

Оптимизация температурного режима металлорганической газофазной эпитаксии квантовых точек InAs(N) на GaAs(001) с интенсивной фотолюминесценцией вблизи 1.3 мкм

© В.И. Шашкин[†], В.М. Данильцев, М.Н. Дроздов, Ю.Н. Дроздов, Д.М. Гапонова,
О.И. Хрыкин, А.В. Мурель, Н.В. Востоков, Taek Kim*, Yong-Jo Park*

Институт физики микроструктур Российской академии наук,
603950 Нижний Новгород, Россия

* Photonics Laboratory, Samsung Advanced Institute of Technology,
Gyeonggi-do 449-712, Korea

(Получена 28 июля 2005 г. Принята к печати 5 сентября 2005 г.)

Исследован рост квантовых точек InAs(N) на GaAs в реакторе металлорганической газофазной эпитаксии (МОГФЭ) пониженного давления. В качестве источника азота использован демитилгидразин. В настоящее время хорошо известно, что температура роста квантовых точек InGaAs должна быть ограничена, чтобы предотвратить нежелательные процессы взаимодиффузии атомов In и Ga, а также переиспарение атомов In. С другой стороны, толстые барьерные слои GaAs должны выращиваться при повышенной температуре из-за сильного влияния температуры роста на оптическое качество структуры. Повышение температуры подложкодержателя на 100 градусов требует прерывания процесса в реакторе МОГФЭ примерно на 2 мин. Момент прерывания процесса для подъема температуры может быть выбран в различных точках процесса: 1 — после квантовых точек, перед покрывающим слоем InGaAs; 2 — внутри процесса роста покрывающего слоя; 3 — между покрывающим слоем и барьерным GaAs; 4 — внутри барьерного слоя GaAs. Показано, что наиболее подходящим для структур с сильной фотолюминесценцией на 1.3 мкм является последний вариант, где тонкая начальная часть барьерного слоя выращивается при пониженной температуре.

PACS: 78.55-m, 81.16-c

1. Введение

К настоящему времени выполнено большое число исследований, которые показали перспективность и возможность создания лазерных структур для диапазона вблизи 1.3 мкм на основе квантовых точек (КТ) InGaAs [1–3]. Задача, однако, оказалась трудной для структур на подложках GaAs, поэтому в каждом из успешных исследований применены свои специфические приемы. К числу таких приемов относится использование достаточно низких температур роста КТ InAs, дополнительный покрывающий слой InGaAs поверх точек [4–6], добавление атомов азота в материал КТ [7–9].

Известно, что температура роста квантовых точек InAs должна быть в интервале 480–520°C. При более высоких температурах возникают нежелательные процессы взаимодиффузии In и Ga и переиспарения атомов In с ростовой поверхности [1–6,10]. С другой стороны, толстые барьерные слои GaAs должны выращиваться при повышенной температуре (более 600°C) из-за сильного влияния температуры роста на оптическое качество структуры [11]. Повышение температуры подложкодержателя требует прерывания процесса в реакторе металлорганической газофазной эпитаксии (МОГФЭ) на несколько минут. Момент прерывания процесса для подъема температуры может быть выбран на различных стадиях зарастивания КТ: сразу после квантовых точек; внутри покрывающего слоя InGaAs;

между покрывающим слоем и барьерным GaAs; внутри барьерного слоя GaAs.

Положение момента прерывания на временной диаграмме является одним из многочисленных параметров, по которым оптимизируется ростовой процесс. Данная работа посвящена обсуждению именно этого параметра при выращивании структур методом МОГФЭ пониженного давления, а также влиянию азота на свойства КТ InAs(N), где источником азота служит диметилгидразин. В работе показано, что вхождение азота в КТ незначительно, а наиболее подходящим для структур с сильной фотолюминесценцией на 1.3 мкм является последний вариант момента прерывания процесса для подъема температуры, когда тонкая начальная часть барьерного слоя GaAs выращивается при пониженной температуре.

2. Методика эксперимента

Структуры выращивали в горизонтальном реакторе МОГФЭ пониженного давления EPIQUIP VP-502RP с индуктивным нагревом держателя подложек. Рабочее давление в реакторе — 100 мбар. Источниками элементов V группы служили чистый арсин (AsH₃) и диметилгидразин (DMHy), III группы — триметилгаллий (TMGa) и триметилиндий (TMIn). В качестве газа-носителя использовали водород, очищенный Pd-фильтром, в качестве подложки — GaAs(100). Процесс начинали с роста буферного слоя GaAs толщиной около 100 нм при температуре 620°C. Затем формировали структуру, где один или несколько слоев квантовых точек

[†] E-mail: sha@ipm.sci-nnov.ru

InAs(N) выращивали при более низкой температуре и покрывали слоем $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{As}$ толщиной 6 нм и затем барьерным слоем GaAs толщиной около 100 нм. Поток DMHy выбирали с помощью дополнительных опытов таким, что при выращивании тройного соединения $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ формируется эпитаксиальный твердый раствор с 3% содержанием GaN ($\text{GaAs}_{0.97}\text{N}_{0.03}$).

Для анализа структур использовали методы: фотолюминесценции (ФЛ), атомно-силовой микроскопии (АСМ) и рентгеновской дифракции (РД). Возбуждение ФЛ проводили с помощью полупроводникового лазера ($\lambda \approx 660$ нм, мощность $P \approx 30$ мВт), детектирование спектра — неохлаждаемым фотодиодом InGaAs. АСМ-изображения поверхности получали в режиме „tapping mode“ на микроскопе SolverP4 (NT-MDT, Россия). Измерения РД выполняли на дифрактометре ДРОН-4 с монохроматором Ge(400) на Cu K_α -излучении.

3. Результаты исследований и их обсуждение

Одной из существенных особенностей выполненной серии экспериментов было использование азота в качестве добавки к материалу квантовых точек. Стимулом служило то, что даже небольшое вхождение азота сильно снижает ширину запрещенной зоны InGaAs, что приводит к „красному сдвигу“ линии ФЛ [7–9]. На рис. 1 представлены измеренные при комнатной температуре спектры ФЛ структур с добавкой азота при росте точек (спектр 1) и без добавки (спектр 2). Остальные параметры структур были идентичны: два слоя КТ выращены в условиях, близких к оптимальным, при 510°C , каждый покрыт слоем $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{As}$ и тонким слоем GaAs при той же температуре, а затем толстым барьерным слоем

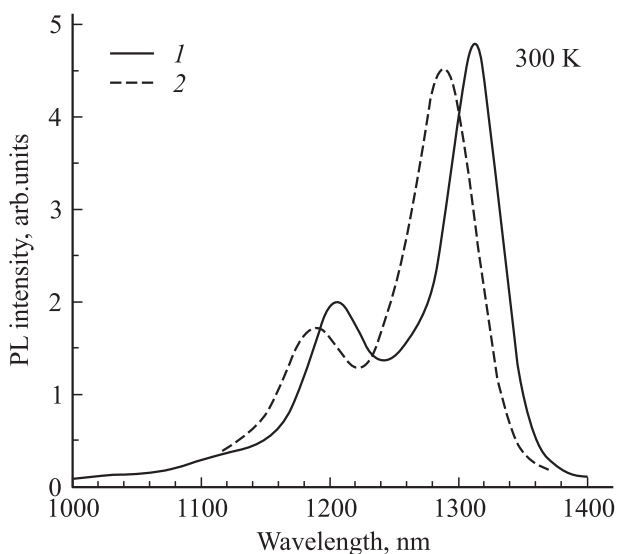


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции для структур с квантовыми точками: 1 — InAs(N), 2 — InAs.

GaAs при температуре 620°C . На рис. 1 показан очень небольшой „красный сдиг“ пика ФЛ для КТ InAs(N). Это приводит к заключению о малом вхождении азота в точки при использованном режиме роста. Аналогичный вывод о слабом вхождении азота в присутствии атомов In был сделан для условий молекулярно-пучковой эпитаксии [8] и МОГФЭ при атмосферном давлении [9]. С другой стороны, известно, что ФЛ структур, куда вошло более 1% атомов азота, существенно подавлена [7,12], поэтому едва ли твердые растворы с заметным содержанием азота будут оптимальным решением для оптоэлектронных применений. Наличие азота на ростовой поверхности в наших экспериментах является дополнительным параметром процесса, подлежащим оптимизации. Фактическое содержание азота в КТ InAs(N) остается неизвестным. По сдвигу пика ФЛ оценить его невозможно, поскольку по данным АСМ несколько выросли размеры КТ в сравнении с точками, выращенными без потока DMHy, и это могло стать основной причиной наблюдаемого небольшого „красного сдвига“.

В этих условиях для сдвига пика ФЛ в область 1.3 мкм приходится использовать повышенные температуры роста КТ в допустимом интервале и дополнительный покрывающий слой InGaAs поверх точек [1–6]. Температура роста квантовых точек InAs не должна превышать 520°C , чтобы предотвратить нежелательные процессы взаимодиффузии In и Ga и переиспарения атомов In с ростовой поверхности. Толстые барьерные слои GaAs должны выращиваться при более высокой температуре (выше 600°C) из-за сильного влияния температуры их роста на оптическое качество результирующей структуры [11]. Повышение температуры подложкодержателя на 100 град. требует прерывания процесса в реакторе МОГФЭ примерно на 2 мин с сохранением потока арсина. Обратное понижение температуры производится перед следующим слоем КТ, если выращивается многослойная структура. Момент прерывания процесса для подъема температуры может быть выбран в различных точках процесса:

- 1 — после выращивания КТ, перед покрывающим слоем InGaAs;
- 2 — внутри покрывающего слоя;
- 3 — между покрывающим слоем и барьерным GaAs;
- 4 — внутри барьерного слоя GaAs.

В последнем случае слой GaAs можно условно разделить по назначению на два: тонкий покрывающий, выращенный при пониженной температуре, и остальной толстый барьерный слой.

Различное влияние этих вариантов на результирующую структуру связано с тем, что в реакторе пониженного давления происходит испарение атомов индия с поверхности роста, а именно там они накапливаются в результате сегрегации этих атомов ростовым фронтом. Это проявлялось в наших экспериментах по незакрытым точкам. Если КТ выращивали при температуре $T_g > 510^\circ\text{C}$ и сразу охлаждали до комнатной температуры, то на АСМ-изображении не было видно КТ, в

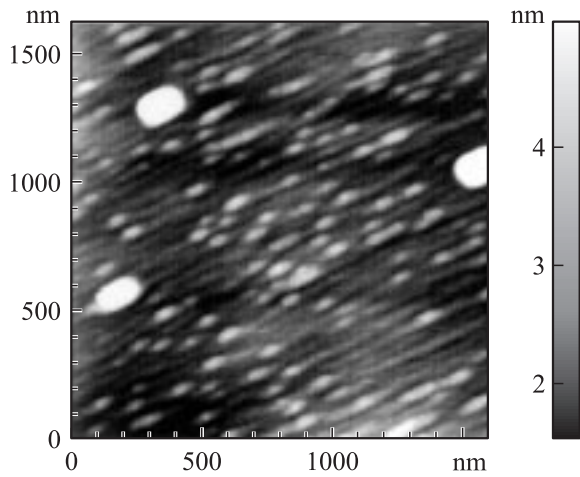


Рис. 2. АСМ-изображение поверхности структуры, на которой квантовые точки покрыты тонкими слоями InGaAs и GaAs при температуре 510°C.

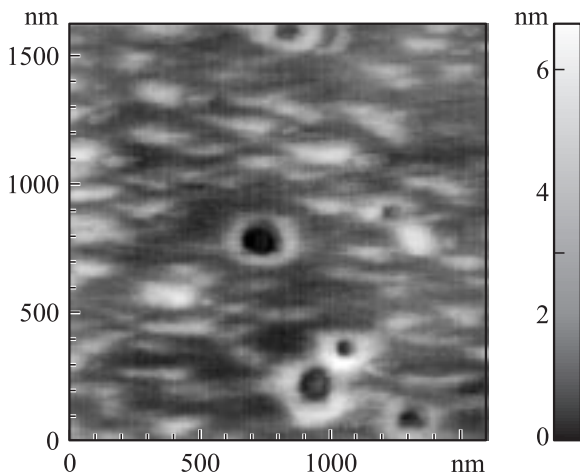


Рис. 3. АСМ-изображение поверхности структуры, показанной на рис. 2, после отжига при 620°C в течение 3 мин.

отличие от более низких температур роста. По этой причине неприемлем вариант 1 выбора паузы. Варианты 2 и 3 также ведут к частичной потере атомов индия. Другой эффект связан не с самой паузой, а с последующим нанесением слоя GaAs. При повышенной температуре на стадии роста GaAs поверх КТ происходит растворение наиболее обогащенных индием областей КТ, расположенных в центре. В результате вместо пирамид появляются вулканоподобные образования с кратером по центру [13–15]. Вместе с тем именно рост при $T_g > 550^\circ\text{C}$ приводит к быстрому „выглаживанию“ поверхности при зарастивании КТ. В литературе описан эффект влияния тонкого слоя GaAs, когда он наносится сразу после КТ до подъема температуры [15,16] или после тонкого (1.6 нм) слоя InGaAs [17]. Такой слой предотвращает испарение индия из материала точек во время подъема температуры. В нашем случае, когда точки закрыты достаточно толстым (6 нм) слоем InGaAs,

можно было предположить, что пауза в процессе выращивания должна располагаться после слоя КТ и обогащенного индием слоя, но *a priori* нельзя было решить, понадобится ли промежуточный слой чистого GaAs перед подъемом температуры.

Мы провели сравнительный анализ слоев с промежуточным слоем GaAs и без него. На рис. 2 и 3 показаны АСМ-изображения поверхности тестовых структур, где рост остановлен перед нанесением толстого барьерного слоя GaAs. На рис. 2 показано как выглядит поверхность структуры до повышения температуры. КТ закрыты слоем InGaAs и тонким слоем GaAs при 510°C, после чего процесс прерван и температура снижена. Четко видны мелкие КТ с плотностью $7 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$. Кроме того, присутствуют 3 больших островка высотой 8–10 нм.

На рис. 3 показано, что происходит во время ростовой паузы и подъема температуры. Эта структура аналогична предыдущей, но после прерывания процесса температура сначала была поднята до 620°C на 3 мин, и только после этого структура охлаждена до комнатной температуры. Видно, что вместо крупных островков (белые пятна на рис. 2) появились крупные углубления (темные пятна на рис. 3). Можно предположить, что крупные островки, не закрытые до верха слоями InGaAs и GaAs, растворились и, возможно, частично испарились при повышенной температуре. Известно, что крупные островки обычно имеют дислокации [2,3]. Такие дефектные островки нежелательны, поскольку являются центрами безызлучательной рекомбинации, и их растворение должно улучшать оптическое качество результирующих структур.

Вариант паузы сразу после покрывающего слоя InGaAs выглядит заметно хуже. Признаки растворения и переиспарения индия при отсутствии покрывающего слоя GaAs проявляются даже без нагрева до 620°C. Такая поверхность, охлажденная сразу после роста, в сравнении с показанной на рис. 2, содержит крупные вулканоподобные образования и пониженный контраст изображения мелких КТ.

Согласно приведенной картине процесса, материал из крупных островков при их растворении обогащает индием окружающую область за счет диффузии по поверхности, в результате чего должен образоваться некоторый вторичный слой InGaAs. Этот факт подтверждается рентгенодифракционными (РД) данными. На рис. 4 приведены РД-спектры $\theta/2\theta$ -сканирования двух структур, где два слоя КТ InAs(N) выращены в условиях, близких к оптимальным, при 510°C, каждый покрыт слоем $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{As}$. После этого в процессе роста структуры 1 (спектр 1) шла пауза с подъемом температуры и формирование толстого барьерного слоя GaAs при температуре 620°C. В структуре 2 (спектр 2) пауза с подъемом температуры шла после роста тонкого слоя GaAs при температуре 510°C. Видно, что спектры заметно отличаются. Оба они содержат пик подложки GaAs(004) — самый сильный пик — при $2\theta = 66.05^\circ$ и интерференционные осцилляции, которые тянутся в низкоугловую сто-

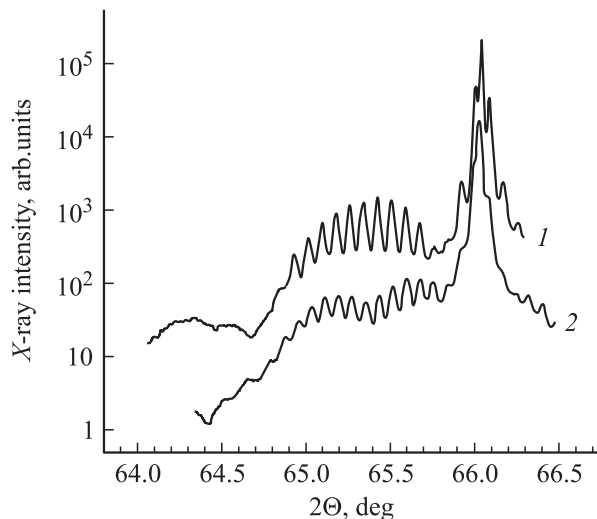


Рис. 4. Спектры рентгеновской дифракции для двухслойных структур с квантовыми точками InAs(N): 1 — без тонкого покрывающего слоя GaAs, 2 — с таким слоем. Спектры разнесены по вертикали для наглядности.

рону. Природа этих осцилляций — интерференция двух слоев InGaAs, разделенных толстым барьером GaAs. Огибающая осцилляций представляет собой дифракционный пик одного слоя InGaAs. Этот пик хорошо виден в спектре 1, но в спектре 2 он расщепляется на 2 пика, становится двумодовым, что свидетельствует о том, что в данном случае слой InGaAs нельзя представить как однородный, хотя отличие в ростовых процессах касалось лишь стадии после формирования КТ и покровного слоя InGaAs. Двумодовый пик характерен для всех процессов с тонкой низкотемпературной прослойкой GaAs, поэтому можно предположить, что в таком виде проявляется вторичный слой InGaAs, образованный в результате растворения крупных островков. Подтверждением этой интерпретации служат данные для структур с уменьшением времени роста КТ до значений, когда точки только начинают образовываться. Пик становится одномодовым, несмотря на то что остальные условия роста сохранены. При малом количестве высаженного материала крупные островки не образуются и дополнительный вторичный слой InGaAs не может возникнуть. Вторичный слой InGaAs наблюдался ранее в работе [17] с помощью просвечивающей электронной микроскопии для КТ InGaAs, закрытых тонким слоем InGaAs (1.6 нм) и слоем низкотемпературного GaAs (4 нм).

Низкотемпературная часть барьерного слоя GaAs должна быть тонкой по двум причинам. Это упомянутый выше эффект сильного влияния температуры роста на оптическое качество структуры и положительный эффект растворения крупных островков, когда они не до верха закрыты слоем GaAs. Слой способствует быстрой планаризации ростового фронта и приводит к пониженной плотности дефектов в многослойных структурах с КТ.

Полученные в оптимизированных условиях структуры имеют интенсивную фотолюминесценцию в области 1.3–1.4 мкм при комнатной температуре, что демонстрирует, в качестве примера, спектр 1 на рис. 1. Спектр содержит типичные для КТ InAs два пика, связанные с рекомбинацией носителей основного (1.315 мкм) и возбужденного (1.207 мкм) состояния. Ширина отдельных пиков на половине высоты менее 40 мэВ. Гашение интенсивности ФЛ при повышении температуры от 77 К до 300 К не превышает 10. Эти параметры делают структуры перспективными для лазеров на длину волны 1.3 мкм.

4. Заключение

Продемонстрирована возможность создания методом металлорганической газофазной эпитаксии пониженного давления структур с интенсивной фотолюминесценцией на 1.3 мкм на основе квантовых точек InAs(N), где источником азота служит диметилгидразин. Вхождение азота в квантовые точки незначительно, и основной эффект от включения в процесс азота — модификация ростовой поверхности.

В качестве способов получения структур с ФЛ на длине волны более 1.3 мкм использована повышенная температура роста квантовых точек (510°C) и заращивание точек слоем InGaAs.

Показано, что оптимальным с точки зрения оптических свойств и морфологии поверхности структуры является прерывание процесса роста и повышение температуры подложки на стадии роста буферного слоя GaAs, после того как тонкий слой GaAs выращен при температуре роста квантовых точек.

Выращенные в оптимальных условиях структуры демонстрируют интенсивную фотолюминесценцию в интервале 1.3–1.4 мкм при комнатной температуре. Пик фотолюминесценции имеет ширину 30–40 мэВ и слабую зависимость от температуры. Типичным является менее чем 10-кратное затухание интегральной интенсивности пика при подъеме температуры от азотной до комнатной.

Работа была поддержана Samsung Advanced Institute of Technology, а также грантами РФФИ № 04-02-17180 и № 04-02-17046.

Список литературы

- [1] Н.Н. Леденцов, В.М. Устинов, В.А. Шукин, П.С. Копьев, Ж.И. Алфёров, Д. Бимберг. ФТП, **32**, 385 (1998).
- [2] *Nano-Optoelectronics. Concepts, Physics and Devices*, ed. by M. Grundman (Springer Verlag, Berlin, 2002) p. 442.
- [3] *Semiconductor Quantum Dots. Physics, Spectroscopy and Applications*, ed. by Y. Masumoto, T. Takagahara (Springer, Berlin, 2002) p. 486.
- [4] А.Р. Ковш, А.Е. Жуков, Н.А. Малеев, С.С. Михрин, В.М. Устинов, А.Ф. Цацульников, М.В. Максимов, Б.В. Воловик, Д.А. Бедарев, Ю.М. Шерняков, Е.Ю. Кондратьева,

- Н.Н. Леденцов, П.С. Копьев, Ж.И. Алфёров, Д. Бимберг. ФТП, **33**, 1020 (1999).
- [5] Б.А. Воловик, А.Ф. Цацульников, Д.А. Бедарев, А.Ю. Егоров, А.Е. Жуков, А.Р. Ковш, Н.Н. Леденцов, М.В. Максимов, Н.А. Малеев, Ю.Г. Мусихин, А.А. Суворова, В.М. Устинов, П.С. Копьев, Ж.И. Алфёров, Д. Бимберг, П. Вернер. ФТП, **33**, 990 (1999).
- [6] F. Guffarth, R. Heitz, A. Schliwa, O. Stier, N.N. Ledentsov, A.R. Kovsh, V.M. Ustinov, D. Bimberg. Phys. Rev. B, **64**, 085305 (2001).
- [7] T. Kita, Y. Masuda, T. Mori, O. Wada. Appl. Phys. Lett., **83**, 4152 (2003).
- [8] O. Schumann, L. Geelhaar, H. Riechert, H. Cerva, G. Abstreiter. J. Appl. Phys., **96**, 2832 (2004).
- [9] T. Hakkarainen, J. Toivonen, H. Koskenvaara, M. Sopanen, H. Lipsanen. J. Phys.: Condens. Matter, **16**, S3009 (2004).
- [10] H.Y. Liu, R. Sellers, M. Gutiérrez, K.M. Groom, W.M. Soong, M. Hopkinson, J.P.R. David, R. Beanland, T.J. Badcock, D.J. Mowbray, M.S. Skolnick. J. Appl. Phys., **96**, 1988 (2004).
- [11] G. Saint-Girons, G. Patriarche, L. Largeau, J. Coelho, A. Merreuta, J.M. Moison, J.M. Gerard, I. Sagnes. Appl. Phys. Lett., **79**, 2157 (2001).
- [12] H. Saito, T. Makimoto, N. Kobayashi. J. Cryst. Growth, **195**, 416 (1998).
- [13] X.W. Lin, J. Washburn, Z. Liliental-Weber, E.R. Weber. Appl. Phys. Lett., **65**, 1677 (1994).
- [14] F. Patella, F. Arciprete, E. Placidi, S. Nufri, M. Fanfoni, A. Sgarlata, D. Schiumarini, A. Balzarotti. Appl. Phys. Lett., **81**, 2270 (2002).
- [15] Н.В. Востоков, В.М. Данильцев, Ю.Н. Дроздов, А.В. Мурель, О.И. Хрыкин, В.И. Шашкин. Поверхность. РСНИ, вып. 7, 17 (2000).
- [16] R. Sellin, F. Heinrichsdorff, Ch. Ribbat, M. Grundmann, U.W. Pohl, D. Bimberg. J. Cryst. Growth, **221**, 581 (2000).
- [17] G. Saint-Girons, G. Patriarche, L. Largeau, J. Coelho, A. Merreuta, J.M. Gerard, I. Sagnes. J. Cryst. Growth, **235**, 89 (2002).

Редактор Т.А. Полянская

Optimization of temperature conditions for metal-organic vapor-phase epitaxy of InAs(N) quantum dots on GaAs(001) with intensive photoluminescence at 1.3 μm

V.I. Shashkin, V.M. Danil'tsev, M.N. Drozdov, Yu.N. Drozdov, D.M. Gaponova, O.I. Khrykin, A.V. Murel, N.V. Vostokov, Taek Kim*, Yong-Jo Park*

Institute for Physics of Microstructures,
Russian Academy of Sciences,
603950 Nizhny Novgorod, Russia

* Photonics Laboratory,
Samsung Advanced Institute of Technology,
Gyeonggi-do 449-712, Korea

Abstract We report on the self-organized growth of InAs(N)/GaAs QDs by the low pressure MOVPE with dimethylhydrazine as nitrogen precursor. It is now well-established fact that the growth temperature for InGaAs quantum dot formation has to be limited so that to prevent the undesirable In-Ga interdiffusion and In atoms re-evaporation processes. On the other hand, thick GaAs barrier layer in MOVPE growth method has to be grown at a higher temperature, due to strong effect of growth temperature on its optical quality. The temperature rise by 100 degrees takes about 2 minutes for growth interruption. The growth interruption for the temperature ramping may be chosen at different stages: (i) before InGaAs cap-layer; (ii) in the InGaAs cap-layer; (iii) between the InGaAs cap-layer and the GaAs barrier layer; and (iv) in the GaAs barrier layer. The last variant (iv) was founded as the most appropriate for InAs(N) QD structure formation with intensive photoluminescence at 1.3 μm wavelength.