

На правах рукописи



**ЗДОРОВЕЙЩЕВ Антон Владимирович**

**ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ПОКРОВНОГО  
СЛОЯ НА МОРФОЛОГИЮ И ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ  
КВАНТОВЫХ ТОЧЕК InAs/GaAs, ВЫРАЩЕННЫХ ГАЗОФАЗНОЙ  
ЭПИТАКСИЕЙ**

**Специальность 01.04.10 – физика полупроводников**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук**

**Нижний Новгород, 2006 г.**

Работа выполнена на кафедре физики полупроводников и оптоэлектроники Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

**Научный руководитель:** доктор физико-математических наук,  
профессор **Карпович Игорь Алексеевич**

**Официальные оппоненты:** доктор физико-математических наук,  
профессор **Тетельбаум Давид Исакович**

кандидат физико-математических наук  
**Мироненко Леонид Федорович**

**Ведущая организация:** Институт физики микроструктур РАН (г. Н. Новгород)

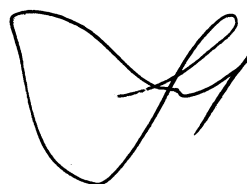
Защита состоится 20 декабря 2006 г. в 14-00 на заседании диссертационного совета Д 212.166.01 при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу: 603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23/3, НИФТИ.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Автореферат разослан 17 ноября 2006 года.

Отзывы на автореферат направлять по адресу: 603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23/3, НИФТИ.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 212.166.01  
доктор физико-математических наук, профессор



А.И. Машин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

В последние годы интенсивно исследуются полупроводниковые структуры с гетеровключениями нанометровых размеров, в которых проявляется размерное квантование электронного газа. Квантово-размерные гетеронаноструктуры (КРС) привлекают к себе внимание благодаря уникальным физическим свойствам и широким возможностям технического применения в оптоэлектронике, в частности для создания светодиодов и лазеров с улучшенными характеристиками. Особенно большой интерес вызывают КРС с квантовыми точками (КТ), в которых электроны обладают полностью дискретным квазиатомным энергетическим спектром. Одной из наиболее интересных и широко изучаемых систем этого типа является КРС с самоорганизованными КТ  $\text{In}(\text{Ga})\text{As}/\text{GaAs}$ , которые образуются при гетероэпитаксиальном выращивании слоя  $\text{In}(\text{Ga})\text{As}$  в матрице  $\text{GaAs}$  из-за большого рассогласования кристаллических решеток гетеропары [1, 2].

Актуальной фундаментальной проблемой физики низкоразмерных систем является изучение связи энергетического спектра и оптоэлектронных свойств квантово-размерных гетеронановключений с их морфологией, химическим составом, дефектностью и другими особенностями их строения. Одним из важных факторов, влияющих на эти характеристики самоорганизованного слоя КТ  $\text{InAs}$  в матрице  $\text{GaAs}$ , является нанесение на него покровного слоя, обычно завершающее основной процесс изготовления КРС. Влияние модификации покровного слоя – изменения его толщины, химического состава и условий нанесения при выращивании, а также последующей физико-химической обработки после выращивания КРС (травления, окисления, пассивации и др.) на морфологию, энергетический спектр и оптоэлектронные свойства самоорганизованных слоев КТ  $\text{InAs}/\text{GaAs}$  еще мало изучено. Изучение этого вопроса представляет не только самостоятельный научный интерес, но важно для совершенствования технологии выращивания КРС и улучшения их оптоэлектронных характеристик.

## **Цель и основные задачи работы**

Данная работа посвящена изучению влияния на морфологию, энергетический спектр и фотоэлектронные свойства КРС с КТ InAs/GaAs физико-химической модификации покровного слоя КРС как в процессе выращивания структуры, так и после его завершения.

Объектом исследования были КРС, выращенные методом газовой эпитаксии из металлорганических соединений (ГФЭ МОС) при атмосферном давлении водорода – газа-носителя паров МОС (метод ГФЭ МОС АДВ). Этот относительно простой и экономичный метод сравнительно редко применяется для выращивания КРС с КТ InAs/GaAs, однако возможности его совершенствования еще не исчерпаны [3]. Исследования были направлены на решение следующих основных задач:

1. Выяснение влияния на морфологию и фотоэлектронные спектры слоя КТ InAs легирования его в процессе роста примесью-сурфактантом Bi, наращивания массива КТ покровным слоем GaAs, газо-химического травления покровного слоя в процессе выращивания  $CCl_4$ .

2. Разработка методики визуализации скрытых под покровным слоем КТ InAs посредством селективного химического травления покровного слоя. Исследование морфологии вскрытых слоев КТ методом атомно-силовой микроскопии (АСМ).

3. Выяснение влияния электрохимической модификации (селективного химического травления и анодного окисления) покровного слоя и самого слоя квантовых точек на морфологию и фотоэлектронные спектры КТ.

## **Научная новизна работы**

1. Выявлены особенности распределения нанокластеров InAs по размерам в легированных и нелегированных Bi слоях квантовых точек, выращенных ГФЭ МОС АДВ, и связь спектров фоточувствительности и фотолюминесценции КРС с этими особенностями.

2. Установлено, что по фотоэлектрическим спектрам структур может быть определен химический состав крупных релаксированных нанокластеров

InGaAs/GaAs в слоях КТ. Показана возможность их газо-химического травливания четыреххлористым углеродом в процессе выращивания покровного слоя.

3. Разработан метод визуализации скрытых под покровным слоем GaAs КТ InAs посредством селективного химического травливания покровного слоя с мониторингом *in situ* процесса по фотоэлектрическим спектрам КРС.

4. Показана возможность изменения энергетического спектра КТ InAs/GaAs путем травления и/или анодного окисления тонкого покровного слоя GaAs, основанная на зависимости этого спектра от поля упругих напряжений в КТ, создаваемого покровным слоем. С помощью этого метода на одних и тех же поверхностных КТ продемонстрирована зависимость энергии основного перехода в КТ от их высоты.

#### **Практическая ценность работы**

1. Результаты работы позволяют улучшить морфологию и оптоэлектронные характеристики однослойных и складированных слоев КТ InAs/GaAs, выращенных ГФЭ МОС АДВ.

2. Визуализация скрытых слоев КТ с фотоэлектрическим мониторингом процесса травления обеспечивает экспрессное исследование их морфологии методами сканирующей зондовой микроскопии.

3. Электрохимическая обработка покровного слоя КРС с КТ InAs/GaAs может быть использована для тонкой регулировки энергетического спектра КТ и выяснения роли упругих напряжений в различных явлениях.

#### **На защиту выносятся следующие основные положения:**

1. В поверхностных слоях самоорганизованных КТ InAs/GaAs, выращенных ГФЭ МОС АДВ, распределение нанокластеров InAs по высоте и латеральному размеру имеет бимодальный характер. Оно состоит из узкого массива нанокластеров малого размера гауссового типа и широкого, но менее плотного массива более крупных нанокластеров с близким к экспоненциальному уменьшению поверхностной концентрации при увеличении размеров. В легированных  $V_i$  структурах гауссов массив

псевдоморфных нанокластеров – КТ отделен от экспоненциального массива почти пустым интервалом размеров. С этим связано ярко выраженное в легированных слоях сужение пиков и появление тонкой структуры на спектрах фотолюминесценции и фоточувствительности от квантовых точек.

2. Наличие массива релаксированных нанокластеров в слое КТ InAs приводит к появлению слабой полосы фоточувствительности с порогом в районе 0.6 – 0.7 эВ, который определяется химическим составом нанокластеров  $In_xGa_{1-x}As$ , и ослаблению фотолюминесценции от КТ. Нанесение тонкого (~20 нм) покровного слоя GaAs на слой КТ InAs тормозит процесс коалесценции, ведущий к образованию релаксированных нанокластеров, и вызывает частичное растворение уже образовавшихся таких нанокластеров. Обработка слоя КТ InAs, покрытого тонким (5 нм) слоем GaAs, в парах  $CCl_4$  при температуре  $580^{\circ}C$  приводит к удалению релаксированных нанокластеров в результате их газо-химического травления. При этой обработке псевдоморфные нанокластеры – КТ сохраняются и оптические свойства структур улучшаются.

3. Селективное травление покровного слоя GaAs позволяет выявлять (визуализировать) массив КТ в результате значительной задержки процесса травления не только на нанокластерах – КТ, но и на смачивающем слое InAs. Измерение *in situ* спектра фотоэдс на барьере КРС/травитель позволяет эффективно осуществлять мониторинг травления, в частности определять момент полного удаления покровного слоя по красному смещению порога фоточувствительности от КТ или по исчезновению полосы фоточувствительности от смачивающего слоя.

4. Селективное травление тонкого одиночного (GaAs) и двойного покровного слоя GaAs/InGaAs приводит к красному смещению энергии основного перехода в КТ InAs/GaAs в интервале от  $\approx 0.9$  до  $\approx 0.7$  эВ в результате частичной релаксации упругих напряжений, создаваемых этим слоем. При селективном травлении самих поверхностных КТ InAs/GaAs происходит голубое смещение энергии основного перехода, обусловленное в основном уменьшением высоты нанокластеров – КТ. Анодное окисление

покровного слоя и выращенного на поверхности слоя КТ действует в основном так же, как селективное травление.

### **Личный вклад автора**

Автором проведены исследования, обработка и анализ данных по морфологии и фотоэлектронной спектроскопии КРС. Исследованные КРС выращены Б.Н. Звонковым. Эксперименты по влиянию технологических факторов на свойства КРС проводились совместно с Б.Н. Звонковым, по влиянию анодного окисления – совместно с С.В. Тиховым. Планирование и анализ результатов экспериментов осуществлялись совместно с научным руководителем.

### **Апробация работы**

Основные результаты диссертационной работы докладывались на: 9 международном симпозиуме «Nanostructures: physics and technology» (г. Санкт-Петербург, 2001 г.); 26 международной конференции по физике полупроводников «ICPS - 26» (Эдинбург, Великобритания, 2002 г.); международных рабочих совещаниях «Зондовая микроскопия» (г. Нижний Новгород, 1999, 2001, 2003 гг.); всероссийских рабочих совещаниях «Нанофотоника» (г. Нижний Новгород, 2001, 2002, 2004 гг.); международной конференции «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы» (г. Владимир, 2005 г.); четвертой и пятой всероссийских молодежных конференциях по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике (г. Санкт-Петербург, 2002, 2003 гг.); международной конференции «Электронные свойства низкоразмерных полупроводниковых структур» (г. Екатеринбург, 2002 г.); восьмой, девятой и десятой молодежной конференции «Нижегородская сессия молодых ученых» (г. Нижний Новгород, 2003, 2004, 2005 гг.);.

### **Публикации**

По материалам диссертации опубликовано 21 печатная работа, из них 7 статей и 14 публикаций в материалах конференций.

## **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, 4 глав и заключения. Общий объем диссертации составляет 123 страницы, включая 70 рисунков. Список цитируемой литературы содержит 75 наименований, список работ автора по теме диссертации 21 наименование.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, обозначены задачи и цели данной работы. Показаны её научная новизна, практическая значимость и сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

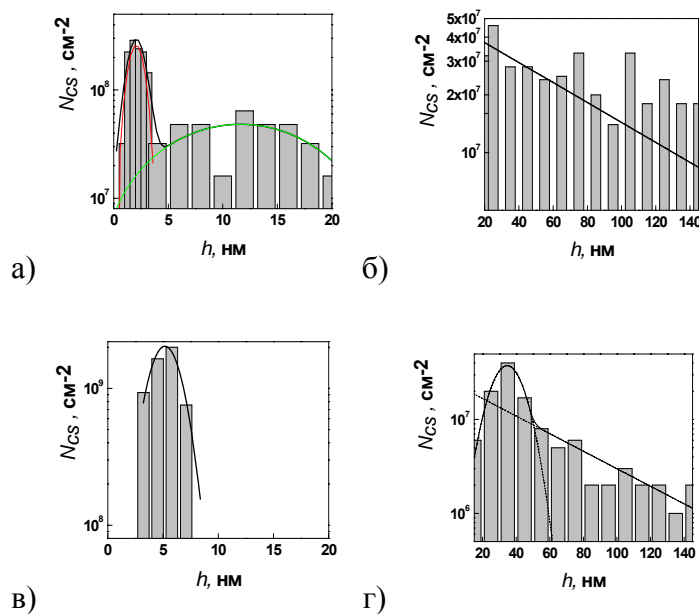
**В первой главе** рассмотрены литературные данные по влиянию технологических факторов (ориентация ростовой поверхности, температура роста, парциальное давления  $\text{AsH}_3$  в газовой смеси и др.) на морфологию и фотоэлектронные свойства массивов КТ InAs/GaAs, выращенных методом ГФЭ МОС. Особое внимание уделено влиянию зарощивания массива КТ тонким покровным слоем GaAs и предварительного зарощивания слоя КТ слоем квантовой ямы (КЯ) на его морфологию и фотоэлектронные свойства.

**Вторая глава** посвящена исследованию морфологии и фотоэлектронных спектров структур с КТ InAs/GaAs, выращенных ГФЭ МОС АДВ, и влияния на эти характеристики КРС некоторых условий роста слоев КТ и нанесения покровного слоя.

В разделе 2.1 кратко описаны методика выращивания и исследования структур. В работе исследовались КРС с одиночным слоем выращенных на поверхности КТ (ПКТ) и покрытым тонким (30 нм) однородным покровным слоем GaAs, а также структуры с комбинированным слоем КЯ/КТ, т.е. с двойным покровным слоем GaAs/ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  ( $x = 0.2$ , ширина КЯ 2 - 12 нм). Морфология поверхности исследовалась на атомно-силовом микроскопе (АСМ). Энергетический спектр изучался методами фотолюминесцентной (ФЛ) и фотоэлектрической спектроскопии (ФПЭ) на барьере полупроводник (КРС)/электролит (2М раствор KCl) [4].



В разделе 2.2 приведены результаты исследования морфологии нелегированных и легированных  $\text{Bi}$  слоях ПКТ. Установлено, что легированные  $\text{Bi}$  слои ПКТ, в отличие от нелегированных, имеют более высокую однородность по высоте  $h$  и латеральному размеру  $D$  (рис. 1), а также более высокую поверхностную концентрацию нанокластеров – КТ ( $N_s \approx 2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ ). Распределение нанокластеров по размерам в легированных структурах имеет более ярко выраженный, чем в нелегированных структурах, бимодальный



характер. В легированных КРС квантовым точкам соответствует гауссов массив нанокластеров с параметрами:  $h_c \approx 5$  нм,  $D_c \approx 40$  нм, дисперсия по размерам  $\sigma_h \approx 1.4$  нм и  $\sigma_D \approx 6$  нм. Он отделен от другого массива более крупных нанокластеров, в котором их поверхностная концентрация уменьшается с увеличением размеров по экспоненциальному закону, пустым интервалом размеров.

Рис. 1. Гистограммы распределения поверхностной концентрации нанокластеров по высоте в нелегированных (а, б) и легированных  $\text{Bi}$  (в, г) слоях  $\text{InAs}$ . Для большей наглядности гистограммы разделены на две части – для малых и больших размеров.

Поверхностная концентрация крупных нанокластеров в легированных структурах примерно в 2 - 3 раза меньше, чем в нелегированных. Результаты исследования морфологии слоев ПКТ хорошо согласуются с данными фотоэлектрической и фотолюминесцентной спектроскопии. Сужение пиков на спектрах ФЛ и ФПЭ от легированных слоев КТ и появление на них тонкой структуры свидетельствуют о значительном повышении однородности псевдоморфных нанокластеров – КТ. В нелегированных и легированных структурах энергия основного перехода для встроенных в матрицу  $\text{GaAs}$  КТ определяется нанокластерами примерно одинакового размера ( $h \approx 5$  нм), но

принадлежащих разным массивам: в легированных – гауссовому, а в нелегированных – экспоненциальному.

В разделе 2.3 приведены результаты исследования влияния на морфологию массива КТ выращивания его покровным слоем GaAs. Было обнаружено, что механизмы этого влияния различны для мелких псевдоморфных нанокластеров и крупных релаксированных нанокластеров: в то время как первые сохраняются при нанесении покровного слоя, вторые проявляют явную склонность к растворению в покровном слое. Этот эффект можно объяснить тем, что при осаждении покровного слоя GaAs на поверхность крупного релаксированного нанокластера InAs достаточно тонкий покровный слой сам будет находиться в псевдоморфном состоянии радиального растяжения и образовывать энергетическую потенциальную яму для примесей и дефектов, понижающих его упругую энергию. Наличие потенциальной ямы в тонком покровном слое, а также дислокаций в нанокластерах, по которым может происходить ускоренная диффузия, будут активировать процессы перемешивания In и Ga, что может приводить к растворению релаксированных нанокластеров. Мелкие псевдоморфные нанокластеры, не содержащие дислокаций и дефектов, более устойчивы по отношению к процессам перемешивания, поскольку эти процессы будут определяться обычной объемной диффузией, скорость которой мала при температуре нанесения покровного слоя.

В разделе 2.4 приведены результаты исследования влияния обработки четыреххлористым углеродом слоя КТ в процессе его выращивания на морфологию поверхности и фотоэлектронные спектры гетероструктур с КТ (ГКТ). С помощью такой обработки установлена возможность удаления крупных релаксированных нанокластеров при сохранении псевдоморфных нанокластеров – КТ. Крупные релаксированные нанокластеры проявляются на спектре ФПЭ в виде слабой наиболее длинноволновой полосы fotocувствительности с порогом от 0.6 до 0.7 эВ. Положение порога этой полосы определяется только химическим составом твердого раствора  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  в крупных нанокластерах и соответствует  $x \approx 0.68 - 0.78$ . Удаление крупных

релаксированных нанокластеров увеличивает интенсивность фотолюминесценции от КТ более чем на порядок.

**Третья глава** посвящена разработке новой методики визуализации скрытого массива КТ, основанной на удалении покровного слоя при помощи селективного химического травления с целью дальнейшего исследования морфологии вскрытого слоя КТ методом АСМ.

В разделе 3.1 исследована эволюция морфологии поверхности ГКТ по мере селективного травливания покровного слоя. На начальном этапе разработки метода визуализации в качестве селективного травителя использовался раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  в этиленгликоле (1:1:30), обладавший скоростью травления  $\text{GaAs} \approx 60$  и  $\text{InAs} \approx 10$  нм/мин. Позже он был заменен более стабильным ферроцианидным травителем – раствором (0.8М  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  + 0.3М  $\text{KOH}$ ): $\text{H}_2\text{O}$  1:5 в смеси с глицерином в соотношении 1:2. Он обладал скоростью травления  $\text{GaAs} \sim 5$  и  $\text{InAs} \sim 0.1$  нм/мин. С обоими травителями эволюция морфологии поверхности травления происходила одинаково.

Селективное травление исходной относительно ровной поверхности покровного слоя  $\text{GaAs}$  (высота неровностей  $\sim 1$  нм, рис. 2 а) происходит неравномерно и создает холмистую поверхность с высотой неровностей до 10 нм и латеральным размером 40-50 нм (рис. 2 б). При достижении поверхностью травления смачивающего слоя  $\text{InAs}$  из-за остановки травления на нем поверхность травления выравнивается. На ней остается относительно небольшое количество довольно однородных по размерам холмов, являющихся нанокластерами – КТ, отделенных друг от друга сравнительно ровными участками поверхности (рис. 2 в). Это изображение сохраняется практически неизменным в течение примерно 2 минут травления. Такой же вид имеет АСМ изображение массива КТ, выращенного без покровного слоя (рис. 2 г).

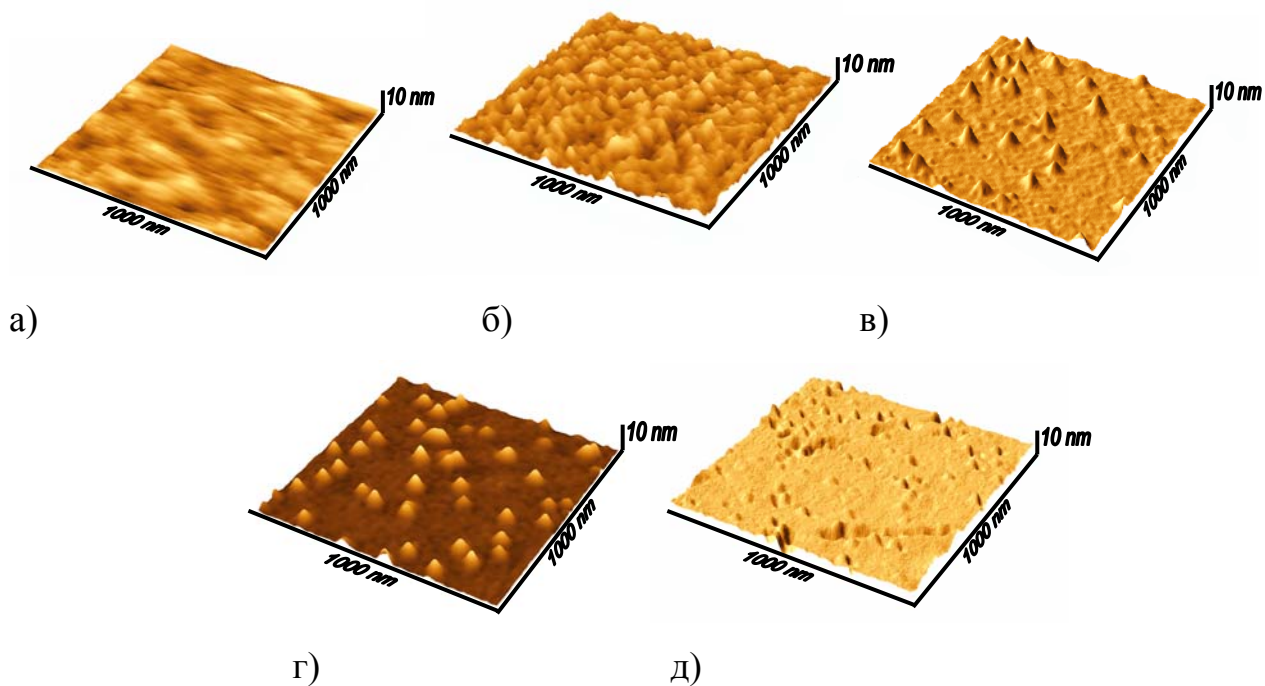


Рис. 2. Влияние длительности селективного травления ГКТ InAs/GaAs с покровным слоем толщиной 25 нм на морфологию поверхности травления, Время травления мин, мин.: а) 0 (исходный), б) 15 (начальный этап травления), в) 35 (этап выявления КТ), г) АСМ изображение поверхности ГКТ, выращенной без покровного слоя GaAs, д) 45 (этап протравливания смачивающего слоя). Травление в ферроцианидном травителе.

Если травление продолжать дальше, то происходит протравливание смачивающего слоя (рис. 2 д) и начинается травление буферного слоя GaAs. Таким образом, при селективном стравливании покровного слоя ГКТ имеется довольно четко обозначенный и достаточно продолжительный период травления, на котором выявляется и некоторое время сохраняется массив КТ, что позволяет исследовать морфологию КТ, встроенных в матрицу GaAs. В заключение раздела 3.1 приведены результаты исследования морфологии выявленного массива скрытых КТ.

В методе ступенчатого селективного стравливания покровного слоя момент его полного удаления определялся по эволюции АСМ изображения поверхности травления (рис. 2). Этот довольно трудоемкий процесс мониторинга выявления скрытых слоев КТ усложняет применение метода. В связи с тем, что при уменьшении толщины покровного слоя происходит красное смещение энергии основного перехода в КТ  $E_0(QD)$ , связанное с релаксацией упругих напряжений в КТ [5], мы использовали этот эффект для

разработки мониторинга *in situ* процесса селективного травления методами ФЛ и ФПЭ спектроскопии. Разработке этого метода посвящен раздел 3.2.

Спектры ФЛ и ФПЭ измерялись *in situ* в процессе травления в электролитической ячейке для измерения спектров ФПЭ, которая заполнялась селективным травителем. При исследовании эволюции спектров ФЛ в процессе травления, как и ожидалось, наблюдалось красное смещение пика ФЛ от КТ и его гашение. Однако, как показали АСМ исследования, смещение и полное гашение спектра ФЛ происходит еще до полного выявления КТ. Измерения спектров ФПЭ в процессе травления неожиданно показали, что, в отличие от спектров ФЛ, не наблюдается красного смещения даже при полном стравливании покровного слоя. Как выяснилось, это было связано с краевым эффектом при измерении ФПЭ в режиме разомкнутой цепи.

Краевой эффект удалось устранить изготовлением меза-структуры: со всей поверхности ГКТ, кроме участка внутри электролитической ячейки, был стравлен поверхностный слой вместе со слоем КТ на глубину около 0.1 мкм в

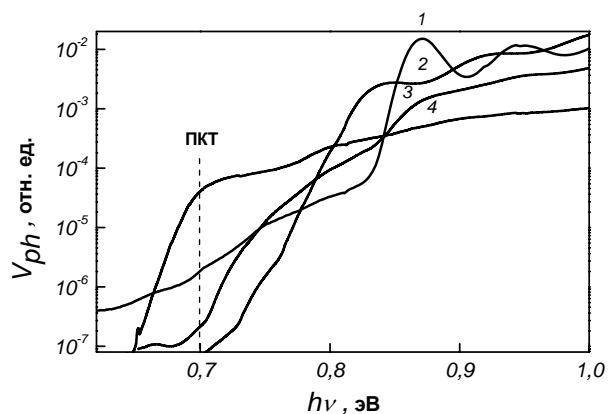


Рис. 3. Эволюция спектра ФПЭ от КТ, измеренного *in situ* во время селективного травления покровного слоя. Время травления, мин.: 1- 0, 2- 12, 3- 35, 4- 35 (спектр получен в нейтральном электролите).

неселективном полирующем травителе. При селективном травлении мезаструктуры в ячейке наблюдалось ожидаемое красное смещение спектра ФПЭ (рис. 3, кривые 1 - 3), связанное с релаксацией упругих напряжений в КТ при уменьшении толщины покровного слоя. Кроме смещения происходило уширение пика и уменьшение значения фоточувствительности (кривая 3). После 35 мин. травления порог фоточувствительности сместился к 0.7 эВ в связи с появлением поверхностных КТ. При замене на этой стадии травления селективного травителя нейтральным электролитом получена кривая 4, совпадающая со спектром ФПЭ обычных

неселективном полирующем травителе. При селективном травлении мезаструктуры в ячейке наблюдалось ожидаемое красное смещение спектра ФПЭ (рис. 3, кривые 1 - 3), связанное с релаксацией упругих напряжений в КТ при уменьшении толщины покровного слоя. Кроме смещения происходило уширение пика и уменьшение значения фоточувствительности (кривая 3). После 35 мин. травления порог фоточувствительности сместился к 0.7 эВ в связи с появлением поверхностных КТ. При замене на этой стадии травления селективного травителя нейтральным электролитом получена кривая 4, совпадающая со спектром ФПЭ обычных

ПКТ. Также следует отметить, что на спектрах выявленных КТ отсутствует полоса fotocувствительности около  $\approx 1.3$  эВ, соответствующая смачивающему слою (на рисунке эта область спектра не показана).

Таким образом, спектроскопия ФПЭ позволяет осуществлять мониторинг процесса травления и определить оптимальное время травления для выявления слоя скрытых КТ. Ему соответствует появление на спектре ФПЭ полосы fotocувствительности от поверхностных КТ с порогом около 0.7 эВ. Другим признаком удаления покровного слоя может служить также исчезновение обычно хорошо выраженной полосы fotocувствительности от смачивающего слоя около  $\approx 1.3$  эВ.

**В четвертой главе** методами ФПЭ и ФЛ спектроскопии изучается возможность управления спектром КТ путем электрохимической модификации

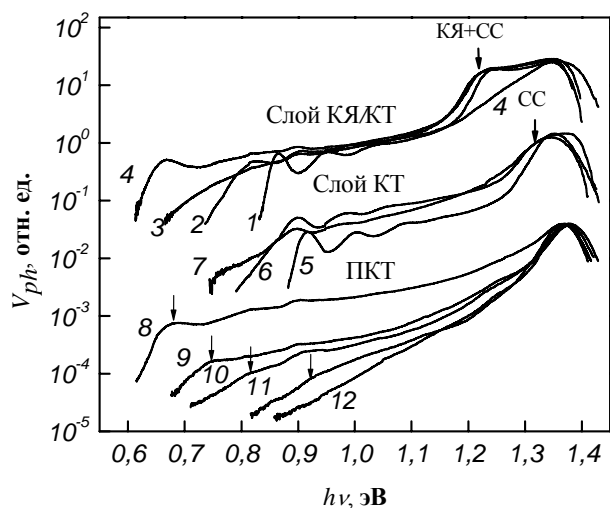


Рис. 4. Эволюция спектров ФПЭ (300 К) при селективном травлении поверхности ГКТ с комбинированным слоем КЯ/КТ (кривые 1-4), одиночным слоем КТ (кривые 5-7) и поверхностными КТ (кривые 8-12). Время травления, с: 1, 5, 8 – 0; 2, 6 – 240; 3, 7 – 360; 4 – 480; 9 – 30; 10 – 60; 11 – 270; 12 – 540.

полном стравливании покровного слоя GaAs  $E_0(QD)$  достигает минимального значения (кривые 4,7). Если процесс травления продолжать дальше, то  $E_0(QD)$  начинает увеличиваться из-за травления самих КТ. Для структуры с комбинированным слоем КЯ/КТ минимальное значение  $E_0(QD)$  близко к

(селективного химического травления и анодного окисления) как покровного слоя, так и самих КТ, выращенных на поверхности структуры.

Как видно из рис. 4, релаксация упругих напряжений в комбинированном КЯ/КТ и одиночном слое КТ в результате уменьшения эффективной толщины покровного слоя GaAs при ступенчатом травлении приводит к красному смещению спектра КТ, т.е. к уменьшению  $E_0(QD)$ . При

исходному значению для ПКТ (кривые 4, 8). Однако для структуры с одиночным слоем КТ такое низкое значение обычно не достигается (кривая 7). Это связано с подтравливанием не защищенных слоем КЯ вершин нанокластеров – КТ.

Эволюция спектров ФПЭ после достижения минимального значения  $E_0(QD)$  исследована путем травления структуры с ПКТ. При ступенчатом травлении ПКТ их латеральный размер мало изменялся, а высота уменьшалась, что, как и следовало ожидать, приводило к голубому смещению спектров ФПЭ (рис. 4, кривые 9 – 12). Смещение спектров сопровождалось уменьшением фоточувствительности в области поглощения ПКТ. Поскольку на начальных этапах травления не наблюдалось существенного уменьшения поверхностной

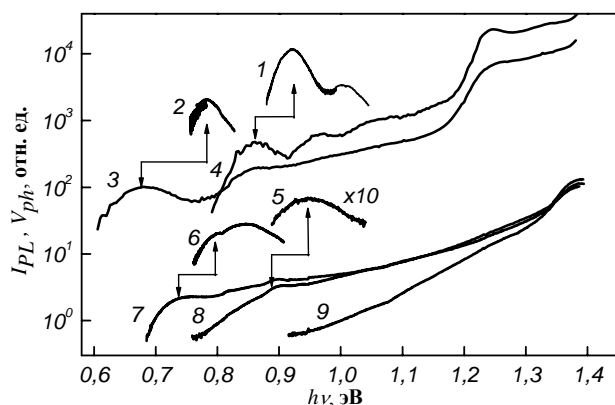


Рис.5. Влияние анодного окисления поверхности ГКТ на спектры ФЛ при 77 К и ФПЭ при 300 К. 1 – 4 - структура с комбинированным слоем КЯ/КТ (покровный слой GaAs 7 нм): 1, 4 – спектры ФЛ и ФПЭ соответственно до окисления, 2, 4 – то же после анодирования при напряжении 2 В; 5 – 9 – структура с ПКТ: 6, 7 – спектры ФЛ и ФПЭ соответственно до окисления, 5, 8 – то же после анодирования при напряжении 0.5 В, 9 – спектр ФПЭ после анодирования при напряжении 1 В.

плотности КТ, уменьшение фоточувствительности, очевидно, связано с увеличением скорости рекомбинации на травленной поверхности КТ. При полном стравливании ПКТ и КТ, встроенных в полупроводниковую матрицу, фоточувствительность всех структур в области  $h\nu < 1.4$  эВ определяется поверхностными состояниями и принимает вид кривой 12. Стрелки на кривых 8 – 11 показывают значения  $E_0(QD)$ , определенные из спектров ФЛ при 77 К с учетом температурного смещения. Они хорошо согласуются с данными фотоэлектрической спектроскопии. По данным спектроскопии ФЛ и ФПЭ построена зависимость энергии основного перехода в ПКТ от их высоты, представляющая теоретический интерес.

плотности КТ, уменьшение фоточувствительности, очевидно, связано с увеличением скорости рекомбинации на травленной поверхности КТ. При полном стравливании ПКТ и КТ, встроенных в полупроводниковую матрицу, фоточувствительность всех структур в области  $h\nu < 1.4$  эВ определяется поверхностными состояниями и принимает вид кривой 12. Стрелки на кривых 8 – 11 показывают значения  $E_0(QD)$ , определенные из спектров ФЛ при

На рис. 5 показано влияние анодного окисления на спектры ФПЭ и ФЛ ГКТ с двойным покровным слоем при толщине слоя GaAs 7 нм. Как видно из рисунка, при анодном окислении тонкого покровного слоя наблюдается такой же эффект красного смещения  $E_0(QD)$ , как и при селективном травлении.

После анодирования при напряжении 2 В толщина покровного слоя уменьшилась согласно расчета с 7 до  $\approx 4$  нм, и при этом произошло красное смещение спектров ФЛ и ФПЭ более чем на 150 мэВ (кривые 2, 3). Это смещение обусловлено тем, что тонкий аморфный слой окисла не создает дополнительных упругих напряжений в КТ. Это было подтверждено тем фактом, что его стравливание не меняет значение  $E_0(QD)$ . Поэтому окисление, как и травление, уменьшает толщину создающего напряжения в КТ эпитаксиального покровного слоя GaAs. Анодное окисление слоя ПКТ (кривые 5 – 9) также, аналогично травлению, приводит к голубому смещению  $E_0(QD)$ .

**В заключении** сформулированы основные результаты диссертации:

1. Методом АСМ проведен статистический анализ распределения нанокластеров по высоте и латеральному размеру в нелегированных и легированных  $\text{Bi}$  слоях квантовых точек InAs на поверхности GaAs. Установлено, что в нелегированных структурах имеется массив сравнительно однородных нанокластеров с гауссовым распределением поверхностной концентрации по размерам со средней высотой  $\approx 2$  нм, латеральным размером  $\approx 40$  нм и поверхностной концентрацией  $\approx 5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ . К нему вплотную примыкает менее плотный ( $\approx 5 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$ ) массив нанокластеров с очень широким распределением по высоте и латеральному размеру, в котором поверхностная концентрация нанокластеров уменьшается с увеличением их размеров  $x=h, D$  по экспоненциальному закону вида  $N_{cs} = A \exp(-x/x_0)$  с  $h_0 \sim 85$  нм и  $D_0 \sim 75$  нм. Предполагается, что этот массив возникает в результате коалесценции нанокластеров.

2. Показано, что в легированных  $\text{Bi}$  структурах распределение нанокластеров по размерам носит более ярко выраженный бимодальный характер. Относительно более узкий по высоте гауссов массив нанокластеров с



высотой  $\approx 5$  нм и латеральным размером  $\approx 40$  нм имеет на порядок более высокую поверхностную концентрацию  $\approx 5 \cdot 10^9$  см<sup>-2</sup>, чем в нелегированных структурах. Он отделен от менее плотного, чем в нелегированных структурах, массива нанокластеров с экспоненциальным распределением почти пустым интервалом размеров (7-20 нм по высоте).

3. Результаты исследования морфологии слоев КТ хорошо согласуются с данными фотоэлектрической и фотOLUMИнесцентной спектроскопии, свидетельствующими о значительном повышении однородности псевдоморфных нанокластеров – КТ в легированных  $\text{Bi}$  структурах (сужение пиков на спектрах фотOLUMИнесценции и фоточувствительности от квантовых точек и появление на них тонкой структуры). Показано, что в нелегированных и легированных структурах энергии основного перехода для встроенных в матрицу КТ определяются квантовыми точками примерно одинакового размера (высота  $\approx 5$  нм), но принадлежащих разным массивам: в легированных – гауссовому, а в нелегированных – экспоненциальному.

4. Обнаружено, что нанесение при температуре  $530^\circ\text{C}$  тонкого покровного слоя GaAs на слой квантовых точек InAs не только тормозит процесс коалесценции, ведущий к образованию крупных релаксированных нанокластеров, но и вызывает полное или частичное растворение уже образовавшихся таких нанокластеров. При этом псевдоморфные нанокластеры – КТ не только сохраняются под покровным слоем, но их концентрация обычно больше концентрации КТ, не закрытых покровным слоем. Предложена модель, объясняющая растворение, в которой существенная роль отводится стимулированию интердиффузии In и Ga дислокациями и образованием упруго-растянутого слоя GaAs на границе с InAs.

5. Показано, что в методе ГФЭ МОС обработка слоя КТ InAs, покрытого тонким (5 нм) слоем GaAs, в парах  $\text{CCl}_4$  при температуре  $560^\circ\text{C}$  приводит к удалению крупных, релаксированных нанокластеров в результате их газохимического травления, что приводит к образованию на их месте кратеров. При этой обработке псевдоморфные нанокластеры – КТ сохраняются. Обработка

улучшает оптические свойства ГКТ с тонким покровным слоем, в частности повышает выход фотолюминесценции.

6. Наличие крупных релаксированных нанокластеров в слое КТ приводит к появлению слабой полосы фоточувствительности с порогом в районе 0.6 – 0.7 эВ, который определяется химическим составом нанокластеров  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  и соответствует составам  $x \approx 0.68 - 0.78$ , и ослаблению фотолюминесценции от КТ в результате появления канала безизлучательной рекомбинации и снижения концентрации КТ.

7. Разработан метод визуализации скрытого под покровным слоем GaAs слоя КТ InAs для исследования его морфологии методом АСМ посредством селективного химического травления покровного слоя.

8. Выявлены особенности эволюции морфологии поверхности травления ГКТ в процессе селективного травления покровного слоя. Показано, что первоначально неровная поверхность травления ГКТ при полном стравливании покровного слоя выравнивается на смачивающем слое InAs и на ней остаются только нанокластеры – КТ.

9. Установлено, что значения энергии основного перехода у вскрытых селективным травлением и изначально выращенных на поверхности КТ близки ( $\approx 0.7$  эВ).

10. Показана возможность мониторинга процесса селективного травления, в частности определения момента полного удаления покровного слоя непосредственно в процессе селективного травления (*in situ*) методом спектроскопии фотоэдс в системе полупроводник/электролит, с использованием травителя в качестве электролита. Он соответствует появлению на спектре полосы фоточувствительности от поверхностных КТ вблизи  $\approx 0.7$  эВ. Другим признаком удаления покровного слоя может служить также исчезновение обычно хорошо выраженной полосы фоточувствительности от смачивающего слоя около  $\approx 1.3$  эВ.

11. Показано, что уменьшение эффективной толщины тонкого двойного покровного слоя GaAs/InGaAs при его селективном травлении приводит к

уменьшению энергии основного перехода в КТ InAs/GaAs в интервале от  $\approx 0.9$  до  $\approx 0.7$  эВ в результате частичной релаксации упругих напряжений. В случае однородного покровного слоя GaAs обычно наблюдается меньшее смещение спектра из-за частичного подтравливания вершин нанокластеров – КТ, что надо учитывать при АСМ исследовании скрытых под однородным покровным слоем КТ.

12. При селективном травлении слоя ПКТ InAs/GaAs происходит голубое смещение энергии основного перехода, обусловленное в основном уменьшением высоты нанокластеров – КТ. Путем модификации одних и тех же КТ продемонстрирована связь энергетического спектра нанокластеров – КТ с их морфологией.

13. Установлено, что анодное окисление покровного слоя и ПКТ действует в основном так же, как селективное травление. Оно приводит к уменьшению эффективной толщины покровного слоя GaAs и высоты ПКТ и, соответственно, к красному и голубому смещению энергии основного перехода в КТ.

14. Электрохимическая модификация тонкого покровного слоя ГКТ и самих поверхностных КТ является эффективным средством изменения энергетического спектра КТ в довольно широком диапазоне и может быть использована для изучения зависимости электронных характеристик КТ от упругих напряжений, высоты ограничивающего барьера, размеров КТ и тонкой регулировки спектра после выращивания структуры. Практический интерес представляет тот факт, что диапазон изменения энергии основного перехода в КТ при модификации перекрывает оба окна прозрачности оптического волокна.

#### Список цитированной литературы

- [1] Физика низкоразмерных систем / А.Я. Шик, Л.Г. Бакуева, С.Ф. Мусихин, С.А. Рыков. – Санкт-Петербург: Наука, 2001. – 156 с.
- [2] Grundmann, M. Nano-Optoelectronics. Concepts, Physics and Devices / M. Grundmann. – Berlin: Springer, 2002. – 442 p.
- [3] Surfactant effect of bismuth in MOVPE growth of the InAs quantum dots on GaAs / B.N.Zvonkov, I.A.Karpovich, N.V.Baidus et al. // Nanotechnology – 2000. – V. 11 – P. 221.

- [4] Фотоэлектрическая спектроскопия гетероструктур с квантовыми точками InAs/GaAs в системе полупроводник электролит / И.А. Карпович, Б.Н. Звонков, А.П. Горшков и др. // ФТП – 2001. – Т. 35 – С. 564.
- [5] Левичев, С.Б. Фотоэлектронные свойства гетеронаноструктур GaAs/In(Ga)As с комбинированными слоями квантовых ям и саморганизованных квантовых точек, выращенных газовой фазой моc-гидридной эпитаксией : Дис. канд. ф.-м. наук: 01.04.10 / С.Б. Левичев. – Н. Новгород, 2004. – 120 с.

#### **Основные публикации по теме диссертации**

- A1.** Исследование процесса зарождения нанокластеров InAs/GaAs / Н.В.Байдусь, Б.Н.Звонков, Д.О.Филатов, Ю.Ю.Гущина, И.А.Карпович, А.В.Здоровейцев // Зондовая микроскопия-99: Материалы совещания, Н.Новгород, 10-13 марта 1999 г. – Н.Новгород: ИФМ РАН, 1999. – С. 164-169.
- A2.** Исследование процесса зарождения нанокластеров InAs/GaAs / Н.В.Байдусь, Б.Н.Звонков, Д.О.Филатов, Ю.Ю.Гущина, И.А.Карпович, А.В.Здоровейцев // Поверхность – 2000. – №7 – С. 75-75.
- A3.** Investigation of the buried InAs/GaAs quantum dots by SPM combined with selective chemical etching / I.A. Karpovich, S.B. Levichev, A.V. Zdoroveishev, N.V. Baidus, B.N. Zvonkov, V.A. Perevoshikov, D.O. Filatov // Scanning Probe Microscopy: Proceedings, N.Novgorod, Febr. 26 – March 1 2001. – N.Novgorod: IPM RAS, 2001. – P. 14-16.
- A4.** Investigation of the Buried InAs/GaAs Quantum Dots by Atom Force Microscopy Combined with Selective Chemical Etching / I.A. Karpovich, N.V. Baidus, B.N. Zvonkov, D.O. Filatov, S.B. Levichev, A.V. Zdoroveishev, V.A. Perevoshikov // Phys. Low-Dim. Struct. – 2001. – V. 3/4 – P. 341-348.
- A5.** Morphology and photoelectronic properties of the InAs/GaAs surface quantum dots grown by Vapor Phase Epitaxy / I.A. Karpovich, N.V. Baidus, B.N. Zvonkov, S V Morozov D.O. Filatov, A.V. Zdoroveishev // 9th Int. Symp. Nanostructures Physycs and Technology: Proceedings, St. Peterburg, Russia, June 18-22 2001. – St. Peterburg: Ioffe Institute, 2001. – P. 51-54.
- A6.** Morphology and photoelectronic propertiees of the InAs/GaAs surface quantum dots grown by Metal Organic Vapor Phase Epitaxy / I.A. Karpovich, N.V. Baidus, B.N. Zvonkov, S.V. Morozov, D.O. Filatov, A.V. Zdoroveishev // Nanotechnology – 2001. – V. 12 – P. 425-429.
- A7.** Фотоэлектронные свойства поверхностных слоев квантовых точек InAs/GaAs, полученных газовой фазой эпитаксией / И.А. Карпович, Н.В. Байдусь, Б.Н. Звонков, С.В. Морозов, Д.О. Филатов, С.В. Левичев, А.В. Здоровейцев // Нанофотоника: Материалы совещания, Н. Новгород, 26-29 марта 2001 г. – Н. Новгород: ИФМ РАН, 2001. – С. 89-92.
- A8.** Investigation of the buried InAs/GaAs Quantum Dots by Atomic Force Microscopy combined with selective chemical etching / I.A.Karpovich, N.V.Baidus, B.N.Zvonkov, D.O.Filatov, S.B.Levichev, A.V.Zdoroveishev. V.A.Perevoshikov // Proceedings of the NATO Project SfP-973799 Semiconductors, 1st Workshop, April 2001, N.Novgorod. – N. Novgorod: TALAM-Press, 2001. – P. 118-123.
- A9.** Morphology, optical and photoelectrical properties of the InAs/GaAs quantum dots grown by Metal Organic Vapor Phase Epitaxy / I.A. Karpovich, N.V. Baius, B.N. Zvonkov, S.V. Morozov, S.B. Levichev, D.O. Filatov, A.V. Zdoroveishev, A.P. Gorshkov // 26th International Conference on the Physics of Semiconductors: Abstracts of the ICPS 26, Edinburgh, Scotland, UK, 29 July –2 August 2002. – Edinburgh: Institute of Physics, 2002. – P. 321.
- A10.** Самоорганизованный рост многослойных массивов квантовых точек GaAs/InAs методом МОС-гидридной эпитаксии / Н.В. Байдусь, Б.Н. Звонков, А.В. Здоровейцев, П.Б. Мокеева, Д.О.Филатов // Электронные свойства низкоразмерных

- полупроводниковых структур: Материалы международной конференции, Екатеринбург, 18-22 февраля 2002. – Екатеринбург: Уральский ГУ, 2002. – С. P10 1-4.
- A11.** Особенности формирования квантовых точек InAs в матрице GaAs в присутствии  $\text{CCl}_4$  / Н.В.Байдусь, А.А. Бирюков, Б.Н.Звонков, А.В. Здравейщев, Е.А. Ускова.. // Нанопотоника: Материалы совещания, 11-14 марта 2002 г., Н.Новгород. – Н. Новгород: ИФМ РАН, 2002. – С. 211-214.
- A12.** Electroluminescence of p-n InAs/GaAs quantum dots heterostructures grown by MOVPE / N.V. Baidus, A.A. Birukov, B.N. Zvonkov, A.V. Zdoroveishev, S.M. Nekorkin, P.B. Mokeeva, E.A. Uskova // Proceedings of the NATO Project SfP-973799 Semiconductors, 2st Workshop, April 2002, N.Novgorod. – N. Novgorod: TALAM-Press, 2002. – P. 93-99.
- A13.** Morphology, optical and photoelectric properties of the InAs/GaAs surface and buried quantum dots grown by Metal Organic Vapor Phase Epitaxy / I.A. Karpovich, N.V. Baidus, B.N. Zvonkov, S.V. Morozov, S.B. Levichev, D.O. Filatov, A.V. Zdoroveishev, A.P. Gorshkov // Proceedings of the 26<sup>th</sup> International Conference on the Physics of Semiconductors, Edinburgh, 29 July-2 August 2002, Institute of Physics Conferences Series Number 171 – Edited by: A.R. Long and J.H. Davies, Institute of Physics Publishing, Bristol (UK) and Philadelphia (USA), 2003 – P. H251 1-8.
- A14.** Использование  $\text{CCl}_4$  при формировании квантовых точек InAs/GaAs / А.А. Бирюков, А.В. Здравейщев, И.А. Карпович, Б.Н. Звонков // IV Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников: Материалы конференции, Санкт-Петербург, 3-6 декабря 2002. – Санкт-Петербург, СПбГПУ, 2002. – С. 53.
- A15.** AFM investigation of the buried InAs/GaAs quantum dots with in situ monitoring of etching process by photoelectric and photoluminescence spectroscopy / I.A.Karpovich, A.V.Zdoroveishev, A.P.Gorshkov, D.O.Filatov, R.N.Skvortsov // Scanning Probe Microscopy: Proceedings, N.Novgorod, Russia, March 2-5 2003. – N.Novgorod: IPM RAS, 2003. – P. 98-100.
- A16.** AFM investigation of the buried InAs/GaAs quantum dots with in situ monitoring of etching process by photoelectric and photoluminescence spectroscopy / I.A.Karpovich, A.V.Zdoroveishev, A.P.Gorshkov, D.O.Filatov, R.N.Skvortsov // Phys. Low-Dim. Struct. – 2003. – V. 3/4. – P. 191-196.
- A17.** Влияние модификации поверхностных квантовых точек InAs/GaAs травлением на их морфологию и энергетический спектр / А.В. Здравейщев, О.Е. Хапугин, П.Б. Демина, И.А. Карпович // V Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников: Материалы конференции, Санкт-Петербург, 1-5 декабря 2003. – Санкт-Петербург, СПбГПУ, 2003. – С. 56.
- A18.** Влияние электрохимической модификации тонкого покровного слоя Ga(In)As на энергетический спектр квантовых точек InAs/GaAs / И.А. Карпович, А.В. Здравейщев, С.В. Тихов, П.Б. Демина, О.Е. Хапугин // Нанопотоника: Материалы совещания, Н.Новгород, 2-6 мая 2004. – Н.Новгород: ИФМ РАН, 2004. – С. 209-211.
- A19.** Здравейщев, А.В. Влияние легирования слоев квантовых точек InAs/GaAs висмутом на их морфологию и фотоэлектронные спектры / А.В. Здравейщев, И.А. Карпович, Б.Н. Звонков // Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы 2005: Труды конференции, Владимир, 20-26 июня 2005г. – Ульяновск: Ульяновский ГУ, 2005. – С. 171.
- A20.** Влияние электрохимической модификации тонкого покровного слоя Ga(In)As на энергетический спектр квантовых точек InAs/GaAs / И.А. Карпович, А.В. Здравейщев, С.В. Тихов, П.Б. Демина, О.Е. Хапугин // ФТП – 2005. – Т. 39. – С. 45-48.
- A21.** Особенности фотолюминесценции структур InAs/GaAs с квантовыми точками при различной мощности накачки / В.А. Кульбачинский, В.А. Рогозин, Р.А. Лунин, А.А. Белов, А.Л. Карузский, А.В. Перестронин, А. В. Здравейщев // ФТП – 2005. – Т. 39. – С. 1354-1358.



Подписано в печать 2006 г. Формат 60×84 1/16.  
Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура «Таймс».  
Усл. п. л. 1. Заказ № . Тираж 100 экз.

Отпечатано с готового оригинал-макета  
В типографии Нижегородского госуниверситета им. Н.И. Лобачевского.  
Лиц. ПД №18-0099 от 4.05.01  
603000, г. Н. Новгород, ул. Б. Покровская, 37

