

УДК 621.312

ОСТВАЛЬДОВСКОЕ СОЗРЕВАНИЕ ПРИ НАНОИНЖЕНЕРИИ СФЕРИЧЕСКИХ И ЭЛЛИПСОИДАЛЬНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК InAsSbP НА ПОВЕРХНОСТИ InAs(100)

В.М. АРУТЮНЯН^{1†}, К.М. ГАМБАРЯН¹, В.Г. АРУТЮНЯН¹,
П.Г. СУКИАССИАН², Т. БОЕК³, Я. ШМИДТБАУЭР³, Р. БАНСЕН³

¹Ереванский государственный университет, Армения

²Парижский университет Орсэ, Париж, Франция

³Институт по росту кристаллов, Берлин, Германия

†e-mail: aroutiounv1@yahoo.com

(Поступила в редакцию 12 июля 2012 г.)

Представлены результаты выращивания квазитрехкомпонентных InAsSbP сферических и эллипсоидальных квантовых точек (КТ) методом жидкофазной эпитаксии на подложках InAs (100). Срастание и укрупнение КТ за счет процесса остwaldовского созревания исследованы с помощью атомно-силового и сканирующего электронного микроскопов. Выращены эллипсоидальные КТ, продолговатые в направлении [010] и сплюснутые в [001]. Измерены коэффициенты растянутости эллипсоидальных КТ во всех трех направлениях. Показано, что процесс растягивания сферических КТ в эллипсоидальные начинается с размера их диаметра ~50 нм. Обнаружено, что при увеличении времени роста происходит изменение функции распределения числа КТ от их среднего размера от распределения типа функции Грама–Шарлиера к гауссовскому, с последующим переходом в распределение типа Лифшица–Слезова.

1. Введение

Возрастающий интерес к полупроводниковым наноструктурам, в первую очередь, обусловлен существованием широкого спектра возможностей для управления свойствами полупроводников. В квантовых точках (КТ) ограничение движения свободных носителей во всех трех направлениях, приводящее к эффекту размерного квантования, открывает дополнительную возможность эффективного управления свойствами приборов на основе наноструктур путем изменения их размеров [1]. Модифицированная плотность состояний КТ, нанопроволок, совместных структур КТ–нанопоры приводит к существенному улучшению рабочих оптоэлектронных параметров таких полупроводниковых приборов, как лазеры, фотодетекторы и т.д. В частности, применение КТ в полупроводниковых лазерах приводит к повышению температурной стабильности их параметров и уменьшению пороговых токов, увеличению спектра фоточувствительности фо-

тодетекторов и сдвигу в длинноволновую область спектра, к увеличению к.п.д. солнечных элементов и т.д. [2-4]. С точки зрения фундаментальной физики и технологии исследованы также такие явления, как взаимодействия в свдвоенных КТ [5], в кооперативных структурах КТ–нанопоры [6-8], влияние КТ на вольтамперные и оптоэлектронные характеристики приборных структур [9,10].

Предложены разные методы и подходы для улучшения однородности распределения по размерам самоорганизованных КТ [11-13]. Наноструктуры изготавливаются с использованием нанолитографии или методом самоорганизации – методом Странски–Крастанова (С–К) [14], который в последнее время является наиболее часто используемым в связи с возможностью выращивания бездислокационных наноструктур. В методе С–К релаксация эластичного (деформационного) напряжения, как принцип зародышеобразования, в зависимости от условий роста может происходить за счет формирования КТ, квантовых проволок и колец, или кооперированных структур КТ–нанопоры [7,8,15-17].

В методе С–К последняя стадия зародышеобразования в твердых и жидких растворах часто характеризуется ростом наиболее крупных (сверхкритических) кластеров и растворением малых (субкритических), приводящих к уменьшению плотности кластеров с одновременным увеличением их размеров. Такой процесс укрупнения кластеров в литературе обычно называется процессом остwaldовского созревания, в связи с его исследованиями, проведенными еще в начале 20-го века [18]. Первое адекватное теоретическое обоснование этого явления было дано Лифшицем и Слезовым в 1958 г. [19], которое впоследствии было расширено Вагнером [20].

Другим наиболее перспективным методом создания наноструктур является «капельная» эпитаксия (КЭ) (droplet epitaxy) [21,22], суть которой заключается в выращивании наноструктур из наноразмерных капель металлических расплавов. Физика зародышеобразования при КЭ аналогична росту эпитаксиальных структур методом жидкофазной и равновесной электрожидкофазной эпитаксий [23,24], когда подпитка рабочего раствора-расплава осуществляется из «жидких источников», насыщенных соответствующими компонентами. В зависимости от технологических условий роста и кристаллографической ориентации подложки методом КЭ выращены как КТ, так и квантовые кольца и другие наноструктуры [21]. КЭ была успешно применена при выращивании монокристаллического кремния на аморфной подложке из расплава In–Si–Mo [25], а также для выращивания германиевых нанопроволок на поверхности кремния из расплавов золота и индия [26,27].

Бинарные соединения InAs, InP, InSb, а также их узкозонные трех- и четырехкомпонентные твердые растворы представляют наибольший интерес, так как они позволяют перекрывать среднюю (3–5 мкм) инфракрасную область спектра посредством соответствующего подбора состава твердого раствора. С этой точки зрения, InAsSbP четырехкомпонентные эпитаксиальные слои и наноструктуры являются уникальными в классе полупроводниковых соединений A^3B^5 . Это

соединение было успешно выращено на подложках InAs(100) методом как жидкофазной (ЖЭ), так и электрожидкостной (ЭЖЭ) эпитаксии [23,24].

В данной работе представлены результаты исследований по выращиванию сферических и эллипсоидальных InAsSbP КТ методом жидкофазной эпитаксии на подложках InAs (100) с использованием принципа С–К. Процесс оствальдовского созревания выращенных наноструктур исследовался с помощью атомно-силового (АСМ) и сканирующего электронного (СЭМ) микроскопов.

2. Методика эксперимента

При выращивании наноструктур был использован метод жидкофазной эпитаксии с шаговым переохлаждением рабочего раствора-расплава и с использованием модифицированной кристаллизационной ячейки. В этой ячейке процесс роста осуществляется из достаточно тонкой (высотой ~500 мкм) жидкой фазы для предотвращения влияния конвекции и температурных градиентов в жидкой фазе на процесс кристаллизации, а также для улучшения воспроизводимости результатов. В соответствии с фазовой диаграммой системы InAs–InSb–InP [8], начальный состав четырехкомпонентной жидкой фазы был выбран таким образом, чтобы состав твердой фазы соответствовал твердому раствору $\text{InAs}_{0.81}\text{Sb}_{0.06}\text{P}_{0.13}$, который решеточно сопряжен с подложкой InAs. В качестве подложки нами были использованы промышленные кристаллы нелегированного InAs (100) толщиной 450 мкм. Для осуществления процесса роста наноструктур по методу С–К, концентрация сурьмы и фосфора в жидкой фазе выбиралась таким образом, чтобы относительная разница постоянных решеток смачиваемого слоя и подложки составляла 3% при температуре роста $T = 550^\circ\text{C}$. Применение четырехкомпонентной системы InAsSbP позволяет не только гибко управлять значением разницы постоянных решеток, но и ее знаком. В частности, при увеличении концентрации сурьмы (относительно решеточно сопряженного состава) смачиваемый слой приобретает выпуклую форму, а при увеличении концентрации фосфора – становится вогнутой. Релаксация упругого напряжения в первом случае приводит к формированию КТ, а во втором – к образованию нанопор. Более детальное описание технологических условий выращивания представленных и исследованных в данной работе КТ описаны в [6-8,10]. Процессы сращивания и укрупнения КТ при оствальдовском созревании были исследованы с помощью атомно-силового микроскопа "Asylum Research MFP-3D" и сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения "FEI Nova 600–Dual Beam".

3. Результаты и обсуждение

СЭМ изображение InAsSbP сферических КТ (с поверхности $S = 17 \times 17$ мкм²), выращенных на подложке InAs (100) методом ЖЭ, представлено на рис.1а. Данная структура была выращена из четырехкомпонентной In–As–Sb–P жидкой фазы с высотой 500 мкм при начальной температуре роста $T = 550^\circ\text{C}$ и длительности контакта рабочего раствора-расплава с поверхностью подложки, равной 20 мин. АСМ изображение области, отмеченной белой окружностью на

рис.1а, вместе с АСМ профилями по направлениям, показанным стрелками на рис.1б, представлены на рис.1б,с, соответственно.

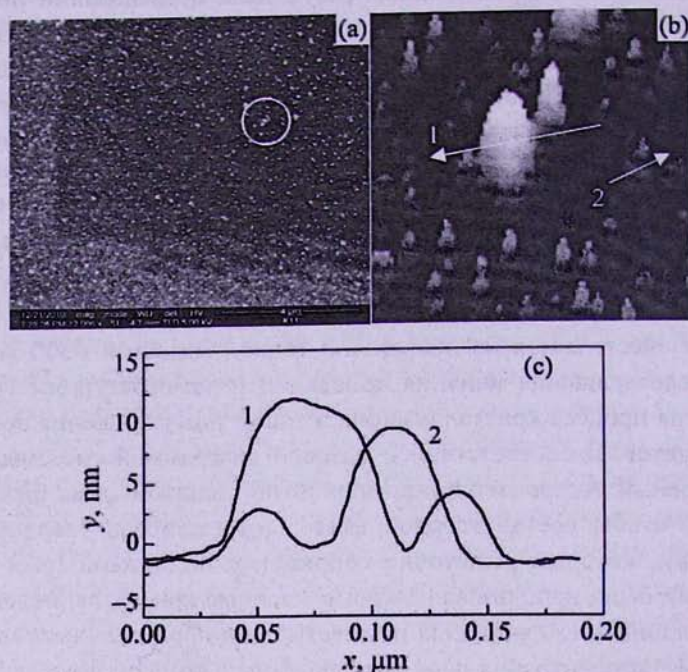


Рис.1. (а) СЭМ ($S = 17 \times 17$ мкм²) и (б) АСМ изображения сферических InAsSbP КТ, выращенных на подложке InAs (100) методом ЖЭ, (с) АСМ профили по направлениям, показанным стрелками на (б).

На рис.1а прослеживается процесс оствальдовского созревания и бимодальный рост КТ. Во-первых, виден массив достаточно однородно распределенных на сравнительно большой поверхности (~ 300 мкм²) КТ малых размеров, и во-вторых, видны также КТ с большим диаметром, но с намного меньшей поверхностной плотностью. Статистическая обработка АСМ измерений показала, что поверхностная плотность малых и в основном сферических КТ равна $(6-8) \times 10^9$ см⁻², а высота и средний диаметр КТ лежат в пределах 0.5–20 нм и 10–50 нм, соответственно. Поверхностная плотность больших КТ на порядок меньше, а их средняя высота и средний диаметр равны соответственно ~ 25 нм и ~ 100 нм. На СЭМ и АСМ изображениях видна начальная стадия оствальдовского созревания КТ, а именно: видно сращивание КТ и то, что области вокруг больших КТ свободны от малых. С нашей точки зрения, это свидетельствует о том, что укрупнение больших КТ происходит за счет растворения малых КТ, с последующей поверхностной диффузией растворенного материала по направлению к большим КТ.

Более детальный анализ измерений показал, что КТ малых размеров в основном имеют сферическую форму, а большие КТ, начиная с диаметра ~ 50 нм –

эллипсоидальную с удлинением в направлении [010]. На рис.2 представлены СЭМ и АСМ изображения эллипсоидальных InAsSbP КТ, выращенных на подложке InAs(100) методом ЖЭ. Приведены также АСМ профили по направлениям, показанным на рис.2b. Поверхностная плотность эллипсоидальных КТ составляла $(5-8) \times 10^8 \text{ см}^{-2}$.

Используя данные АСМ измерений, проведенных на 30 КТ, мы рассчитали коэффициенты удлинения эллипсоидальных КТ (L_x/L_y , L_x/L_z , и L_y/L_z), во всех трех направлениях, как это показано на рис.3а, а результаты расчетов подытожены в приложенной к рисунку таблице. Из полученных результатов можно заключить, что эллипсоидальные КТ сравнительно слабо вытянуты в направлении [010] и сильно сплюснены в направлении [001]. Соответственно, более сильная локализация дырок (в нашей системе КТ второго типа) ожидаема именно в направлении, перпендикулярном к поверхности подложки. Отметим также, что аналогичное изменение формы поверхности КТ от сферической к островковому было замечено для InAsSb наноструктур, выращенных на подложке InP [28].

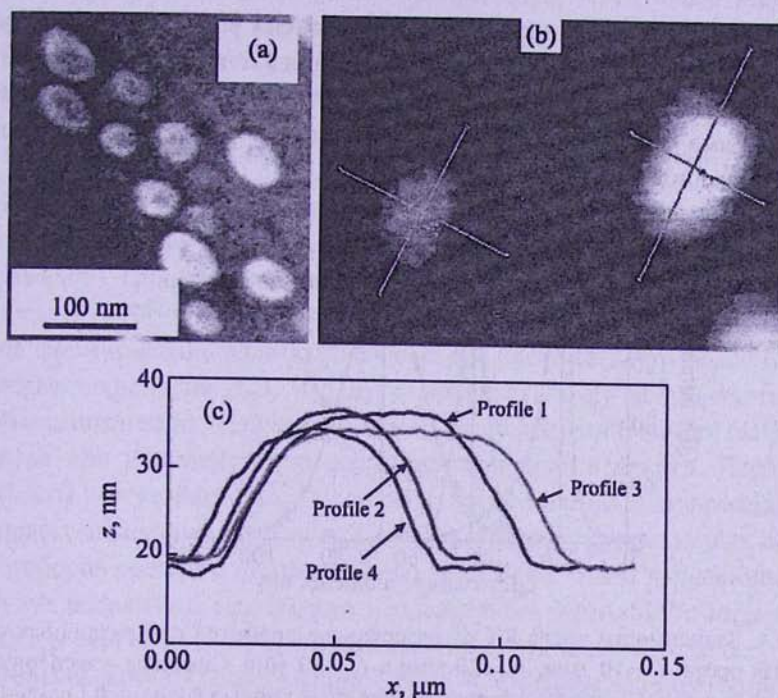


Рис.2. (а) СЭМ и (b) АСМ изображения эллипсоидальных InAsSbP КТ, выращенных на подложке InAs(100) методом ЖЭ, (с) АСМ профили по направлениям, показанным на (b).

Далее, анализируя данные АСМ профилей эллипсоидальных КТ, мы обнаружили линейную зависимость L_x/L_y от L_x , как это представлено на рис.3b. После линейной аппроксимации экспериментальных данных, с последующей экстраполяцией до пересечения с прямой $L_x/L_y = 1$, был найден критический

размер КТ – $L_x^{\text{crit}} = 50$ нм, с которого, по нашему мнению, и начинается трансформация сферических КТ в эллипсоидальные.

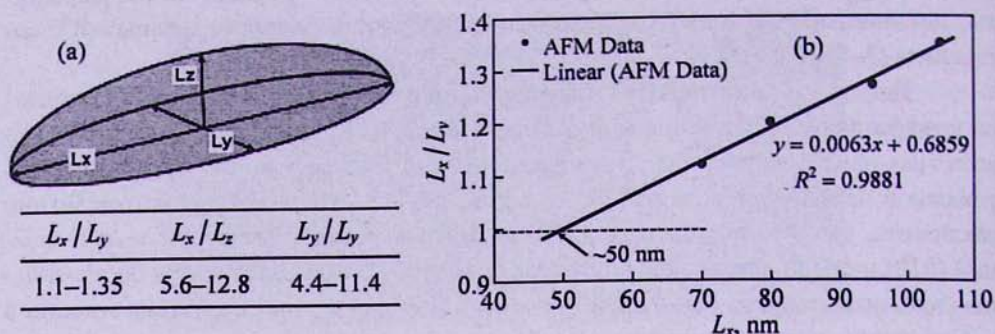


Рис.3. а) – Численные значения коэффициентов продолговатости эллипсоидальных КТ в направлениях X , Y и Z , б) зависимость L_x/L_y от L_x .

Как видно из рис.4, при увеличении времени роста КТ происходит существенная трансформация функции распределения КТ по их размерам. В частности, распределение КТ, выращенных при $t_1 = 10$ мин, хорошо аппроксимируется функцией Грама–Шарлиера, а при $t_2 = 20$ мин и $t_3 = 30$ мин – гауссианом и функцией Лифшица–Слезова, соответственно.

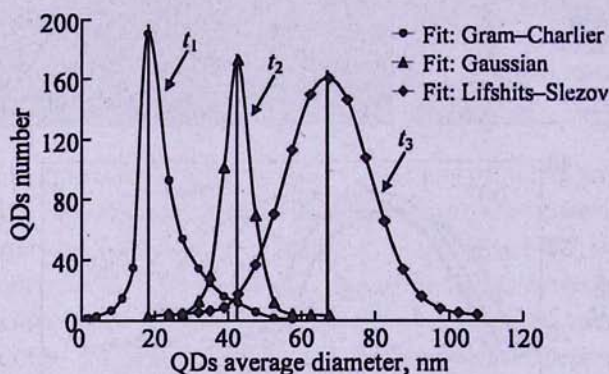


Рис.4. Зависимости числа КТ от их среднего диаметра при различных временах роста: $t_1 = 10$ мин, $t_2 = 20$ мин и $t_3 = 30$ мин. Символы – экспериментальные данные, линии – аппроксимационные кривые функцией Грама–Шарлиера, гауссианом и функцией типа Лифшица–Слезова, соответственно.

Аналогичное изменение функции распределения было замечено при зародышеобразовании кремниевых наноостровков на поверхности Si (001) [29]. В данной работе путем детального анализа индивидуальных островков и близлежащей к ним области подложки было показано, что сращивание и укрупнение КТ происходит за счет растворения маленьких КТ с последующей поверхностной диффузией растворенного материала к более крупным КТ, приводящей к их

большему укрупнению. Мы предполагаем, что аналогичный механизм укрупнения КТ происходит также в нашем случае. Наши исследования также показали, что при дальнейшем увеличении времени роста происходит трансформация эллипсоидальных КТ в субмикрометрические удлинённые островки пирамидальной формы.

Безусловно, в исследуемой четырехкомпонентной системе InAsSbP релаксация эластического напряжения в смачиваемом слое происходит в основном за счет поверхностной диффузии сурьмы, что является основным механизмом зародышеобразования КТ аналогично механизму в классической системе InAs/InSb [30]. Однако, в нашей системе наличие в растворе-расплаве и в смачиваемом слое также атомов фосфора и их поверхностная диффузия позволяют выращивать также квантовых колец. В отличие от традиционного и довольно сложного механизма создания квантовых колец [31], в нашем случае, когда атомам фосфора энергетически выгодно мигрировать к центру уже образовавшейся, но еще эластически напряженной КТ, происходит дополнительная релаксация напряжения в центре КТ, приводящая к образованию квантового кольца [32]. При жидкофазной эпитаксии КТ этого механизма зародышеобразования наноструктур можно добиться путем увеличения равновесной концентрации фосфора в рабочем растворе-расплаве.

4. Заключение

Представлены результаты выращивания четырехкомпонентных сферических и эллипсоидальных InAsSbP КТ методом модифицированной ЖЭ на подложках InAs (100). Показано, что эллипсоидальные КТ вытянуты в [010] и сильно сплющены в [001] направлениях. Исследовано влияние оствальдовского созревания на формирование эллипсоидальных КТ. Показано, что более простая и менее дорогая технология ЖЭ, наряду с молекулярно-пучковой эпитаксией и газофазной эпитаксией из металлоорганических соединений, может быть успешно применена при нанотехнологии квантоворазмерных структур. Представленные результаты могут быть использованы при создании полупроводниковых структур нового поколения на основе КТ, в частности, перспективных оптоэлектронных приборов среднего инфракрасного диапазона. Наши дальнейшие исследования будут посвящены созданию и исследованию р-InAsSbP/n-InAs диодных гетероструктур с КТ в области пространственного заряда р-п перехода.

Авторы выражают благодарность проф. Р. Форнари за плодотворную дискуссию.

ЛИТЕРАТУРА

1. D.Bimberg, M.Grundmann, N.N.Ledentsov. Quantum Dot Heterostructures. New York, Wiley, 1998.
2. P.Bhattacharya, X.H.Su, S.Chakrabarti, et al. Appl. Phys. Lett., 86, 191106 (2005).
3. A.Rogalski. Acta Phys. Pol. A, 116, 389 (2009).
4. V.M.Aroutiounian, S.G.Petrosian, A.Khachatryan, K.Touryan. J. Appl. Phys., 89, 2268 (2001).

5. A.M.Rudin, L.J.Guo, et al. Appl. Phys. Lett., 73, 3429 (1998).
6. O.Marquardt, T.Hickel, J.Neugebauer, K.M.Gambaryan, V.M.Aroutiounian. J. Appl. Phys., 110, 043708 (2011).
7. K.M.Gambaryan. Nanoscale Res. Lett., 5, 587 (2010).
8. V.M.Aroutiounian, K.M.Gambaryan, P.G.Soukiassian. Surf. Sci., 604, 1127 (2010).
9. H.Ishikuro, T.Hiramoto. Appl. Phys. Lett., 71, 3691 (1997).
10. K.M.Gambaryan, V.M.Aroutiounian, V.G.Harutyunyan. Infrared Phys. Techn., 54, 114 (2011).
11. M.Kitamura, M.Nishoka, J.Oshinowo, Y.Arakawa. Appl. Phys. Lett., 66, 3663 (1995).
12. Q.A.Xie, S.B.Samavedam, M.Bulsara, et al. Appl. Phys. Lett., 71, 3567 (1997).
13. K.Kamath, N.Chervela, K.K.Linder, et al. Appl. Phys. Lett., 71, 927 (1997).
14. I.Stranski, L.Krastanow. Math.-Naturwiss., 146, 797 (1938).
15. R.J.Warburton, C.Schulhauser, D.Haft, et al. Phys. Rev. B, 65, 113303 (2002).
16. K.D.Moiseev, M.P.Mikhailova, Ya.A.Parkhomenko, et al. Proc. of SPIE: Quantum dots, particles and nanoclusters-VI 7224 (6), 25-28 January 2009, San Jose, USA.
17. K.M.Gambaryan, V.M.Aroutiounian, T.Boeck, M.Schulze, P.G.Soukiassian. J. Phys. D: Appl. Phys. (FTC), 41, 162004 (2008).
18. W.Ostwald. Analytical Chemie. Leipzig, Germany, 1931.
19. I.M.Lifshitz, V.V.Slezov. J. Exper. Theor. Phys., 35, 479 (1958).
20. C.Wagner. Z. Electrochemie, 65, 581 (1961).
21. J.H.Lee, Zh.M.Wang, E.S.Kim, et al. Nanoscale Res. Lett., 5, 308 (2010).
22. Z.M.Wang, K.Holmes, Y.Mazur, et al. Nanoscale Res. Lett., 1, 57 (2006).
23. V.A.Gevorkyan, V.M.Aroutiounian, K.M.Gambaryan, M.S.Kazaryan, K.J.Touryan, M.W.Wanlass. Thin Solid Films, 451-452, 124 (2004).
24. V.A.Gevorkyan, V.M.Aroutiounian, K.M.Gambaryan, A.H.Arakelyan, I.A.Andreev, L.V.Golubev, Yu.P.Yakovlev. Techn. Phys., 52, 339 (2007).
25. R.Heimbürger, Th.Teubner, N.Dermann, H.-P.Schramm, T.Boeck, R.Fornari. J. of Cryst. Growth, 312, 1632 (2010).
26. A.Kramer, T.Boeck, H.-P.Schramm, R.Fornari. Physica E, 40, 2462 (2008).
27. A.Kramer, M.Albrecht, T.Boeck, et al. Superlattice Microst., 46, 277 (2008).
28. W.Lei, H.H.Tan, C.Jagadish. Appl. Phys. Lett., 99, 193110 (2011).
29. N.C.Bartelt, W.Theis, R.M.Tromp. Phys. Rev. B, 54, 11741 (1996).
30. K.D.Moiseev, Ya.A.Parkhomenko, et al. Tech. Phys. Lett., 33, 295 (2007).
31. J.-H. Dai, J.-H. Lee, S.-C. Lee. IEEE Photonic Technology Letters, 20, 165 (2008).
32. K.M.Gambaryan, V.M.Aroutiounian, V.G.Harutyunyan, O.Marquardt, P.G.Soukiassian. Appl. Phys. Lett., 100, 033104 (2012).

THE OSTWALD RIPENING AT NANOENGINEERING OF InAsSbP SPHERICAL AND ELLIPSOIDAL QUANTUM DOTS ON InAs (100) SURFACE

V.M. AROUTIOUNIAN, K.M. GAMBARYAN, V.G. HARUTYUNYAN,
P.G. SOUKIASSIAN, T. BOECK, J. SCHMIDTBAUER, R. BANSSEN

We present the results of a quasi-ternary InAsSbP spherical and ellipsoidal quantum dots (QDs) growth on InAs (100) surface by liquid phase epitaxy. The QDs coarsening due to coalescence and Ostwald ripening was investigated by atomic force and scanning electron microscopy. Ellipsoidal QDs prolated in [010] and oblated in [001] directions were grown. Elongation ratios for the ellipsoidal QDs are measured. It is shown that elongation of spherical QDs to ellipsoidal is started at QDs diameter of ~50 nm. Shape transformation of the QDs' distribution functions from the Gram-Charlier-like to the Gaussian and then to the Lifshits-Slezov-like distribution was revealed at increasing the nucleation time.