

Пространственно-селективная эпитаксия квантовых точек InP/GaInP₂ из металлоорганических соединений

© А.С. Власов¹, К.М. Афанасьев¹, А.И. Галимов¹, Н.А. Калюжный¹, Д.В. Лебедев¹, А.В. Малевская¹, С.А. Минтаиров¹, М.В. Рахлин¹, Р.А. Салий¹, А.М. Можаров², И.С. Мухин², А.М. Минтаиров^{1,3}

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алфёрова, 194021 Санкт-Петербург, Россия

³ Университет Нотр Дам, Нотр Дам, Индиана, США 46556

E-mail: vlasov@scell.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 11 мая 2023 г.

В окончательной редакции 21 июля 2023 г.

Принята к публикации 30 октября 2023 г.

Проведены эксперименты по выращиванию самоорганизованных квантовых точек InP/GaInP₂ в апертурах диэлектрических масок размером 0.1–1 мкм методом газофазной эпитаксии с использованием металлоорганических соединений и гидридов. Предложена и реализована последовательность операций для реализации метода взрывной литографии. Показана возможность получения апертур диаметром менее 100 нм. Показано, что использование термически напыленного SiO₂ и жидкостного химического травления обеспечивает отсутствие деградации сигнала фотолюминесценции квантовых точек в апертуре за время их исследования.

Ключевые слова: InP-квантовые токи, пространственно-контролируемый рост, МОС-гидридная эпитаксия.

DOI: 10.61011/FTP.2023.08.56955.5049C

1. Введение

Пространственно-селективная эпитаксия (SAE — selective area epitaxy) является одним из перспективных подходов по созданию полупроводниковых наноструктур и приборов на основе интегральных схем [1,2]. Метод SAE используется как для роста наноструктур на основе соединений A^{III}B^V, так и для создания гибридных структур на основе кремния. В частности, метод получил достаточно широкое распространение для каталитического роста нитевидных наноструктур, так как позволяет управлять их расположением на подложке [3,4].

Основой селективной эпитаксии является поверхность, покрытая маской из нейтрального материала. Основными требованиями к материалу, защищающему поверхность, являются: отсутствие химических связей с атомами полупроводника, что позволяет избежать паразитного роста на поверхности маски, и температурная стабильность, сохраняющая свойства материала маски в процессе роста. Как правило, для создания маски используют пленки SiN_x, SiO₂ и Al₂O₃, отверстия в которых готовятся методом прямой литографии с травлением нанесенного слоя диэлектрика. Через маску диэлектрика производится селективный рост. Настоящая работа направлена на исследование SAE подхода для получения квантовых точек (КТ) в системе GaInP₂/InP методом металлоорганических соединений (МОС)-гидридной эпитаксии. Данные КТ образуют гетеропереход I или II рода с GaInP₂ в зависимости от степени упорядочения последнего с основным разрывом зон в зоне проводимости, что приводит к тому, что в КТ локализуются только

электроны. Одним из возможных применений данных КТ является изучение поведения вигнеровских молекул, образующихся при накоплении нескольких электронов в КТ, что в свою очередь может быть использовано для построения квантового компьютера [5].

2. Эксперимент

Эпитаксиальный рост осуществлялся на установке МОС-гидридной эпитаксии AIX-200/4 (Aixtron, Германия). На этапе подготовки на поверхности epi-ready подложки GaAs (*n*-тип, 6⁰ off) выращивался слой Ga_{0.51}In_{0.49}P (сокращенно GaInP₂) толщиной 500 нм. Поверхность полупроводника незамедлительно покрывалась слоем диэлектрика для предотвращения образования слоя естественного окисла. После формирования маски рост КТ осуществлялся при температуре 600°C и сокращенном до ~ 1/8 потоке In(CH₃)₃ по сравнению с планарным ростом КТ. Уменьшение потока In(CH₃)₃ говорит о значительном влиянии горизонтального транспорта на скорость роста при использовании метода SAE. Ввиду того что скорость поверхностной рекомбинации InP относительно низкая, для фотолюминесцентных исследований использовались образцы без покрывающего слоя.

Для нанесения слоя диэлектрика толщиной ~ 100 нм использовались методы термического осаждения с нагревом электронным пучком (SiO₂) и плазмохимического осаждения (SiO₂, TiO₂ и SiN_x). Селективное травление диэлектрика (SiO₂) осуществлялось через маску

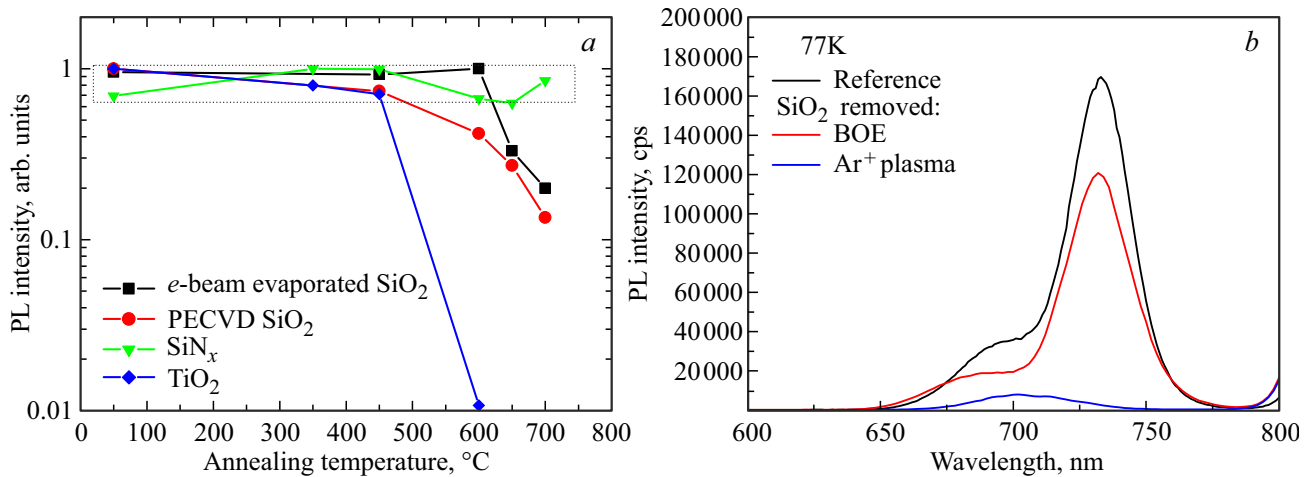


Рис. 1. Зависимость интенсивности ФЛ GaInP₂-InP КТ от температуры отжига для разных диэлектрических материалов (а) и пример спектров ФЛ КТ после удаления слоя SiO₂ (b).

резиста с помощью разбавленного буферного травителя (BOE — HF:NH₄F:H₂O) в пропорции 1:6:320.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) КТ в аперттурах исследовались с помощью установки с высоким пространственным разрешением, снабженной объективом с увеличением 50×. Для возбуждения использовалось непрерывное лазерное излучение с длиной волны 532 нм и плотностью мощности ~ 120 Вт/см². Исследования влияния диэлектрических покрытий и методов их удаления проводились на планарных образцах без литографии. Спектры ФЛ таких образцов измерялись в криостате с охлаждением жидким азотом при плотности мощности лазерного излучения ~ 10 Вт/см². Снимки поверхности исследованных структур были получены с помощью растрового электронного микроскопа Zeiss Neon 40 ESM.

3. Результаты и обсуждение

Температура эпитаксии фосфидных III-V соединений составляет ~ 600 – 700 °C, соответственно, важнейшим параметром является температурная стабильность диэлектрика и его взаимодействие со слоем GaInP₂. Для исследования этого параметра на поверхность GaInP₂ были нанесены слои SiN_x, TiO₂ и SiO₂ (100 нм), после чего образцы отжигались при разных температурах. До 400°С отжиг производился в потоке H₂, при более высоких температурах — в потоке H₂ и PH₃ для предотвращения разрушения полупроводника. На рис. 1, а представлена зависимость интенсивности фотолюминесценции слоя GaInP₂-InP КТ в зависимости от температуры отжига. Видно, что из всех выбранных вариантов лучшую температурную стабильность демонстрирует SiN_x. Также до 600°С сохраняет устойчивость пленка SiO₂, полученная методом термического испарения.

Помимо температурной стабильности важнейшим параметром является сохранение эпитаксиальной поверх-

ности GaInP₂ для дальнейшего зарощивания. Наши эксперименты показали, что контакт со многими материалами снижает интенсивность ФЛ КТ. На рис. 1, b представлены спектры КТ, выращенные на поверхности после удаления слоя SiO₂, а также контрольного образца на поверхности GaInP₂ без обработки (reference). Видно, что использование жидкого травления практически не нарушает качество получаемых структур. В то же время использование для удаления диэлектрика плазмы Ar⁺ приводит к образованию дефектов на поверхности слоя, что сопровождается сильным гашением сигнала ФЛ. Остальные комбинации материалов и методов травления приводили к заметному снижению интенсивности ФЛ GaInP₂ и (или) КТ. Использование SiN_x приводит к отсутствию сигнала КТ при сохранении интенсивности GaInP₂. Ранее наши исследования показали, что рост КТ методом SAE возможен только при пониженной до 600°С температуре, так как при более высокой температуре релаксация упругих напряжений не приводит к образованию КТ, а происходит по краю аперттуры [6]. Таким образом, температурная стабильность слоя SiO₂, полученного методом термического испарения, оказывается достаточной.

На рис. 2, а показано изображение КТ, выращенных в апертуре в пленке SiO₂. На рис. 2, b показаны спектры (две случайные точки внутри одной аперттуры) ФЛ при 8 К, демонстрирующие сигнал от КТ. Использование электронного литографа совместно с жидкостным травлением позволяет уменьшить размер аперттуры до 500 нм (рис. 2, а), что не решает задачу по получению одиночной КТ. Это связано с необходимостью существенной передержки образца в травителе, из-за чего происходит растрыв рисунка (от 100 до 500 нм). Для уменьшения размеров аперттур возможно использование взрывной литографии. Нами была использована последовательность с напылением слоев SiO₂ и SiN_x, которая реализуется за счет разности в скорости травления BOE

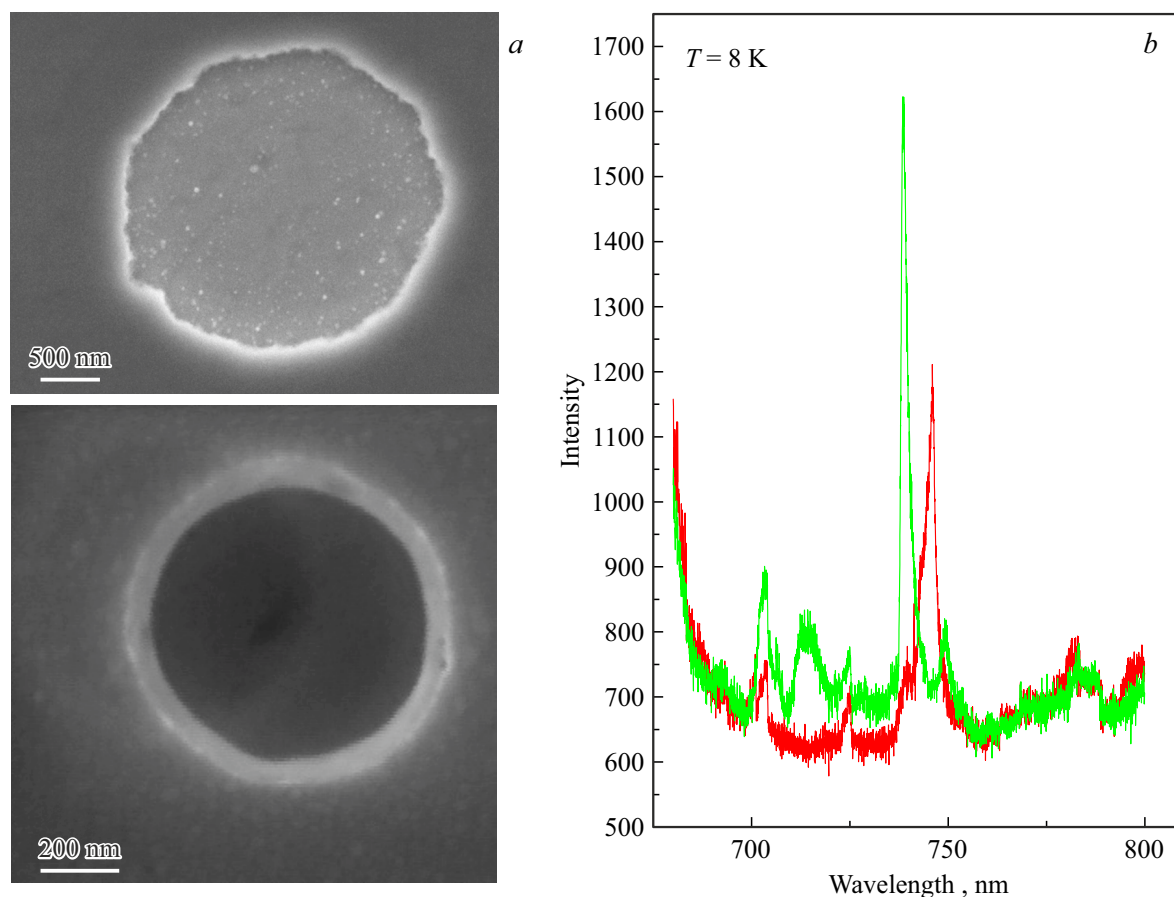


Рис. 2. *a* — РЭМ-изображения апертуры с КТ, полученной методом фотолитографии и жидкостного травления (сверху), и апертуры, полученной электронной литографией (100 нм рисунок) и жидкостным травлением (снизу); *b* — примеры спектров ФЛ КТ внутри апертуры. (Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи).

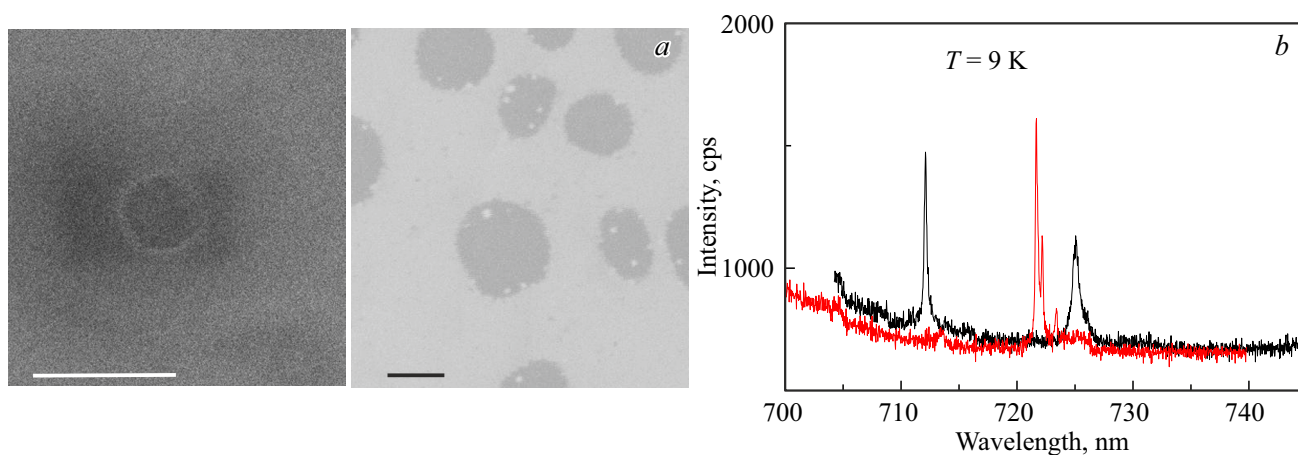


Рис. 3. *a* — изображение апертуры 90 нм, полученной жидкостным травлением и методом взрывной литографии (слева), и тот же образец после выращивания InP КТ (справа) и его спектры ФЛ (*b*). Масштабная полоска на изображениях соответствует 200 нм.

термически осажденного SiO_2 и SiN_x , осажденного горячим плазмохимическим способом. Маска образована в слое SiN_x , однако эпитаксиальная поверхность апертуры получена без контактирования с ним. Слой SiO_2 , как и в предыдущем случае, имел толщину 100 нм. Толщина

слоя SiN_x выбиралась таким образом, чтобы обеспечить возможность вскрытия апертур, и составляла 10 нм. На первом этапе наносился слой SiO_2 , из которого в дальнейшем методом электронной литографии формировались цилиндры. Для снятия диэлектрика использовался

метод плазмохимического травления CF_4 . Следующим шагом наносился слой SiN_x и производилось вскрытие апертур методом жидкостного травления ВОЕ.

На рис. 3, *a* показаны апертуры, полученные методом взрывной литографии. Диаметр апертур составляет 90 нм. На данном образце был осажден слой КТ. На рис. 3, *b* представлен спектр фотолуминесценции такого образца. Как видно, устойчивый сигнал ФЛ сохраняется при усложнении процедуры, однако в представленном образце при выращивании КТ произошел разрыв пленки SiN_x с образованием множества апертур для паразитного роста (рис. 3, *a*). Полученный результат демонстрирует возможность реализации пространственно-селективного роста в системе GaInP_2 - InP для получения одиночных КТ. Оптимизация толщин слоев диэлектрика должна обеспечить стабильность пленки SiN_x .

4. Заключение

Проведенные исследования показали перспективность разработанного подхода для пространственно-селективного роста КТ в системе GaInP_2 - InP методом МОС-гидридной эпитаксии. Показано, что сохранение эпитаксиальных свойств поверхности может быть достигнуто за счет использования термически напыленного SiO_2 , обладающего наилучшей стехиометрией и температурной стабильностью. Для удаления диэлектрика предпочтительным методом является жидкостное травление буферизованным раствором HF. Экспериментально показано, что достижение минимальных размеров апертур возможно за счет применения метода взрывной литографии с использованием слоя SiO_2 как вспомогательного и слоя SiN_x в качестве материала маски.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] B. Wang, Yu. Zeng, Yu. Song, Y. Wang, L. Liang, L. Qin, J. Zhang, P. Jia, Y. Lei, Ch. Qiu, Y. Ning, L. Wang. *Crystals*, **12** (7), 1011 (2022).
- [2] J. Wong-Leung, I. Yang, Z. Li, S.K. Karuturi, L. Fu, H.H. Tan, Ch. Jagadish. *Adv. Mater.*, **32**, e1904359 (2020).
- [3] X. Yuan, D. Pan, Y. Zhou, X. Zhang, K. Peng, B. Zhao, M. Deng, J. He, H.H. Tan, Ch. Jagadish. *Appl. Phys. Rev.*, **8**, 021302 (2021).
- [4] L. Guniat, Ph. Caroff, A.F. Morral. *Chem. Rev.*, **119**, 8958 (2019).
- [5] A.M. Mintairov, D.V. Lebedev, A.S. Vlasov, A.O. Orlov, G.L. Snider, S.A. Blundell. *Sci. Rep.*, **11**, 21440 (2021).
- [6] A.S. Vlasov, A.V. Ankudinov, N.A. Kalyuzhnyy, D.V. Lebedev, S.A. Mintairov, R.A. Saliy, I.S. Mukhin, A.M. Mozharov, A.M. Mintairov. *AIP Conf. Proc.*, **2300**, 020130 (2020).

Редактор Г.А. Оганесян

Selective area epitaxy of $\text{InP}/\text{GaInP}_2$ quantum dots from metal-organic compounds

A.S. Vlasov¹, K.M. Afanasev¹, A.I. Galimov¹,
N.A. Kalyuzhnyy¹, D.V. Lebedev¹, A.V. Malevskaya¹,
S.A. Mintairov¹, M.V. Rakhlin¹, R.A. Saliy¹,
A.M. Mozharov², I.S. Mukhin², A.M. Mintairov^{1,3}

¹ Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

² Alferov University,
194021 St. Petersburg, Russia

³ Notre Dame Univ.,
Notre Dame, IN, US 46556

Abstract Experiments on the growth of self-assembled $\text{InP}/\text{GaInP}_2$ quantum dots in dielectric mask 0.1–1 μm apertures by MOVPE epitaxy have been carried out. A sequence of operations for the implementation of the lift-off lithography method is proposed and implemented. The possibility of obtaining apertures with 100 nm diameter and less is shown. Combination of thermally deposited SiO_2 and wet etching is shown to produce minimal amount of nonradiative defects and results in a stable PL signal from single QDs in the aperture.