

## Электронная микроскопия структур GaAs с квантовыми точками InAs и As

© В.Н. Неведомский, Н.А. Берт<sup>†</sup>, В.В. Чалдышев, В.В. Преображенский\*, М.А. Путьято\*, 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

(Получена 16 июня 2011 г. Принята к печати 20 июня 2011 г.)

Проведены электронно-микроскопические исследования структур GaAs, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии, содержащих два слоя сопряженных полупроводниковых квантовых точек InAs, зарощенных тонким буферным слоем GaAs и слоем низкотемпературного арсенида галлия. При последующем отжиге в слое низкотемпературного GaAs формировался массив нановключений (металлических квантовых точек) As. Изучено изменение микроструктуры образцов в зависимости от температуры и условий отжига. Установлено, что при относительно низких температурах отжига (400–500°C) формирование массива металлических квантовых точек As слабо зависит от наличия полупроводниковых квантовых точек InAs в предшествующих слоях. Металлические квантовые точки As имеют при этом характерный размер около 2–3 нм после отжига при 400°C и 4–5 нм после отжига при 500°C в течение 15 мин. Отжиг при 600°C в течение 15 мин в ростовой установке приводит к укрупнению металлических квантовых точек As до 8–9 нм и формированию групп таких точек в области низкотемпературного GaAs, непосредственно прилегающей к отделенным буферным слоям полупроводниковых квантовых точек InAs. Более длительный отжиг при повышенной температуре (760°C) в атмосфере водорода вызывает дальнейшее увеличение размеров металлических квантовых точек As до 20–25 нм и их пространственное смещение в область между сопряженными полупроводниковыми квантовыми точками InAs.

В последние несколько лет все более пристальное внимание исследователей уделяется эффектам плазмон-экситонного взаимодействия в системах, содержащих наночастицы. Использование такого взаимодействия представляется перспективным для получения сред с отрицательным показателем преломления [1], повышения эффективности солнечных фотоэлементов [2] и многих других применений [3–6]. Плазмон-экситонный резонанс, который может быть реализован в гибридном ансамбле полупроводниковых квантовых точек (ПКТ) и металлических наночастиц, открывает, в частности, возможность повышения эффективности излучения светодиодов [7] за счет формирования связанных состояний излучающих диполь–плазмон, локализованный в металлической наночастице. Подобное взаимодействие и его влияние на эмиссию излучения из квантовых точек недавно было детально прослежено экспериментально [8] и оказалось даже сильнее, чем предполагалось ранее.

Однако создание гибридных ансамблей разнородных наночастиц, таких как ПКТ и металлические нановключения в полупроводниковой матрице, связано с целым рядом проблем технологического характера.

Формирование ПКТ в полупроводниковой матрице осуществляется, как известно, путем их самоорганизации по механизму Странского–Крастанова в процессе эпитаксиального роста при температурах 500–600°C [9]. Возможности же формирования металлических наночастиц (или металлических квантовых точек (МКТ) в полупроводниковой матрице в процессе эпитаксиального

роста в условиях, совместимых с ростом ПКТ, ограничены отклонением растущего слоя от стехиометрии в пользу металлического компонента и его кластеризации, что наблюдалось, например, в InN [10]. Сформированные таким образом гибридные ансамбли являются пространственно неупорядоченными со случайным взаимным расположением ПКТ и МКТ, что не позволяет в полной мере реализовать плазмон-экситонный резонанс, так как плазмон-экситонное взаимодействие очень чувствительно к пространственному расположению частиц [11]. Эффективное управление плазмон-экситонным взаимодействием может быть реализовано в слоистом ансамбле чередующихся ПКТ и МКТ с помощью изменения расстояния между слоями.

Ранее нами сообщалось [12] о создании в кристаллической матрице арсенида галлия упорядоченного ансамбля самоорганизованных разнородных наночастиц: металлических квантовых точек As, расположенных в непосредственной близости от полупроводниковых квантовых точек InAs, — в рамках единого процесса молекулярно-лучевой эпитаксии с использованием термообработки при 500–600°C для формирования МКТ As посредством преципитации из пересыщенного твердого раствора As в GaAs, полученного осаждением при низкой (200°C) температуре (LT-GaAs).

Целью настоящей работы являлось изучение модификации размеров и пространственного распределения МКТ As в матрице GaAs на этапе их коалесценции при повышенных температурах термообработки в условиях локальных упругих деформационных полей, создаваемых ПКТ InAs.

<sup>†</sup> E-mail: nikolay.bert@mail.ru

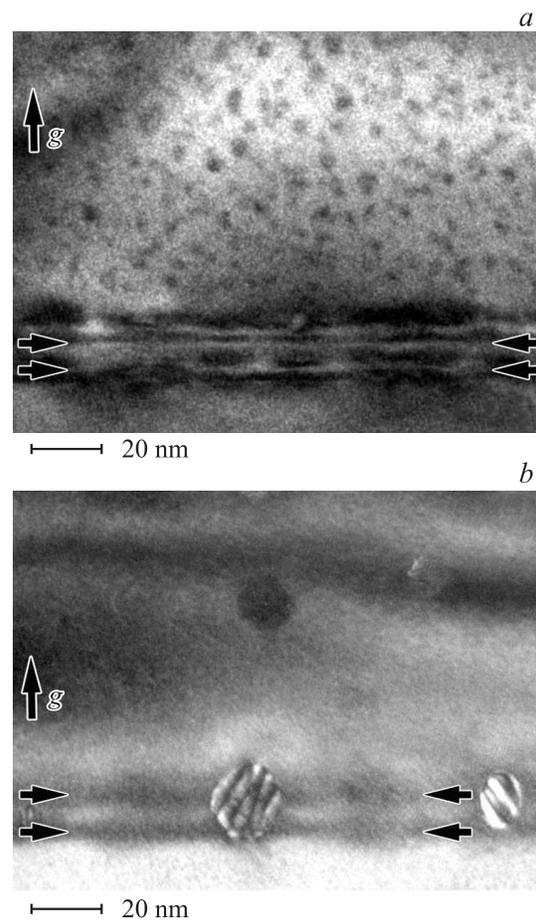
Образцы GaAs с ПКТ InAs и МКТ As были выращены методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках полуизолирующего GaAs с ориентацией  $(001) \pm 0.5^\circ$  с контролем растущей поверхности по картине дифракции быстрых электронов на отражение (RHEED) в азимуте  $[011]$ . ПКТ формировались при температуре  $460^\circ\text{C}$  в процессе осаждения трех монослоев InAs со скоростью  $0.05\text{ МС/с}$  на буферном слое GaAs толщиной  $0.2\text{ мкм}$ , выращенном при  $580^\circ\text{C}$  со скоростью роста  $1\text{ мкм/ч}$ . Сформированный первый слой InAs с квантовыми точками зарастивался слоем арсенида галлия толщиной  $10\text{ нм}$  при температуре  $460^\circ\text{C}$ . Затем наносился второй слой InAs и формировались ПКТ, которые накрывались тонким буферным слоем арсенида галлия. Затем при низкой ( $200^\circ\text{C}$ ) температуре наращивался слой LT-GaAs, толщиной  $30\text{ нм}$ . Детальные сведения о процедуре выращивания и контроля роста приведены в [12].

Термообработка выращенных образцов при температурах до  $600^\circ\text{C}$  в течение 15 мин осуществлялась непосредственно в ростовой камере установки МЛЭ под противодавлением мышьяка. Отжиг при  $760^\circ\text{C}$  проводился в атмосфере водорода.

Полученные образцы исследовались методом просвечивающей электронной микроскопии в электронном микроскопе JEOL JEM2100F при ускоряющем напряжении  $200\text{ кВ}$ . Образцы для исследований были приготовлены в геометрии поперечного сечения  $(110)$  посредством механической обработки с последующим распылением пучком  $\text{Ag}^+$ -ионов с энергией  $4\text{ кэВ}$  под углом  $11^\circ$  к поверхности.

В согласии с проведенными нами ранее исследованиями [12] было установлено, что термообработка при  $400^\circ\text{C}$  в течение 15 мин приводит к формированию ансамбля мелких (около  $2\text{--}3\text{ нм}$  в диаметре) преципитатов (МКТ) As с однородным распределением по всей толщине слоя нестехиометрического LT-GaAs. После отжига средний размер МКТ As увеличивается до  $4\text{--}5\text{ нм}$ . После отжига при  $600^\circ\text{C}$  наблюдались скопления МКТ As с размерами  $8\text{--}9\text{ нм}$  в области, непосредственно прилегающей к ПКТ InAs. Согласно модели Лифшица–Слезова, коалесценция должна приводить к растворению мелких частиц и перетеканию материала к более крупным, обеспечивая их дальнейший рост, что позволяет надеяться на образование МКТ As с размером более  $15\text{ нм}$  в окрестности ПКТ InAs.

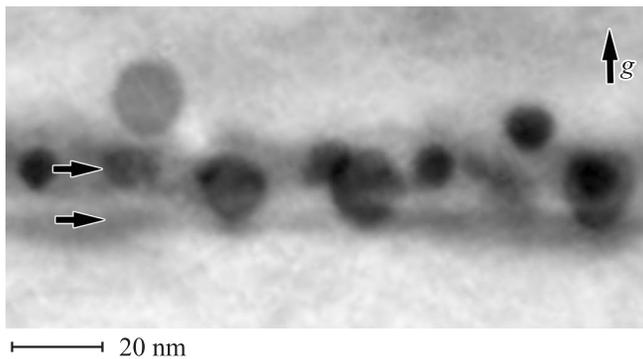
На рис. 1 приведены электронно-микроскопические изображения структуры, содержащей два слоя ПКТ InAs, выращенные нестехиометрическим LT-GaAs, после термообработки при  $600$  и  $760^\circ\text{C}$ . Внизу изображений наблюдаются две близко расположенные горизонтальные линии темного контраста (отмечены стрелками), созданного смачивающими слоями, на которых располагаются ПКТ InAs, проявляющиеся на горизонтальных темных линиях как утолщения. Такие утолщения располагаются строго одно над другим, что свидетельствует о формировании вертикально-парных ПКТ.



**Рис. 1.** Темнопольные электронно-микроскопические изображения с действующим дифракционным вектором  $g = 002$  поперечного сечения структуры на основе GaAs с ПКТ InAs и МКТ As, отожженной при (a)  $600$  и (b)  $760^\circ\text{C}$ . Смачивающие слои InAs с расположенными на них ПКТ InAs отмечены горизонтальными стрелками.

На изображении образца, отожженного при  $600^\circ\text{C}$ , по всему объему нестехиометрического LT-GaAs наблюдаются мелкие пятна темного контраста, создаваемого МКТ As. Средний размер этих МКТ составляет около  $4\text{--}5\text{ нм}$  при объемной плотности порядка  $10^{17}\text{ см}^{-3}$ . Эти параметры ансамбля МКТ в исследованном образце вполне совпадают с данными, полученными нами ранее [13] при детальном изучении преципитации избыточного мышьяка в нестехиометрическом LT-GaAs. В образце, отожженном при  $760^\circ\text{C}$ , слой нестехиометрического LT-GaAs практически свободен от МКТ As, за исключением отдельных крупных частиц с характерным размером около  $15\text{--}20\text{ нм}$ , расположенных на расстоянии в несколько сотен нм друг от друга, что делает невозможным надежное определение плотности ансамбля этих частиц, однако, позволяет оценить, что она по порядку величины не превышает  $10^{15}\text{ см}^{-3}$ .

В области LT-GaAs, непосредственно прилегающей к ПКТ InAs, после отжига при  $600^\circ\text{C}$  наблюдаются редко расположенные МКТ As увеличенного до  $8\text{--}10\text{ нм}$



**Рис. 2.** Темнопольное изображение с действующим дифракционным вектором  $g = 002$  области с вертикально-парными ПКТ InAs (поперечное сечение) после отжига при  $760^\circ\text{C}$ . Округлые включения темного контраста — MKT As, плоскости расположения ПКТ InAs отмечены горизонтальными стрелками.

размера по сравнению с MKT в объеме слоя LT-GaAs, примыкающие к отдельным верхним ПКТ InAs. При повышении температуры отжига до  $760^\circ\text{C}$  происходит сосредоточение MKT As в области ПКТ InAs, что детально видно на рис. 2. Особенностью этих MKT является значительная разница в их размерах: имеется группа относительно мелких MKT с размерами 7–10 нм, и крупных MKT, размер которых достигает 20 нм. При этом мелкие MKT локализируются, как и после отжига при  $600^\circ\text{C}$ , преимущественно в области вертикально-парных ПКТ InAs, примыкая к верхней ПКТ из пары со стороны нестехиометрического LT-GaAs, укрупненные же частицы располагаются в тонком 10 нм промежутке между вертикально-парными ПКТ, пересекая своим объемом и верхний, и нижний смачивающие слои. В силу того, что крупные MKT As создают на электронно-микроскопических изображениях сильный массовый и (или) деформационный контраст, который вуалирует контраст от ПКТ InAs, определить расположение крупной MKT относительно ПКТ не представляется возможным. Однако, исходя из того, что латеральное расстояние между ПКТ примерно одинаково, а крупные MKT располагаются приблизительно посередине между двумя наблюдаемыми вертикально-парными ПКТ, можно предположить, что крупные MKT размещены прямо на ПКТ, заключая их в свой объем.

Анализ полученных электронно-микроскопических изображений показал, что коалесценция MKT As при температуре термообработки  $760^\circ\text{C}$  происходит весьма интенсивно. При этом перенос материала от растворяющихся мелких MKT As происходит в значительной степени к тем крупным MKT, которые сформировались в окрестности ПКТ InAs, что вызвано, скорее всего, наличием упругих деформаций растяжения вокруг ПКТ. Существование растягивающих упругих деформаций, обусловленных ПКТ, обеспечивает выигрыш в упругой энергии при формировании MKT As в деформированной

области, а не вне ее не только на начальной стадии преципитации избыточного мышьяка, но и при последующем росте MKT As в процессе коалесценции до больших (20 нм) размеров.

Обнаруженное расположение сравнительно мелких MKT As в непосредственной близости от верхних ПКТ InAs объяснимо тем, что при относительно небольших размерах MKT As занимает область с наибольшей степенью деформации, которая сосредоточена в ближайшей окрестности ПКТ. Поскольку материал для формирования и роста MKT поступает со стороны слоя LT-GaAs, MKT As формируются возле верхней из вертикально-парных ПКТ. Рост таких MKT в процессе дальнейшей коалесценции происходит, по-видимому, за счет присоединения материала, перетекающего от более мелких MKT, с той стороны, где степень деформации в данный момент оказывается выше. Так как деформация быстро спадает при удалении от ПКТ, в зазоре между вертикально-парными ПКТ она оказывается выше, и рост ПКТ преимущественно происходит именно здесь, приводя к смещению центра MKT в область между верхней и нижней ПКТ в паре.

Очевидно, что для формирования комплексов MKT–ПКТ с фиксированным промежутком между ними, такая ситуация непригодна, и необходимо, сохраняя в структуре неоднородные деформационные поля, задающие места формирования преципитатов мышьяка, использовать дополнительные факторы, препятствующие проникновению MKT в область ПКТ InAs.

Авторы благодарны С.П. Вуль за проведение отжигов при повышенной температуре и Р.В. Золотаревой за приготовление образцов для электронной микроскопии.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований с использованием оборудования регионального ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“.

## Список литературы

- [1] V.M. Shalaev. *Nature Photonics*, **1**, 41 (2007)
- [2] H.A. Atwater, A. Polman. *Nature Materials*, **9**, 205 (2010)
- [3] T.D. Ladd, F. Jelezko, R. Laflamme, Y. Nakamura, C. Monroe, J.L. O'Brien. *Nature*, **464**, 45 (2010)
- [4] Marc Achermann. *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 2837 (2010).
- [5] M.T. Cheng, S.D. Liu, H.J. Zhou, Z.H. Hao, Q.Q. Wang. *Opt. Lett.*, **32**, 2125 (2007).
- [6] W. Zhang, A.O. Govorov, G.W. Bryant. *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 146 804 (2006).
- [7] Beak-Hyun Kim, Chang-Hee Cho, Jin-Soo Mun, Min-Ki Kwon, Tae-Young Park, Jong Su Kim, Clare Chisu Byeon, Jongmin Lee, Seong-Ju Park. *Advanced Materials*, **20**, 3100 (2008).
- [8] M.L. Andersen, S. Stobbe, A.S. Sørensen, P. Lodahl. *Nature Physics*, **7**, 215 (2010)
- [9] R. Nötzel. *Semicond. Sci. Technol.*, **11**, 1365 (1996).

- [10] T.V. Shubina, V.A. Kosobukin, T.A. Komissarova, V.N. Jmerik, A.N. Semenov, B.Ya. Meltser, P.S. Kop'ev, S.V. Ivanov, A. Vasson, J. Leymarie, N.A. Gippius, T. Araki, T. Akagi, Y. Nanishi. *Phys. Rev. B*, **79**, 153 105 (2009).
- [11] M.T. Cheng, S.D. Liu, H.J. Zhou, Z.H. Hao, Q.Q. Wang. *Opt. Lett.*, **32**, 2125 (2007).
- [12] В.Н. Неведомский, Н.А. Берт, В.В. Чалдышев, В.В. Преображенский, М.А. Пулято, Б.Р. Семягин. *ФТП*, **43**, 1662 (2009).
- [13] N.A. Cherkashin, A. Claverie, C. Bonafos, V.V. Chaldyshev, N.A. Bert, V.V. Preobrazhenskii, M.A. Putyato, B.R. Semyagin, P. Werner. *J. Appl. Phys.*, **102**, 023 520 (2007)

*Редактор Л.В. Беляков*

## **Electron microscopy of GaAs structures with InAs and As quantum dots**

*V.N. Nevedomskii, N.A. Bert, V.V. Chaldyshev, V.V. Preobrazhenskii\*, M.A. Putyato\*, B.R. Semyagin\**

loffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

\* Rzhanov Institute of Semiconductor Physics,  
Russian Academy of Sciences, Siberian Branch,  
630090 Novosibirsk, Russia

**Abstract** Transmission electron microscopy was employed to study GaAs structures grown by molecular-beam epitaxy, which contained two layers of coupled InAs semiconductor quantum dots overgrown by a thin GaAs buffer layer and a layer of low-temperature-grown gallium arsenide. During subsequent anneal an array of As nano-inclusions (metallic quantum dots) was formed in low-temperature-grown GaAs. Changes in the microstructure of the samples with annealing temperature and conditions were investigated. It was found out that formation of an array of As metallic quantum dots at relatively low annealing temperature 400–500°C is almost independent of the presence of the InAs semiconductor quantum dots in the underlying layers. As metallic quantum dots have a characteristic size of 2–3 nm after the anneal at 400°C and 4–5 nm after the anneal at 500°C for 15 minutes. The anneal at 600°C for 15 minutes in the growth setup leads to an enlargement of the As metallic quantum dots to 8–9 nm and to formation of groups of such dots in the area of the low-temperature-grown GaAs adjacent to the buffer layer separating the InAs semiconductor quantum dots. Longer annealing at higher temperature (760°C) in the hydrogen ambient causes a farther increase of the sizes of As metallic quantum dots to 20–25 nm as well as their drift into the region between coupled InAs semiconductor quantum dots.