

# Влияние послеростовой термической обработки на структурные и оптические свойства InP/InAsP/InP нитевидных нанокристаллов

© Г.Э. Цырлин<sup>†\*</sup>, М. Tchernycheva<sup>‡</sup>, G. Patriarche<sup>^</sup>, J.-C. Harmand<sup>^</sup>

\* Институт аналитического приборостроения Российской академии наук,  
190083 Санкт-Петербург, Россия

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

• Санкт-Петербургский академический университет — научно-образовательный центр нанотехнологий  
Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

‡ Institut d'Electronique Fondamentale UMR 8622 CNRS, Universite Paris-Sud,  
91405 Orsay Cedex, France

^ LPN CNRS,

91460 Marcoussis, France

(Получена 4 июля 2011 г. Принята к печати 11 июля 2011 г.)

Рассмотрено влияние послеростового отжига гетероструктурных InP/InAsP/InP нитевидных нанокристаллов, полученных методом молекулярно-пучковой эпитаксии на их структурные и оптические свойства. Показано, что процедура кратковременного отжига (1 мин) в атмосфере аргона позволяет повысить интенсивность излучения от InAsP-квантовых точек, подавить излучение от InAsP-квантовых ям, образованных вследствие латерального роста и существенно понизить плотность структурных дефектов в нитевидных нанокристаллах.

## 1. Введение

Полупроводниковые нановискеры, или нитевидные кристаллы нанометрового диапазона (ННК), становятся в последнее время предметом повышенного интереса как с фундаментальной, так и прикладной точек зрения [1]. Их уникальные свойства определяются как геометрическими параметрами — обычно их поперечный размер составляет 10–100 нм, а высота на несколько порядков превосходит диаметр, так и возможностью выращивания бездефектных гетероструктур с разными (зачастую значительно) постоянными кристаллографической решетки. Это происходит потому, что релаксация напряжений, возникающих вследствие различия в постоянных решетки, происходит на боковых гранях ННК [2]. Возможным оказывается также бездислокационный рост ННК на инородных подложках, например  $A^{III}B^V$  ННК на кремниевой подложке [3–5]. При росте ННК вначале на поверхности подложки формируют капли — катализаторы роста (обычно из золота) под которыми и происходит рост ННК, диаметр которых определяется размером капли. В общем случае при молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) ННК основным механизмом роста является диффузионный, когда адатомы по боковым граням ННК поступают на границу раздела „капля–вершина ННК“, где и происходит кристаллизация [6–9]. Варьируя элементный состав молекулярных потоков, направляемых на подложку, возможно формирование гетероструктурных ННК. В частности, недавно нами были реализованы гетероструктурные ННК на основе InP, содержащие нановставки более узкозонного материала — твердого раствора  $In_xAs_{1-x}P$  [10]. Оказалось, что в зависимости от соотношения потоков элемен-

тов V группы возможно изменять химический состав вставки размером  $\sim 20$  нм в диапазоне  $x = 0.33–0.5$  (тем самым менять длину волны излучения в диапазоне 1.2–1.6 мкм), а спектры фотолюминесценции (ФЛ), снятые для одиночных InP/InAsP/InP ННК при температуре 10 К, демонстрировали сверхузкие линии шириной  $\sim 100$  мкэВ. Из проведенных исследований был сделан вывод о формировании нуль-мерных объектов, помещенных в InP ННК, т.е. о реализации структуры типа „квантовая точка (КТ) в ННК“. Однако, как было отмечено в данной работе, а также в [11] для системы GaN/AlN, при определенных условиях роста, помимо объектов типа КТ, образуется квантовая яма (КЯ) узкозонного материала (в нашем случае InAsP) вокруг тела ННК вследствие латерального роста. В ряде случаев данный эффект является нежелательным, так как излучение наблюдается как из области КТ, так и КЯ. В настоящей работе нами будет показано, что кратковременный послеростовой отжиг (1 мин) при умеренных температурах ( $\sim 450^\circ\text{C}$ ) приводит к „растворению“ КЯ, доминированию в спектрах ФЛ линии от КТ, снижению плотности дефектов типа переброски фаз „сфалерит–вюрцит“, характерных для  $A^{III}B^V$  ННК [12], а также к повышению интенсивности ФЛ структур типа „КТ в ННК“ в системе InP/InAsP/InP.

## 2. Эксперимент

Ростовые эксперименты проводились на установке МПЭ Riber 32P, оснащенной молекулярными источниками In и Au, кречерными источниками As и P (для производства димеров  $As_2$  и  $P_2$ ). В качестве подложек использовались полуизолирующие пластины InP(111)В. После удаления окисного слоя в ростовой камере установки

† E-mail: cirilin@beam.ioffe.ru

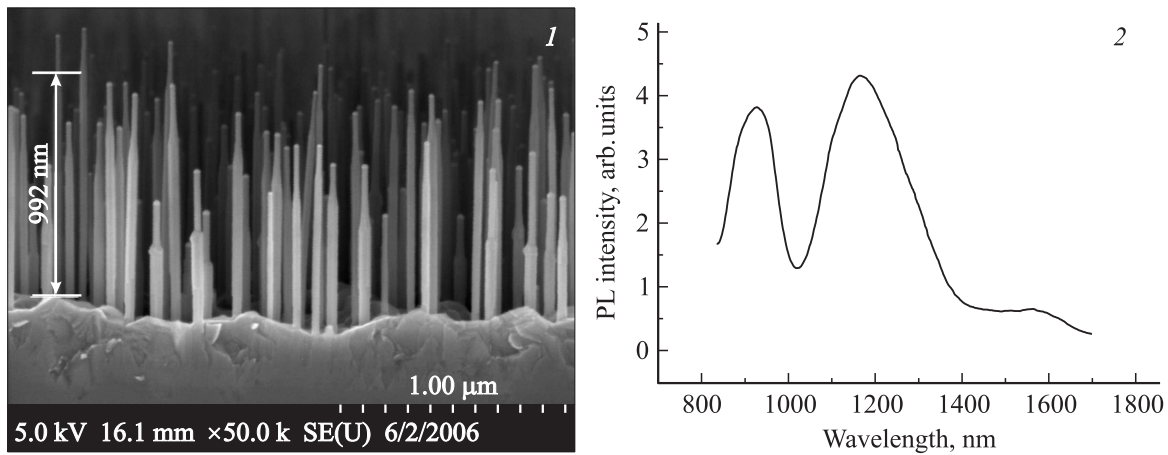


Рис. 1. 1 — СЭМ изображения и 2 — спектр ФЛ, снятый при комнатной температуре ансамбля InP/InAsP/InP ННК после роста.

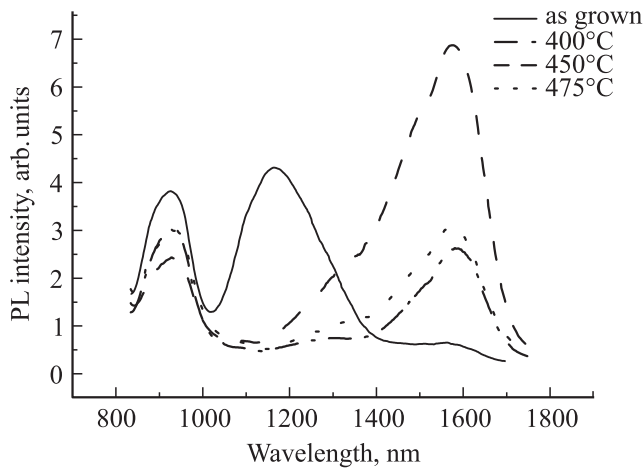
МПЭ при температуре подложки  $T_s = 530^\circ\text{C}$  в потоке фосфора выращивался буферный слой InP толщиной  $\sim 100\text{ нм}$  до получения атомарно-гладкой поверхности. Далее поверхность подложки охлаждалась до  $420^\circ\text{C}$  и напылялось золото эквивалентной толщиной  $\sim 5\text{ \AA}$ . После этого поверхность выдерживалась в течение 1 мин и  $T_s$  понижалась до  $380^\circ\text{C}$ . В результате данной процедуры поверхность покрывалась эвтектическими каплями In/Au с характерным диаметром 30–40 нм. При этой же температуре производилось выращивание структуры типа „КТ в ННК“. Для этого после выращивания InP ННК в течение 15 мин открывалась заслонка As на 30 с и производилось формирование нанометровой вставки InAsP. Структура завершалась ростом верхней части InP ННК в течение 5 мин. Скорость роста InP составляла 0.2 нм/с (соответствующая скорости роста на InP(001) поверхности без золота). Давление паров  $\text{P}_4$  и  $\text{As}_4$  составляло  $6 \cdot 10^{-6}$  Торр. После роста образцы с ННК извлекались из ростовой камеры установки МПЭ и разделялись на части размером  $\sim 0.5 \times 0.5\text{ см}$ . Для исследования влияния отжига на свойства ННК помещались в печь и нагревались до определенной температуры в потоке аргона в течение 1 мин, при этом каждая из частей образца подвергалась однократной термической обработке.

Морфология образцов исследовалась с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), а кристаллографическая структура — с помощью трансмиссионного электронного микроскопа (ТЭМ), оснащенного дисперсионным спектрометром рентгеновских лучей для определения химического состава ННК. Для исследования методом ТЭМ ННК удалялись с поверхности подложки и помещались на специальную углеродную решетку. ФЛ ансамбля ННК измерялась при комнатной температуре с помощью NdYag-лазера с длиной волны возбуждения 532 нм при достаточно малых плотностях возбуждения ( $\sim 0.1\text{ Вт/см}^2$ ). Излучение детектировалось с помощью охлаждаемого Ge-детектора (Oxford Instruments).

### 3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1, *a* приведено типичное СЭМ изображение ансамбля InP/InAsP/InP ННК, полученного при температуре подложки  $380^\circ\text{C}$ , и соответствующий ему спектр ФЛ (рис. 1, *b*), снятый при комнатной температуре. Средняя высота ННК составляет  $\sim 1\text{ мкм}$ , диаметр варьируется в диапазоне 30–60 нм. В месте, соответствующем InAsP-нановставке, наблюдается локальное утолщение ННК, после чего диаметр ННК уменьшается. Как было установлено ранее из ТЭМ измерений [10], локальное увеличение диаметра при таких условиях роста обусловлено формированием квантовой ямы во время выращивания InAsP вследствие латерального роста при данной температуре роста. Вследствие этого на спектре ФЛ наблюдается 3 полосы (рис. 1, *b*): SUB — излучение из подложки/InP ННК при 930 нм, QW — излучение, связанное с рекомбинацией носителей заряда в квантовой яме InAsP при 1165 нм, и QD (наименее интенсивная) — излучение от нановставки InAsP при 1570 нм. При этом наиболее интенсивной является именно полоса излучения QW.

На рис. 2 приведены спектры ФЛ, полученные при различных температурах термической обработки образцов, которые сравниваются с изначальным спектром ФЛ от необработанного образца. Как видно из рисунка, спектр ФЛ претерпевает кардинальные изменения после термической обработки уже при  $400^\circ\text{C}$ . Полоса QW значительно (до 1270 нм) смещается в длинноволновую область спектра и падает по интенсивности в 15 раз. При этом полоса QD практически сравнивается по интенсивности с полосой SUB и сдвигается в длинноволновую часть спектра на  $\sim 15\text{ мэВ}$ . Данный сдвиг, по-видимому, связан с перераспределением атомов мышьяка за счет диффузии из QW в QD. Увеличение температуры термической обработки до  $450^\circ\text{C}$  приводит к значительному росту (в 3 раза) полосы QD, которая становится доминирующей в спектре. Дальнейшее увеличение температуры обработки еще на  $25^\circ\text{C}$  приводит к частичному гашению

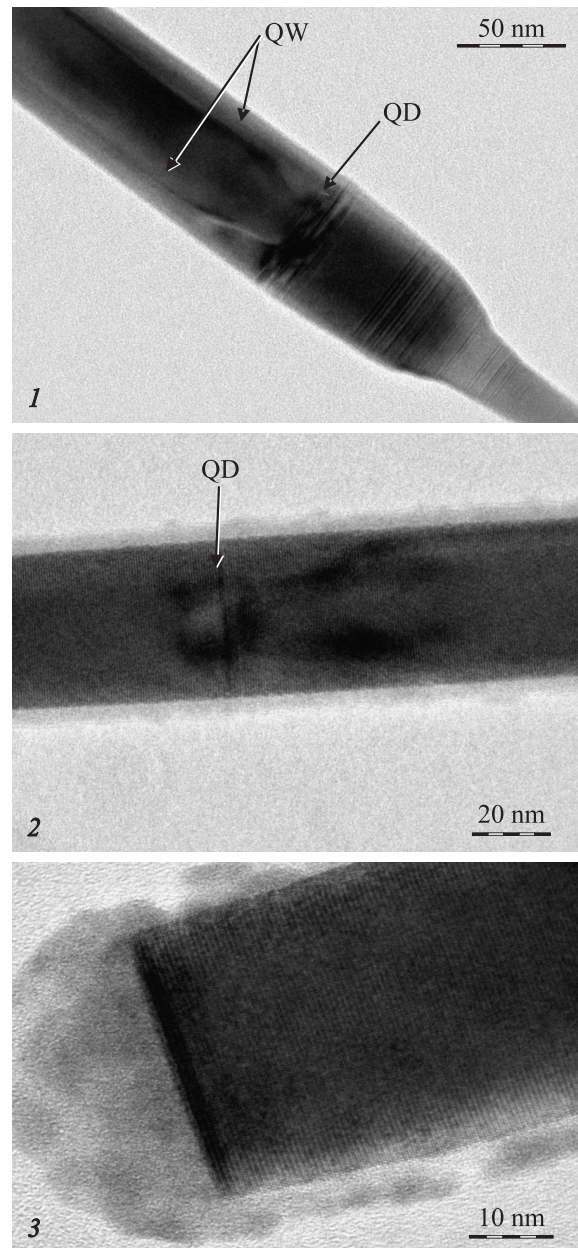


**Рис. 2.** Эволюция спектров ФЛ ансамбля InP/InAsP/InP ННК, прошедших термическую обработку в интервале температур 400–475°C.

линии QD при относительном росте линии SUB, связанном, по-видимому, с уменьшением плотности дефектов в теле ННК при отжиге. При этом положение линии QD спектрально не изменяется, что свидетельствует о неизменности формы и состава нановставки InAsP. Это связано с тем, что она полностью окружена более тугоплавким материалом InP, поэтому испарения материала из нановставки не происходит. Дальнейшее увеличение температуры термической обработки до 500°C приводит к значительному уменьшению интенсивности полосы QD, а также к ее коротковолновому сдвигу. Очевидно, при данной температуре происходит эффективное разложение твердого раствора InAsP-нановставки с преимущественной десорбцией атомов мышьяка.

На рис. 3 приведены результаты исследований структурных свойств InP/InAsP/InP ННК с помощью метода ТЭМ. Как следует из измерений, поперечное сечение ННК является гексагональным, а преимущественная кристаллографическая фаза ННК — вюрцитная. На рис. 3, *a* представлено ТЭМ типичное изображение ННК до термической обработки. Структура ННК характеризуется большой плотностью структурных дефектов типа переборки кристаллографических фаз вюрцит-цинковая обманка в области гетероперехода InAsP/InP, а также в верхней части InP ННК. Наблюдается также сужение верхней части ННК. Кроме того, на изображении отчетливо видно наличие QW в нижней части ННК (на рисунке обозначено стрелками). На рис. 3, *b*, и *c* представлены ТЭМ изображения ННК после отжига при температуре 450°C для части, содержащей InAsP-нановставку, а также вершины ННК соответственно. Очевидно наличие кардинальных изменений в структуре ННК. Во-первых, после термической обработки исчезает структурная особенность, связанная с формированием QW. Во-вторых, количество структурных дефектов резко понижается, при этом форма ННК становится цилиндрической по всей длине ННК. Данные отличия хорошо

коррелируют с изменениями в оптических свойствах, наблюдаемыми после проведения термической обработки. Другой интересной особенностью является испарение капли золота, которая всегда присутствует на вершине ННК (в случае использования золота в качестве катализатора роста, как в нашем случае) без дополнительной термической обработки. При этом вершина ННК представляет собой атомарно-гладкую поверхность, как следует из ТЭМ изображения высокого разрешения, приведенного на рис. 3, *c*. Данная особенность может быть полезна для создания локальных омических контактов



**Рис. 3.** ТЭМ изображение одиночных InP/InAsP/InP ННК: 1 — до термической обработки, 2 — после термической обработки при 450°C, 3 — ТЭМ высокого разрешения верхней части ННК после термической обработки при 450°C.

тов к верхней части ННК, когда наличие золота может приводить к формированию барьеров Шоттки.

Таким образом, нами исследовано влияние термической обработки InP/InAsP/InP ННК на их оптические и структурные свойства. Установлено, что температура 450°C является оптимальной для повышения кристаллографического качества ННК в данной системе, а также увеличения интенсивности люминесценции нановставок InAsP и подавления излучения от квантовых ям InAsP, образовавшихся вследствие латерального роста вокруг InP ННК. Показано, что послеростовой отжиг приводит к исчезновению капли-катализатора (в нашем случае — золота) с вершины InP ННК.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (контакты № 02.740.11.0383, 16.740.11.0019 и 14.740.11.0592), различными научными программами РАН, грантами РФФИ и программами FP7 SOBONA и FUNPROB.

## Список литературы

- [1] В.Г. Дубровский, Г.Э. Цырлин, В.М. Устинов. ФТП **43**, 1585 (2009).
- [2] F. Glas. Phys. Rev. B, **74**, 121 302 (2006).
- [3] L.C. Chuang, M. Moewe, S. Crankshaw, C. Chang-Hasnain. Appl. Phys. Lett., **92**, 013 121 (2008).
- [4] G.E. Cirlin, V.G. Dubrovskii, I.P. Soshnikov, N.V. Sibirev, Yu.B. Samsonenko, A.D. Bouravleuv, J.C. Harmand, F. Glas. Phys. Status Solidi RRL, **3** (4), (2009).
- [5] G.E. Cirlin, V.G. Dubrovskii, Yu.B. Samsonenko, A.D. Bouravleuv, K. Durose, Y.Y. Proskuryakov, Budhikar Mendes, L. Bowen, M.A. Kaliteevski, R.A. Abram, Dagou Zeze. Phys. Rev. B, **82**, 032 302 (2010).
- [6] V.G. Dubrovskii, G.E. Cirlin, I.P. Soshnikov, A.A. Tonkikh, N.V. Sibirev, Yu.B. Samsonenko, V.M. Ustinov. Phys. Rev. B, **71**, 205 325 (2005).
- [7] Г.Э. Цырлин, В.Г. Дубровский, Н.В. Сибирев, И.П. Сошников, Ю.Б. Самсоненко, А.А. Тонких, В.М. Устинов. ФТП, **39**, 587 (2005).
- [8] V.D. Dubrovskii, N.V. Sibirev, G.E. Cirlin, M. Tchernycheva, J.C. Harmand, V.M. Ustinov. Phys. Rev. E, **77**, 031 606 (2008).
- [9] M. Tchernycheva, L. Travers, G. Patriarche, J.C. Harmand, G.E. Cirlin, V.G. Dubrovskii. J. Appl. Phys., **102**, 094 313 (2007).
- [10] M. Tchernycheva, G.E. Cirlin, G. Patriarche, L. Travers, V. Zwiller, U. Perinetti, J.-C. Harmand. Nano Lett. **7**, 1500 (2007).
- [11] M. Tchernycheva, C. Sartell, G. Cirlin, L. Travers, G. Patriarche, J.-C. Harmand, Le Si Dang, J. Renard, B. Gayral, L. Nevou, F. Julien. Nanotechnology, **18**, 385 306 (2007).
- [12] И.П. Сошников, Г.Э. Цырлин, А.А. Тонких, Ю.Б. Самсоненко, В.Г. Дубровский, В.М. Устинов, О.М. Горбенко, D. Litvinov, D. Gerthsen. ФТТ, **47**, 2121 (2005).

Редактор Л.В. Беляков

## Effect of postgrowth annealing on structural and optical properties of InP/InAsP/InP nanowires

G.E. Cirlin<sup>\*+•</sup>, M. Tchernycheva<sup>≠</sup>, G. Patriarche<sup>^</sup>, J.-C. Harmand<sup>^</sup>

\* Institute for Analytical Instrumentation,  
Russian Academy of Sciences,  
190103 St. Petersburg, Russia  
+ St. Petersburg Academic University —  
Nanotechnology Research and Education Center,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia  
• Ioffe Physico-technical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia  
≠ Institut d'Electronique Fondamentale UMR 8622  
CNRS,  
Universite Paris-Sud,  
91405 Orsay Cedex, France  
^ LPN CNRS  
91460 Marcoussis, France

**Abstract** An influence of the postgrowth annealing on InP/InAsP/InP heterostructured nanowires grown by molecular beam epitaxy on their structural and optical properties is studied. It is shown that a short-time annealing under argon flux leads to the increase of the luminescence intensity from InAsP quantum dots, suppress the emission from InAsP quantum wells formed due to the lateral growth and significantly decrease the density of the structural defects inside the nanowire.