

# Пространственно-коррелированные двумерные массивы полупроводниковых и металлических квантовых точек в гетероструктурах на основе GaAs

© В.Н. Неведомский<sup>†</sup>, Н.А. Берт<sup>+</sup>, В.В. Чалдышев<sup>+‡</sup>, В.В. Преображенский\*, М.А. Путьято\*, Б.Р. Семягин\*

<sup>+</sup> 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

<sup>‡</sup> Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, 195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 3 июня 2015 г. Принята к печати 5 июня 2015 г.)

Методом молекулярно-лучевой эпитаксии в едином процессе получены гетероструктуры на основе GaAs, содержащие двумерные массивы полупроводниковых квантовых точек (ПКТ) InAs и металлических квантовых точек (МКТ) AsSb. Двумерный массив МКТ AsSb был сформирован путем низкотемпературной эпитаксии, обеспечивающей большой избыток мышьяка в эпитаксиальном слое GaAs. При выращивании последующих слоев при более высокой температуре избыточный мышьяк формировал наноразмерные включения — МКТ в матрице GaAs. Двумерный массив таких МКТ формировался путем  $\delta$ -легирования низкотемпературного слоя GaAs сурьмой, являющейся прекурсором для гетерогенной нуклеации МКТ и аккумулирующей в них, образуя металлический сплав AsSb. Двумерный массив ПКТ InAs формировался по механизму Странского–Крастанова на поверхности GaAs. В промежутке между массивами ПКТ и МКТ выращивался барьерный слой AlAs толщиной 3 нм. Полное расстояние между массивами ПКТ и МКТ составляло 10 нм. Электронно-микроскопические исследования структуры показали, что расположение МКТ и ПКТ в двумерных массивах является пространственно-коррелированным. Причиной пространственной корреляции, по-видимому, являются поля упругих деформаций и напряжений, создаваемые в матрице GaAs как МКТ AsSb, так и ПКТ InAs.

## 1. Введение

Формирование массивов наноразмерных включений в полупроводниковых матрицах является эффективным методом создания метаматериалов и структур, обладающих уникальными свойствами [1]. Например, создание в кристаллической матрице GaAs системы нановключений As (металлических квантовых точек, МКТ) [2,3] позволяет получить материал с ультракоротким временем жизни неравновесных носителей заряда [4–6]. Формирование в кристаллической матрице GaAs системы полупроводниковых квантовых точек (ПКТ), например ПКТ InAs [7,8], позволяет контролируемо создавать локализованные состояния внутри запрещенной зоны, обеспечивающие высокую эффективность излучательной рекомбинации носителей заряда [9]. Формирование МКТ и ПКТ в непосредственной близости друг от друга открывает возможности для создания гибридных структур, в которых может возникать взаимодействие между экситонными и плазмонными возбуждениями в электронной системе.

## 2. Образцы гибридных структур

Создание гибридных структур является непростой задачей, поскольку технологии формирования ПКТ и

МКТ существенно различаются. Одним из возможных подходов к решению этой задачи для полупроводниковой матрицы GaAs является использование методов самоорганизации в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ). При этом самоорганизация ПКТ InAs реализуется по механизму Странского–Крастанова на поверхности роста, а самоорганизация МКТ As(Sb) происходит в объеме эпитаксиального слоя GaAs, выращенного при низкой температуре. Такая процедура использовалась в наших предшествующих работах [10–13].

В данной работе нами использовались такие же процессы самоорганизации ПКТ InAs и МКТ As(Sb) в эпитаксиальном GaAs, однако последовательность выращивания слоев была изменена, а именно: сначала выращивался слой GaAs при низкой температуре, а затем при более высокой температуре формировались и зарождались ПКТ InAs. Таким образом, процессы самоорганизации массива ПКТ InAs на поверхности и массива МКТ As(Sb) в объеме происходили одновременно. В данной работе представлены результаты электронно-микроскопических исследований микроструктуры полученных образцов и пространственного распределения МКТ As(Sb) и ПКТ InAs в них.

Исследованные образцы были выращены методом МЛЭ на подложках полуизолирующего GaAs с ориентацией (001)  $\pm 0.5^\circ$ . После сгона защитного окисного слоя на поверхности подложки выращивался буферный слой GaAs толщиной 0.2 мкм со скоростью роста 1 мкм/ч.

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

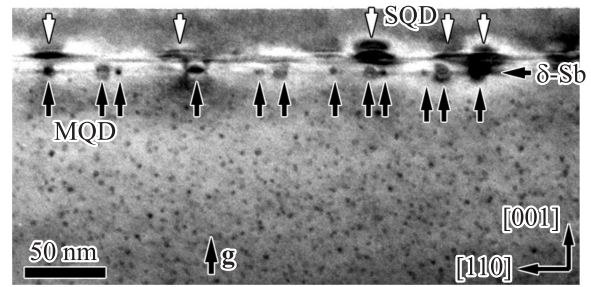
Рост проходил при температуре  $580^{\circ}\text{C}$  в условиях существования поверхностной сверхструктуры  $(3 \times 1)$ , что приводит к формированию на поверхности системы эквидистантно расположенных моноатомных террас, ширина которых определяется углом отклонения поверхности роста от сингуляра  $(001)$  и составляла в нашем случае примерно  $300\text{--}350\text{ нм}$ . Затем рост прерывался, температура подложки понижалась и следующий слой GaAs, толщиной  $0.2\text{ мкм}$ , выращивался при температуре  $200^{\circ}\text{C}$ . На слой GaAs, выращенный при низкой температуре, осаждался 1 монослой (МС) GaSb, на который последовательно наращивались  $5\text{ нм}$  GaAs и  $3\text{ нм}$  AlAs. Затем рост прерывался и температура подложки повышалась до  $460^{\circ}\text{C}$ , при которой осаждалось  $2\text{ нм}$  GaAs. После роста и выдержки поверхности в потоке мышьяка напылялись три монослоя InAs со скоростью роста  $0.05\text{ МС/с}$ . Срыв псевдоморфного роста и формирование квантовых точек наблюдался на картине дифракции быстрых электронов на отражение и соответствовал толщине  $1.9\text{--}2\text{ МС}$  InAs. При этой же температуре роста на массив квантовых точек осаждалось  $30\text{ нм}$  GaAs.

Исследования микроструктуры образцов проводились методом просвечивающей электронной микроскопии. Образцы для электронной микроскопии были подготовлены в поперечном сечении по общепринятой процедуре предварительного утончения с помощью механического шлифования—полирования и финишного распыления ионами  $\text{Ag}^+$  с энергией  $4\text{ кэВ}$  под скользящим углом к поверхности. При исследовании в электронном микроскопе применялись оптические режимы формирования изображений как с дифракционным контрастом в двулучевых условиях, так и с фазовым контрастом атомного разрешения.

### 3. Результаты просвечивающей электронной микроскопии

Локализацию и взаимное расположение МКТ As и ПКТ InAs можно видеть на рис. 1, представляющем собой типичное электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения исследуемой эпитаксиальной композиции в дифракционном контрасте. В толще нестехиометрического эпитаксиального слоя GaAs:As, осажденного при низкой температуре ( $200^{\circ}\text{C}$ ), наблюдается относительно плотный ансамбль мелких ( $2\text{--}3\text{ нм}$ ) МКТ, сформировавшихся, очевидно, за счет преципитации избыточного мышьяка в течение роста верхних эпитаксиальных слоев при повышенной температуре ( $460^{\circ}\text{C}$ ), которая одновременно служила температурой отжига для нестехиометрического GaAs:As.

В верхней части этого слоя наблюдается нитевидная полоска темного контраста, положение которой соответствует технологически заданному положению  $\delta$ -слоя GaSb. На  $\delta$ -слое GaSb располагаются округлые включения, создающие темный контраст. Из исследований [14],



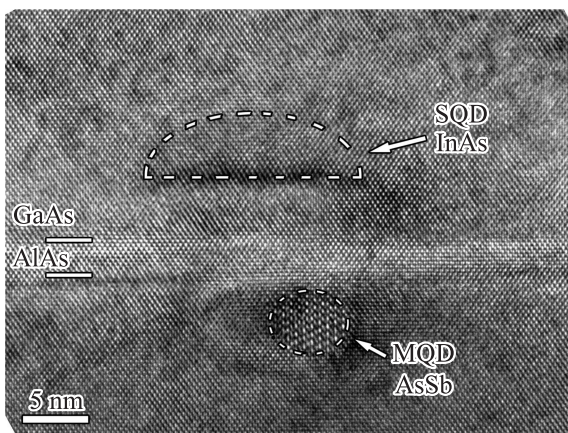
**Рис. 1.** Светлопольное электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения  $(\bar{1}11)$  образца с массивами металлических квантовых точек (MQD) AsSb и полупроводниковых квантовых точек (SQD) InAs, полученное в двулучевых условиях с действующим дифракционным вектором  $\mathbf{g} = 002$ . Положение МКТ и ПКТ отмечено черными и белыми стрелками соответственно.

проведенных нами ранее, известно, что  $\delta$ -слой GaSb представляет собой зону ускоренного гетерогенного зарождения и роста преципитатов при распаде пересыщенного твердого раствора GaAs:As, причем имеет место сегрегация сурьмы в растущие преципитаты мышьяка. Таким образом, на  $\delta$ -слое GaSb формируется двумерный массив МКТ, состоящих из твердого раствора AsSb. Размер МКТ в двумерном массиве варьируется от  $4$  до  $12\text{ нм}$ , составляя в среднем  $7\text{ нм}$ , плотность массива МКТ оценивается как  $(1\text{--}5) \cdot 10^{11}\text{ см}^{-2}$ .

Выше  $\delta$ -слоя с массивом МКТ видна еще одна тонкая полоска темного контраста с расположенными на ней образованиями, создающими темный контраст, характерный для ПКТ InAs. Обращает на себя внимание то, что каждая ПКТ InAs локализована над МКТ AsSb и пространственно отделена от нее составным спейсером GaAs/AlAs/GaAs общей толщиной  $10\text{ нм}$ . С другой стороны, можно видеть, что не каждой МКТ соответствует вертикально-сопряженная ПКТ, примерно половина МКТ в двумерном массиве не имеет „пары“, т.е. плотность массива ПКТ приблизительно в  $2$  раза меньше плотности массива МКТ.

Более детально взаимное расположение МКТ AsSb и ПКТ InAs можно видеть на рис. 2, на котором представлено электронно-микроскопическое изображение пары МКТ–ПКТ в атомном разрешении. В нижней части изображения отчетливо наблюдается МКТ AsSb округлой формы, имеющая отличную от матрицы GaAs атомную структуру и имеющая размер  $6\text{ нм}$ . Выше МКТ располагается составной разделительный слой GaAs/AlAs/GaAs, в котором за счет светлого контраста выделяется Al-содержащая пленка с неоднородной толщиной  $2.5\text{--}3\text{ нм}$ .

Выше разделительного слоя над МКТ AsSb наблюдается характерный контраст, обусловленный присутствием ПКТ InAs с латеральным размером  $\sim 15\text{ нм}$  и высотой  $\sim 5\text{ нм}$ . Расстояние по вертикали между центрами МКТ и ПКТ составляет  $15\text{ нм}$ .



**Рис. 2.** Высокоразрешающее электронно-микроскопическое изображение пары МКТ–ПКТ (MQD–SQD) в поперечном сечении.

Следует упомянуть, что на рис. 2 слева от МКТ AsSb заметен овальный контраст. Как нами было установлено ранее [15], такой контраст создается призматической дислокационной петлей, связанной с МКТ AsSb и лежащей в плоскости  $\delta$ -слоя GaSb. Генерация такой дислокационной петли происходит вследствие несоответствия кристаллических решеток матрицы GaAs и МКТ AsSb при достижении МКТ размера 7–8 нм. В ситуации, отображенной на рис. 2, дислокационная петля наблюдается при размере МКТ 6 нм. Некоторое понижение критического размера МКТ для генерации дислокационной петли в исследуемом образце связано, по-видимому, с влиянием расположенной поблизости ПКТ InAs, которая увеличивает упругую энергию в области МКТ AsSb, приводя к генерации дефекта несоответствия при меньшем размере МКТ.

Наши предыдущие эксперименты [11–13], в которых массив МКТ формировался позже массива ПКТ и располагался над ним, по мере возрастания температуры отжига показали наличие эффекта скопления и укрупнения МКТ в области непосредственно над ПКТ. Однако при повышении температуры отжига для увеличения МКТ до актуального размера 8–10 нм или более происходило проникновение МКТ в область массива ПКТ даже при введении между слоями МКТ и ПКТ диффузионного барьера AlAs, и начальная пространственная корреляция разрушалась, а в структурах генерировались протяженные V-образные дефекты. Используемая в данной работе инверсная последовательность расположения МКТ и ПКТ, как показано выше, позволила избежать миграции МКТ в область ПКТ и подавить генерацию V-образных дефектов. Отличительной особенностью такого подхода является то, что рост МКТ и ПКТ происходит одновременно и во взаимодействии их параллельно усиливающимися деформационных полей. В предыдущих же экспериментах зарождение и рост МКТ происходили

в стационарном деформационном рельефе, созданном уже сформированными ПКТ.

## 4. Заключение

В едином процессе МЛЭ нами получены структуры, содержащие двумерные массивы МКТ AsSb и ПКТ InAs. Средний диаметр МКТ AsSb составляет 7 нм, плотность таких МКТ в двумерном массиве оценивается как  $(1-5) \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ . Характерные размеры ПКТ InAs составляют 15 нм по основанию и 5 нм по высоте, плотность таких ПКТ в двумерном массиве вдвое меньше, чем плотность двумерного массива МКТ. Расстояние между массивами МКТ и ПКТ, т.е. расстояние по вертикали (в направлении роста) между центрами точек 15 нм, при этом взаимное расположение МКТ и ПКТ является пространственно-коррелированным: каждая ПКТ InAs располагается над МКТ AsSb. Причиной пространственной корреляции, по-видимому, являются поля упругих деформаций и напряжений, создаваемые в матрице GaAs как МКТ AsSb, так и ПКТ InAs.

Работа выполнена по программе фундаментальных исследований президиума РАН „Фундаментальные основы технологий наноструктур и наноматериалов“ и „Фундаментальные и прикладные проблемы фотоники и физика новых оптических материалов“, с использованием оборудования ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“, поддержана Министерством образования и науки России (Соглашение о предоставлении субсидии № 14.621.21.0007 id RFMEFI62114X0007).

## Список литературы

- [1] М.Г. Мильвидский, В.В. Чалдышев. ФТП, **32**, 513 (1998).
- [2] M.R. Melloch, N. Otsuka, J.M. Woodall, A.C. Warren, J.L. Freeouf. Appl. Phys. Lett., **57**, 1531 (1990).
- [3] Н.А. Берт, А.И. Вейнгер, М.Д. Вилисова, С.И. Голошапов, 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. Якубена. ФТТ, **35**, 2609 (1993).
- [4] 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).
- [5] А.А. Пастор, П.Ю. Сердобинцев, В.В. Чалдышев. ФТП, **46**, 637 (2012).
- [6] А.А. Пастор, У.В. Прохорова, П.Ю. Сердобинцев, В.В. Чалдышев, М.А. Яговкина. ФТП, **47**, 1144 (2013).
- [7] L. Goldstein, F. Glas, J.Y. Marzin, M.N. Charasse, G. Le Roux. Appl. Phys. Lett., **47**, 1099 (1985).
- [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] Н.Н. Леденцов, В.М. Устинов, А.Ю. Егоров, А.Е. Жуков, М.В. Максимов, И.Г. Табатадзе, П.С. Копьев. ФТП **28**, 1483 (1994).

- [10] В.Н. Неведомский, Н.А. Берт, В.В. Чалдышев, В.В. Преображенский, М.А. Путьато, Б.Р. Семягин. ФТП, **43**, 1662 (2009).
- [11] В.Н. Неведомский, Н.А. Берт, В.В. Чалдышев, В.В. Преображенский, М.А. Путьато, Б.Р. Семягин. ФТП, **45**, 1642 (2011).
- [12] В.Н. Неведомский, Н.А. Берт, В.В. Чалдышев, В.В. Преображенский, М.А. Путьато, Б.Р. Семягин. ФТП, **47**, 1196 (2013).
- [13] В.Н. Неведомский, Н.А. Берт, В.В. Чалдышев, В.В. Преображенский, М.А. Путьато, Б.Р. Семягин. ФТП, **48**, 1578 (2014).
- [14] 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).
- [15] V.V. Chaldyshev, N.A. Bert, A.E. Romanov, A.A. Suvorova, A.L. Kolesnikova, V.V. Preobrazhenskii, M.A. Putyato, B.R. Semyagin, P. Werner, N.D. Zakharov, A. Claverie. Appl. Phys. Lett., **80**, 377 (2002).

Редактор Л.В. Шаронова

## Spatially correlated two-dimensional arrays of semiconducting and metallic quantum dots in GaAs-based heterostructures

V.N. Nevedomskiy<sup>+</sup>, N.A. Bert<sup>+</sup>, V.V. Chaldyshev<sup>+,‡</sup>,  
V.V. Preobrazhenskii<sup>\*</sup>, M.A. Putyato<sup>\*</sup>, B.R. Semyagin<sup>\*</sup>

<sup>+</sup> Ioffe Institute,

194021 St. Petersburg, Russia

<sup>\*</sup> Rzhanov Institute of Semiconductor Physics,

Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,

630090 Novosibirsk, Russia

<sup>‡</sup> St. Peterburg State Polytechnical University,

195251 St. Petersburg, Russia

**Abstract** By molecular-beam epitaxy in a single process we produced GaAs-based heterostructures containing two-dimensional arrays of InAs semiconducting quantum dots (SQDs) and AsSb metallic quantum dots (MQDs). The two-dimensional array of AsSb MQDs was formed by low-temperature epitaxy, which provided a high arsenic excess in the epitaxial GaAs. Growth of subsequent layers at higher temperature induced the excess arsenic to form nanoscale inclusions — MQDs in the GaAs matrix. Two-dimensional array of such MQDs was created by  $\delta$ -doping of low-temperature GaAs layer with antimony, which is a precursor for heterogeneous nucleation of MQDs and which also accumulates in the MQDs making AsSb alloy. The two-dimensional array of InAs SQDs was formed on the GaAs surface by the Stranski–Krastanov mechanism. In between the SQD and MQD arrays we grew a barrier AlAs layer of 3 nm thick. The whole distance between the SQD and MQD arrays was 10 nm. Transmission electron microscopy showed that the mutual locations of MQDs and SQDs in the two-dimensional arrays are spatially correlated. The reason for the spatial correlation seems to be the fields of elastic strains and stresses created in the GaAs matrix by both AsSb MQDs and InAs SQDs.