах зерен или кинетику зарождения и роста преципитатов, особенно в наноразмерных структурах [21–23]. Так как 60-градусные дислокации несоответствия в исследуемых нами структурах обычно имеют конфигурацию, состоящую из ко-

Физика и техника полупроводников, 2014, том 48, вып. 11

роткого отрезка, лежащего параллельно интерфейсу, в нашем случае вблизи середины ПКТ InAs, и расходящихся от него в сторону поверхности двух 30-градусных сегментов в плоскости (11) или (111), они служат диффузионными каналами, по которым избыточный мышьяк из слоя LT-GaAs поступает в область середины ПКТ InAs, где и происходит зарождение и дальнейший рост МКТ As. Такой же механизм ускоренной диффузии по дислокационным каналам может реализоваться и для краевых дислокаций.

Таким образом, в результате электронно-микроскопических исследований структур на основе GaAs, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии и содержащих массив 5-слойных вертикально сопряженных ПКТ InAs и массив МКТ As, обнаружено, что в процессе выращивания структуры вблизи середины ПКТ InAs образуются дефекты несоответствия, представляющие собой 60-градусные или краевые дислокации, лежащие в плоскости гетероинтерфейса и прорастающие к поверхности по плоскостям {111}. Такие дислокации служат каналами ускоренной диффузии избыточного мышьяка, что приводит к формированию МКТ As вблизи середины сопряженных ПКТ InAs за пределами слоя LT-GaAs.

Работа выполнена по программе фундаментальных исследований президиума РАН № 24 "Фундаментальные основы технологий наноструктур и наноматериалов".

Список литературы

- [1] М.Г. Мильвидский, В.В. Чалдышев. ФТП, 32, 513 (1998).
- [2] Н.А. Берт, А.И. Вейнгер, М.Д. Вилисова, С.И. Голощапов, И.В. Ивонин, С.В. Козырев, А.Е. Куницын, Л.Г. Лаврентьева, Д.И. Лубышев, В.В. Преображенский, Б.Р. Семягин, В.В. Третьяков, В.В. Чалдышев, М.П. Якубеня. ФТТ, 35, 2609 (1993).
- [3] M.R. Melloch, N. Otsuka, J.M. Woodall, A.C. Warren, J.L. Freeouf. Appl. Phys. Lett., 57, 1531 (1990).
- [4] M.R. Melloch, J.M. Woodall, E.S. Harmon, N. Otsuka, F.H. Pollak, D.D. Nolte, R.M. Feenstra, M.A. Lutz. Ann. Rev. Mater. Sci, 25, 547 (1995).
- [5] S. Gupta, M.Y. Frankel, J.A. Valdmanis, J.F. Whittaker, G.A. Mourou, F.W. Smith, A.R. Calawa., Appl. Phys. Lett., 59, 3276 (1991).
- [6] А.А. Пастор, П.Ю. Сердобинцев, В.В. Чалдышев. ФТП, 46, 637 (2012).
- [7] А.А. Пастор, У.В. Прохорова, П.Ю. Сердобинцев, В.В. Чалдышев, М.А. Яговкина. ФТП, 47, 1144 (2013).
- [8] N. Cherkashin, S. Reboh, M.J. Hytch, A. Claverie, V.V. Preobrazhenskii, M.A. Putyato, B.R. Semyagin, V.V. Chaldyshev. Appl. Phys. Lett., **102**, 173 115 (2013).
- [9] В.Н. Неведомский, Н.А. Берт, В.В. Чалдышев, В.В. Преображенский, М.А. Путято, Б.Р. Семягин. ФТП, 43, 1662 (2009).
- [10] В.Н. Неведомский, Н.А. Берт, В.В. Чалдышев, В.В. Преображенский, М.А. Путято, Б.Р. Семягин. ФТП, 45, 1642 (2011).
- [11] В.Н. Неведомский, Н.А. Берт, В.В. Чалдышев, В.В. Преображенский, М.А. Путято, Б.Р. Семягин. ФТП, 47, 1196 (2013).
- [12] N.A. Bert, V.V. Chaldyshev, A.A. Suvorova, V.V. Preobrazhenskii, M.A. Putyato, B.R. Semyagin, P. Werner. Appl. Phys. Lett., 74, 1588 (1999).
- [13] G.M. Martin. Appl. Phys. Lett., 39, 747 (1981).
- [14] V.V. Chaldyshev, N.A. Bert, Yu.G. Musikhin, A.A. Suvorova,
 V.V. Preobrazhenskii, M.A. Putyato, B.R. Semyagin,
 P. Werner, U. Gösele. Appl. Phys. Lett., **79**, 1294 (2001).
- [15] N.A. Bert, V.V. Chaldyshev, A.L. Kolesnikova, A.E. Romanov. In: *Self-assembled quantum dots*, ed. by Z.M. Wang (N.Y., Springer, 2008) p. 297.
- [16] Y. Chen, X.W. Lin, Z. Liliental-Weber, J. Washburn, J.F. Klem, J.Y. Tsao. Appl. Phys. Lett., 68, 111 (1996).
- [17] L. Nasi, C. Bocchi, F. Germini, M. Prezioso, E. Gombia, R. Mosca, P. Frigeri, G. Trevisi, L. Seravalli, S. Franchi. J. Mater. Sci: Mater. Electron., **19**, 96 (2008).
- [18] V.V. Chaldyshev, N.A. Bert, A.L. Kolesnikova, A.E. Romanov. Phys. Rev. B, **79**, 233 304 (2009).
- [19] K. Sears, J. Wong-Leung, H.H. Tan, C. Jagadish. J. Appl. Phys., 99, 113 503 (2006).
- [20] R.W. Ballufi, A.V. Granato. In: *Dislocations in solids*, ed. by F.R.N. Nabarro (Amsterdam, Elsevier/North-Holland, 1979) v. 4, p. 1.
- [21] A. Varschavsky, E. Donoso. Mater. Lett., 31, 239 (1997).
- [22] B.W. Kempshall, B.I. Prenitzer, L.A. Giannuzzi. Scripta Mater., 47, 447 (2002).
- [23] R.E. Le Gall, G. Saindrenan. Interface Sci., 11, 59 (2003).

Редактор Л.В. Шаронова

Influence of local structure defects on the precipitation of As near quantum dots InAs in GaAs matrix

V.N. Nevedomskiy⁺, N.A. Bert⁺, V.V. Chaldyshev⁺, V.V. Preobrazhenskiy^{*}, M.A. Putyato^{*}, B.R. Semyagin^{*}

⁺ loffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia
* Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 630090 Novosibirsk, Russia
• St. Petersburg State Polytechnical University, 195251 St. Petersburg, Russia

Abstract Electron microscopy was utilized to study GaAs structures grown by molecular-beam epitaxy and containing arrays of semiconducting quantum dots (SQDs) InAs and metallic quantum dots (MQDs) As. The array of InAs SQDs was formed by the Stranski–Krastanow mechanism. It consisted of vertically stacking 5 layers of SQDs separated by a 5 nm thick spacer. An array of MQDs was formed in the arsenic-rich layer of low-temperatute-grown GaAs by post-growth anneals at 400–600°C for 15 min. It was determined that the misfit defects were formed near InAs quantum dots stack. The misfit defects are 60° or edge dislocations lying at the heterointerface planes of InAs quantum dots and penetrating to the surface through the low-temperature-grown GaAs layer. The presence of such misfit defects in the structure leads to the formation of As MQD near the middle of InAs SQD stack outside the low-temperature-grown GaAs layer.